

Леонова А. М. (1), Леонова Н. М. (1),
Трофимов А. А. (1,2), Зайков Ю. П. (1,2)

(1) Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург,
620002 Россия

(2) Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академи-
ческая, 20, Екатеринбург, 620137, Россия

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

В настоящее время разработка фотоэлектрических элементов вызывает особый интерес из-за возможности модифицировать энергию фотона в электрическую, а также из-за экологичности, модульности и надежности. Кремний – как материал для изготовления солнечных элементов – с момента своего появления привлекает внимание, так как он обладает высокой эффективностью преобразования солнечной энергии, стабильностью и безопасностью.[1]. На текущий момент известны множество способов получения кремниевых материалов, используемых в фотоэлектрической промышленности: карбо и магнетермическое восстановление, химическое осаждение из паровой фазы, вытягивание из расплава, кристаллизация тонких пленок аморфного кремния с помощью отжига или электронно-лучевого плавления. В таких методах необходимо использование сложного оборудования и больших энергозатрат, что приводит к низкой производительности и высокой стоимости [2,3]. Электроосаждение в расплавленных солях – это один из альтернативных методов получения кремниевых материалов, из-за низкой стоимости и простоты эксплуатации.

В работе исследуются фотоэлектрохимические свойства кремния, полученные или модифицированные в расплавленных солях. Для электроосаждения кремниевых материалов использовали потенциостат PGSTAT Autolab 302 с программным обеспечением Nova 1.12 (Metrohm, Нидерланды).

Для модифицирования, а также получения кремния методом электролиза использовали трехэлектродную схему, все опыты проводились в кварцевой ячейке в атмосфере инертного газа. Текстурирование кремния осуществляли в расплаве $K_2WO_3 - Na_2WO_4 - WO_3$ при температуре $700^\circ C$ с различным соотношением компонентов. Рабочим электродом служила кремниевая пластина с размерами: $16 \times 4 \times 0,4$ мм. В качестве противоиэлектрода использовалась платиновая фольга, пла-

тиновая проволока применялась как электрод сравнения. Перед катодной обработкой электрод выдерживали в расплаве разное время. Образец выдерживали под катодным перенапряжением 200 мВ в течение 15 с.

Электроосаждение кремния проводили в расплаве $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ (99% : 1% масс. соответственно). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродную пластину с размерами: $10 \times 4,1 \times 2,6$ мм, электрод сравнения и противозлектрод – кремний. Электролиз проводили в течение 8 часов при температуре 792°C при катодной плотности тока 85 mA/cm^2 .

Кремниевые пленки также были получены из расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-4\% масс. K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 560°C и потенциале осаждения $-0,15 \text{ В}$ относительно кремния. Рабочим электродом служила стеклоуглеродная подложка ($10 \times 4,1 \times 2,6$ мм), в качестве противозлектрода и электрода сравнения – кремниевая пластина.

Для измерения значений фототока использовали электрохимическую станцию ZiveLAB SP5. Измерения проводили в режиме линейной развертки потенциала. Источником света служил солнечный симулятор Oriel LCS-100 со стандартным фильтром AM1.5G и интенсивностью света 100 мВт/см^2 . Все фотоэлектрохимические измерения проводили по трехэлектродной схеме в кювете из кварцевого стекла толщиной 2 мм. В качестве электрода сравнения использовалась платиновая проволока, погруженная в капилляр Луггина, противозлектрод – платиновая фольга ($15 \text{ мм} \times 15 \text{ мм}$). Электролит представлял собой ацетонитрил (99,9%), содержащий 0,1 М тетрабутиламмонийхлорид (Sigma Aldrich), который действует как фоновый электролит, и 0,05 М этилвиологен дииодид как окислительно-восстановительный агент.

На рисунке 1 представлены данные фотоэлектрохимических испытаний образцов кремниевых материалов, текстурированных в расплаве: $\text{K}_2\text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$; волокон, полученных в расплаве $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ (99% : 1% масс.) и пленок из $\text{LiCl-KCl-CsCl-4\% масс. K}_2\text{SiF}_6$.

Отклонения плотности тока показывают моменты включения и выключения света на образцах. При смещении потенциала в катодную область прослеживается рост фототока у образцов, текстурированных из расплавов $\text{K}_2\text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$. Текстурирование образцов прямыми и обратными пирамидами приводит к увеличению фототока до 50% по сравнению с исходной подложкой, также возможно имеет место эффект от осаждения фотоактивного WO_3 на поверхности. У образцов, полученных из расплава $\text{LiCl-KCl-CsCl-4\% масс. K}_2\text{SiF}_6$ наблюдается слабый отклик на свет, несмотря на высокую чистоту

покрытия. Большой фоновый ток свидетельствует о наличии большого количества не покрытых кремнием участков подложки. Для образцов, полученных из расплава $KCl-K_2SiF_6$ наблюдается одинаковая разница между темновым и световым током (примерно 50 мкА/см^2) при потенциалах от $-0,7 \text{ В}$ до -1 В . Также ввиду преимущественно пористообразной структуры полученного осадка и большого количества вызванных этим поверхностных дефектов можно предположить крайне высокую скорость поверхностной рекомбинации заряда, а также необходимость прохождения большого расстояния носителю заряда до точки токосъема. Возможно, при получении сплошных компактных осадков удастся достичь гораздо более высокой плотности фототока.

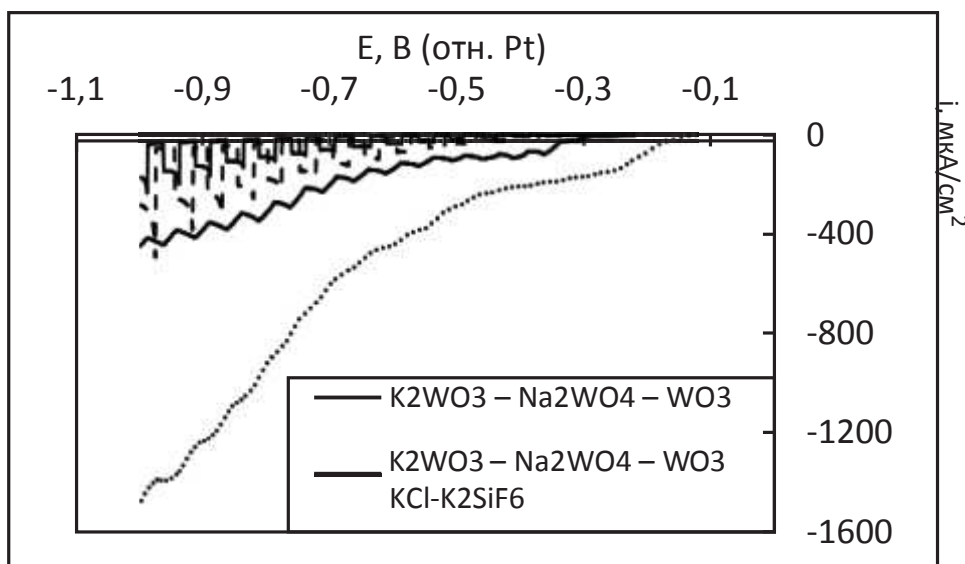


Рисунок 1. – Зависимость плотности тока от потенциала для образцов, полученных из различных расплавленных солей

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037)

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Process for Solar Grade Silicon Production by Molten Salt Electrolysis Using Aluminum-Silicon Liquid Alloy / T. Oishi, M. Watanabe, K. Koyama [et al.]. Journal of The Electrochemical Society, 2014.
- 2 Liquid-Tin- Assisted Molten Salt Electrodeposition of Photoresponsive n-Type Silicon Films / Junjun Peng, Huayi Yin, Ji Zhao, Xiao Yang [et al.]. Advanced Functional Materials, 2017.