

С. И. Жук, Л. М. Минченко, О. В. Чемезов,  
В. Б. Малков, А. В. Исаков, Ю. П. Зайков

ФГБУН ИВТЭ УрО РАН, 620990,

ул. Академическая, 20, Екатеринбург

Факс: (343) 362-34-62; тел.: (343) 362-34-97,

E-mail: chem@ihite.uran.ru

## Фазозарождение кремния на стеклоуглероде в расплаве $KF-KCl-K_2SiF_6$

Методом хроноамперометрии изучено зарождение кремния на стеклоуглеродной подложке в расплаве  $KF-KCl-K_2SiF_6$  при температуре 675 °С. Выявлено прогрессивное фазозарождение кремния. Из SEM-микрофотографий зародышей кремния, выращенных на стеклоуглеродной подложке в потенциостатическом режиме в интервале потенциалов от  $-0,005$  до  $-0,03$  В в расплаве  $KF-KCl-K_2SiF_6$  при  $T = 675$  °С, видно, что в условиях одного эксперимента они имеют размеры, различающиеся в несколько раз, что подтверждает прогрессирующий характер возникновения зародышей кремния. Показано, что когда к рабочему электроду при прочих равных условиях прикладывается более отрицательное значение потенциала относительно кремниевого электрода сравнения, то количество сформировавшихся зародышей на поверхности электрода растет.

© Жук С. И., Минченко Л. М., Чемезов О. В., Малков В. Б., Исаков А. В., Зайков Ю. П., 2015

### Введение

Кремний – материал, который широко используется в современных полупроводниковых устройствах. Морфология кремниевых материалов существенным образом влияет на их физико-химические свойства, а следовательно, на возможности применения в различных отраслях современной промышленности. Последние годы внимание исследователей сосредоточено на создании кремниевых наноматериалов, которые открывают новые возможности повышения эффектив-

ности литий-ионных химических источников тока и фотоэлектрических элементов. Основным способом получения кремния высокой чистоты и наноматериалов на его основе является осаждение из газовой фазы. Процессы газофазного синтеза энергоемки, требуют использования дорогостоящих реагентов и сложного оборудования.

Альтернативным методом получения кремния и наноматериалов на его основе является электролиз кремний-содержащих расплавов солей [1, 2].

Электрохимический метод позволяет сравнительно легко контролировать структуру электролитических осадков Si. Электролизом расплавов солей могут быть получены как сплошные кремниевые покрытия, так и Si-наноструктуры: нанопорошки и нановолокна.

Для целенаправленного получения осадков кремния заданной формы необходимо понимание механизма зарождения и начального роста кристаллов Si.

Теоретические представления о механизме зарождения и роста кристаллов металлов в процессе электролиза хорошо разработаны [3, 4]. Однако по особенностям фазозарождения полупроводниковых материалов, в частности кремния, при электроосаждении из расплавов солей в литературе имеются лишь отрывочные сведения.

Vieber A. L. и др. исследовали зарождение кремния на серебряной под-

ложке в расплаве  $\text{NaF-KF-Na}_2\text{SiF}_6$  в интервале температур от 850 до 900 °C и сделали вывод о том, что зарождение кремния протекает в мгновенном диффузионном режиме [5].

Исследование фазозарождения кремния методом хроноамперометрии на молибденовой подложке в расплаве  $\text{NaCl-KCl-NaF-SiO}_2$  при 800 °C провели Cai Z. с соавт. и показали, что при электрокристаллизации кремния образование трехмерных зародышей идет постепенно [6].

Целью данной работы является исследование процесса фазозарождения электролитического кремния методом хроноамперометрии на стеклоглеродном электроде из расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  в инертной атмосфере при  $T = 675$  °C.

### Экспериментальная часть

Электрохимические исследования проводили методом хроноамперометрии в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с мольным соотношением  $\text{KF/KCl} = 2$  и концентрацией кремния в расплаве, равной  $5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>. Расплавы для исследования готовили из индивидуальных солей  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  по ранее описанной методике [7].

Эксперименты проводили в атмосфере аргона в трехэлектродной ячейке [8]. В качестве контейнера для расплава солей использовали стеклоглеродный тигель.

Рабочим электродом служила пластина из стеклоглереда (СУ-2000). В качестве противоиэлектрода и электрода сравнения использовали пластины из монокристаллов кремния

высокой чистоты (уд. сопротивление 0,01 ом·см).

Перед началом эксперимента проводили очистной электролиз на вспомогательном графитовом электроде. После очистного электролиза графитовый электрод извлекали из ячейки через шлюзовое устройство и меняли на стеклоглеродный рабочий электрод.

Хроноамперометрические измерения производили при помощи потенциостата/гальваностата AUTOLAB с использованием программного обеспечения Nova 1.5. Зарождение кремния на стеклоглеродной подложке вели в потенциостатическом режиме.

Микрофотографирование образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV.

## Результаты и обсуждение

На начальных участках хроноамперометрических кривых был зарегистрирован пик, относящийся к зарядке двойного электрического слоя (рис. 1). Этот пик спадал за короткое время (от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  с).

Затем на хроноамперометрических кривых формировался второй пик тока в интервале времен от  $1 \cdot 10^{-1}$  до  $5 \cdot 10^{-1}$  с.

Полученные хроноамперометрические зависимости в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при  $T = 675$  °С в зависимости от приложенных потенциалов интервале от  $-0,05$  до  $-0,15$  В относительно кремниевое электрода сравнения представлены на рис. 2.

Участок хроноамперограммы до второго максимума кривой связан с процессом фазозарождения. Последующий участок снижения тока обусловлен обеднением приэлектродного слоя по кремнийсодержащему иону.

Зависимость тока второго возрастающего участка хроноамперограммы от времени позволяет определить режим фазозарождения и подчиняется уравнению (1):

$$J = \dot{a} t^x, \quad (1)$$

где  $\dot{a}$  и  $x$  зависят от геометрии зародыша и режима фазозарождения. В случае полусферического 3D-зародышеобразования, контролируемого диффузией для мгновенного режима зарождения, значение степенной функции  $x$  равно  $1/2$ , для прогрессирующего –  $3/2$  [5].

Анализ первичных данных, полученных при потенциале, приложенном к рабочему электроду из стеклоглерода, равному значению  $-0,05$  В относительно кремниевое электрода сравнения, в координатах  $I - t^{3/2}$ , показал, что экспериментальные точки хорошо

ложатся на линейную зависимость (рис. 3).

Отсюда можно сделать вывод, что режим образования зародышей кремния на стеклоглеродной подложке в условиях наших опытов носит прогрессирующий характер. Другими словами, не вся масса зародышей кремния появляется одновременно и сохраняет приблизительно одинаковые размеры в процессе роста.

В нашем случае процесс фазозаро-

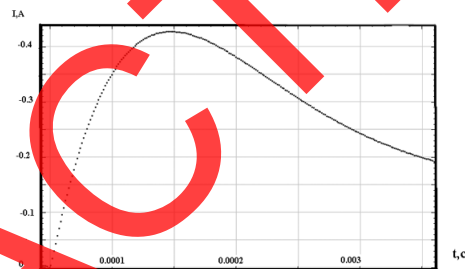


Рис. 1. Типичный начальный участок хроноамперометрической зависимости (стеклоглеродный электрод,  $T = 655$  °С, расплав  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>,  $S_{\text{эл}} = 0,35$  см<sup>2</sup>)

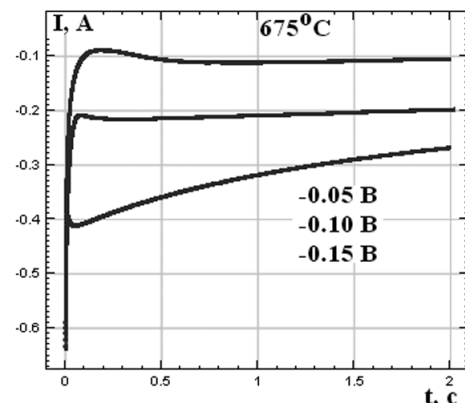


Рис. 2. Типичные хроноамперометрические зависимости (стеклоглеродный электрод, расплав  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 675$  °С,  $S_{\text{эл}} = 0,6$  см<sup>2</sup>)

ждения растянут во времени, поэтому зародыши кремния, возникшие первыми, имеют большие размеры в процессе роста, по сравнению с зародышами Si, образовавшимися с некоторой задержкой во времени.

Зарождение кремния на стеклоглугеродной подложке проведено при разных приложенных к рабочему электроду потенциалах (от  $-0.005$  до  $-0.03$  В) и разных временах процесса электролиза (от  $0,001$  до  $1$  с). На микрофотографиях (рис. 4–6) видно, что размеры зародышей кремния в каждом эксперименте различаются между собой в несколько раз.

Это подтверждает ранее сделанный вывод о прогрессирующем процессе фазозарождения кремния в условиях наших экспериментов.

Оценку влияния потенциала зарождения на количество зародышей проводили при помощи анализа данных методом сканирующей электронной микроскопии подложек с Si.

Показано, что когда к рабочему электроду при прочих равных условиях прикладывается более отрицательное значение потенциала относительно кремниевого электрода сравнения, то количество сформировавшихся зародышей на поверхности электрода растёт.

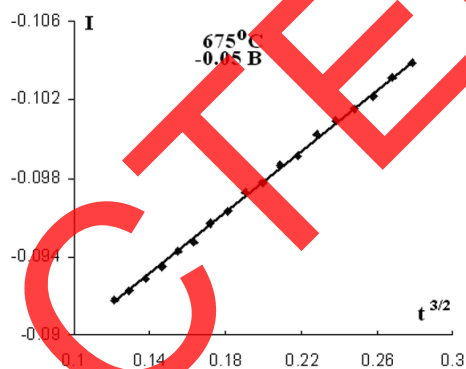


Рис. 3. Линейная зависимость  $I - (t^{3/2})$ , полученная в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 675$  °С на стеклоглугеродном электроде при приложенном значении потенциала  $-0,05$  В

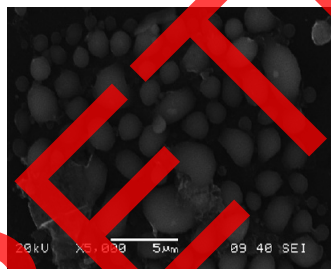


Рис. 4. Микрофотография (SEM) зародышей кремния, полученных в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 675$  °С на стеклоглугеродном электроде при приложенном значении потенциала  $-0,05$  В в течение  $1$  с

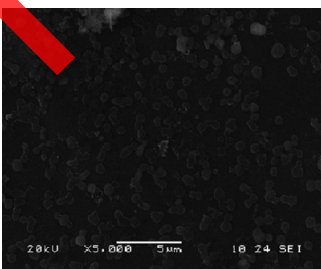


Рис. 5. Микрофотография (SEM) зародышей кремния, полученных в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $T = 675$  °С на стеклоглугеродном электроде при приложенном значении потенциала  $-0,03$  В течение  $0,01$  с

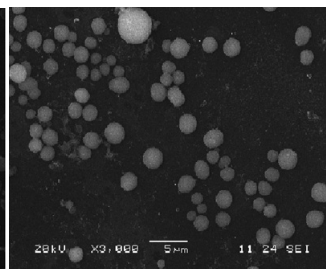


Рис. 6. Микрофотография (SEM) зародышей кремния, полученных в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 675$  °С на стеклоглугеродном электроде при приложенном значении потенциала  $-0,005$  В в течение  $0,001$  с

## Выводы

По данным хроноамперометрии показано, что процесс фазозарождения кремния на стеклоглеродной подложке в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при  $T = 675^\circ\text{C}$  на стеклоглеродном электроде имеет прогрессирующий характер.

Из SEM-микрофотографий зародышей кремния, выращенных на стеклоглеродной подложке в потен-

циостатическом режиме в интервале потенциалов от  $-0,005$  до  $-0,03$  В в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при  $T = 675^\circ\text{C}$ , видно, что в условиях одного эксперимента они имеют размеры, различающиеся в несколько раз, что подтверждает прогрессирующий характер возникновения зародышей кремния.

1. Patent 2427526 RU. O. V. Chemezov, V. P. Batukhtin, A. P. Apisarov, A. V. Isakov, Yu. P. Zaikov. Publ. 27.08.2011.
2. Чemezov О. В., Виноградов-Жабров О. Н., Аписаров А. П., Исаков А. В., Поволоцкий И. М., Мурзакаев А. М., Малков В. Б., Зайков Ю. П. // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 277–282.
3. Грищенко О. В., Семерикова О. Л., Исеев В. А. // Расплавы. 2010. № 5. С. 56–61.
4. Барабошкин А. Н. // Электрoкристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 279 С.
5. Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. // Electrochimica Acta. 2012. V. 62. P. 282–289.
6. Cai Z., Li Y., He X., Liang J. // Metallurgical and material transaction B. 2010. V. 41B. P. 1033–1037.
7. Apisarov A., Redkin A., Zaikov Yu., Chemezov O. and Isakov A. // Journal of Chemical and Engineering Data. 2011. V. 56. № 12. P. 4733–4735.
8. Жук С. И., Минченко Л. М., Чemezov О. В., Зайков Ю. П. // Вопросы химии и химической технологии. 2011. №. 4 (1). С. 195–196.

**Zhuk S.I., Minchenko L.M., Chemezov O.V.,  
Malkov V.B., Isakov A.V., Zaikov Yu.P.**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry  
UB RAS, 20 Akademicheskaya street, 620990  
Ekaterinburg*

*Fax: +7(343) 3623462; Phone: +7(343)3623497;  
E-mail: chem@iheteran.ru*

## **Silicon phase origin on glassy carbon in KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> fusion**

Silicon nucleation process was investigated in melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> on glassy carbon substrates at 675 °C by chronoamperometric method. Using data of the chronoamperograms the linear dependence  $I - \tau^{3/2}$  has been constructed. That fact testified the progressive nucleation mode of silicon. As seen from SEM micrographs silicon crystals obtained by a single pulse had different sizes, that also confirmed the progressive nucleation mode.

© Zhuk S. I., Minchenko L. M., Chemezov O. V., Malkov V. B., Isakov A. V., Zaikov Yu. P., 2015

### **Introduction**

Silicon is a material that is widely used in modern semiconductor devices. The morphology of the silicon material significantly affects their physical and chemical properties, and consequently the possibility of applying them in modern industries. Currently, the attention of researchers is focused on the creation of silicon nanomaterials which offer new opportunities for increasing the efficiency of the lithium-ion chemical sources of current and photovoltaic elements. The basic method of production of high purity silicon and nanomaterials on its basis is vapor deposition. The processes of vapor-phase synthesis are energy-intensive, require the use of expensive reagents and complicated equipment.

An alternative method for the preparation of silicon and nanomaterials on its

basis is the electrolysis of silicon-containing molten salts(1,2). Electrochemical method makes it relatively easy to control the structure of the electrolyte precipitation of Si. With the help of electrolysis of molten salts solid silicon coating, Si-nanostructures nanopowders and nanofibers may be obtained.

For preparation of targeted precipitates of silicon of given shape it is necessary to understand the mechanism of nucleation and initial crystal growth of the Si.

Theoretical understanding of the mechanisms of nucleation and crystal growth of metals in the process of electrolysis are well developed (3,4). However, there is only fragmentary information about features of phase initiation of semiconductor materials in literature, in

particular silicon, with electrodeposition of molten salts.

A.L.Bieber et al. investigated nucleation of silicon on a silver base in melt of NaF-KF-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> at temperatures ranging from 850 to 900 ° C, and concluded that the silicon nucleation occurs in an instantaneous diffusion mode(5).

Investigation of silicon phase initiation using chronoamperometry method on a molybdenum substrate in melt of NaCl-

### The experimental part

Electrochemical studies were carried out using chronoamperometry method in melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> with molar ratio KF / KCl = 2 and concentration of the silicon melt equal to  $5,7 \cdot 10^{-4}$  mol per cm<sup>3</sup>. Melts for the experiment were prepared from individual salts of KF·HF, KCl, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> based on a previously described method(7).

Experiments were performed in argon atmosphere in a three-electrode cell(8). Glassy carbon crucible was used as a container for the salt melt.

The working electrode was glassy carbon plate (SU-2000). As the counter-electrode and a reference electrode we used plates from mono-crystal silicon of high

KCl-NaF-SiO<sub>2</sub> at 800 ° C held by Z.Cai et al showed that during electrocrystallization of silicon, formation of three-dimensional nucleation is gradual(6).

The aim of this work is to study the process of electrolytic silicon phase initiation using chronoamperometry method on glassy carbon electrode from KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt in an inert atmosphere at  $T = 675$  ° C.

purity (resistivity equals 0.01 ohm per cm).

Before the starting of the experiment refinery electrolysis was carried out on the auxiliary graphite electrode. After refinery electrolysis graphite electrode was removed from the cell through the gateway device, and was replaced with a glassy carbon working electrode.

Chronoamperometric measurements were performed using a potentiostat/galvanostat AUTOLAB, using software Nova 1.5. Nucleation of silicon on a glassy carbon substrate was conducted in a potentiostatic mode.

Microphotography of the samples was carried out using a scanning electron microscope JMS-5900LV.

### Results and Discussion

In the initial sections of chronoamperometric curves, a peak relates to charging of the double electric layer was registered (see Figure 1). This peak was subsiding for a short time (from  $10^{-4}$  to  $10^{-3}$  seconds).

Then the second voltage peak was formed on chronoamperometric curves in the time interval from  $1 \cdot 10^{-1}$  to  $5 \cdot 10^{-1}$  s.

Received chronoamperometric dependence in the melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> at  $T = 675$  ° C, depending on the applied

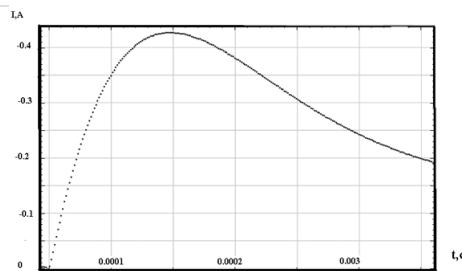


Fig.1. Typical initial section chronoamperometric dependence (glassy carbon electrode,  $T = 655$  ° C, the melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-3}$  mol per cm<sup>3</sup>,  $S_{el} = 0.35$  cm<sup>2</sup>)

potentials ranging from  $-0.05$  to  $-0.15$  V with respect to the silicon electrode are shown in Figure 2.

Chronoamperogramme section before the second peak of the curve is associated with the process of phase initiation. Following section of current reduction is due to depletion of the layer on the silicon containing ion.

Dependence of the current of the second decreasing section of chronoamperogramme from time helps to determine the mode of phase initiation and conforms to the equation (1):

$$J = \dot{a} t^x, \quad (1)$$

where  $\dot{a}$  and  $x$  depend on the geometry of the nucleating center and the phase initiation mode. In the case of a hemispherical diffusion-controlled 3D-nucleation, for instantaneous nucleation mode, the value of the value of  $x$  function is  $1/2$ , for progressive it is  $3/2(5)$

Analysis of primary data collected at a potential applied to the working glassy carbon electrode, equal to the value of  $-0.05$  V with respect to the silicon electrode in the coordinates  $I - t^{3/2}$ , showed

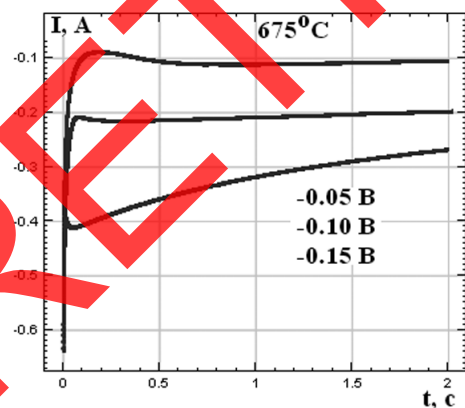


Fig. 2. Typical chronoamperometric dependence (glassy carbon electrode, the melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  mol per cm<sup>3</sup>,  $T = 675$  °C,  $S_{el} = 0.6$  cm<sup>2</sup>)

that the experimental points are well in linear dependence (Figure 3).

It can be concluded that the mode of nucleation of silicon on a glassy carbon substrate under our experimental conditions is progressive in nature. In other words, not the whole mass of silicon nucleating centers appears at the same time and saves approximately the same size in the process of growing.

In this case, the process of phase initiation is extended in time, so the silicon nucleating centers that arose first have larger size in the process of growing, as compared with nuclei of Si, formed with a certain time delay.

Nucleation of silicon on a glassy carbon substrate was held at different potentials applied to the working electrode (from  $-0.005$  to  $-0.03$  V) and of different times of the electrolysis process (from  $0.001$  s to  $1$  s). Presented photomicrographs (Figure 4–6) show that the size of nucleating centers of silicon in each experiment differs in several times.

This confirms the earlier conclusion of the progressive process of silicon phase

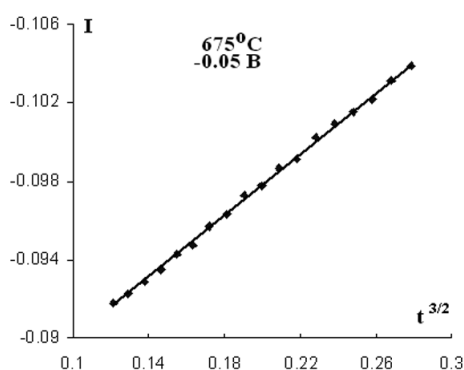


Fig.3. The linear dependence  $I - (t^{3/2})$ , taken in the melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  mol per cm<sup>3</sup>,  $T = 675$  °C on glassy carbon electrode at an applied potential value equal to  $-0,05$ V



initiation in the conditions of our experiments.

Assessment of the impact of potential nucleation on the number of nucleating centers was performed using a data analysis by scanning electron microscopy of Si substrates.

It is shown that when a more negative potential in comparison with reference silicon electrode is applied to the working electrode with all other conditions being equal, the number of nucleating centers formed on the electrode surface increases.

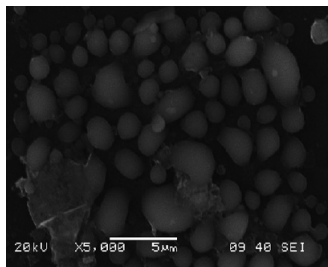


Figure 4. Micrograph (SEM) of silicon nucleating centers obtained in the melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  mol per cm<sup>3</sup>,  $T = 675$  °C on a glassy carbon electrode at an applied potential value of  $-0,05$  V for 1s.

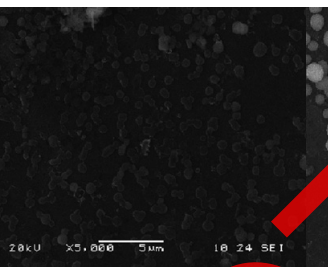


Figure 5. Micrograph (SEM) of silicon nucleating centers obtained in the melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,  $T = 675$  °C on a glassy carbon electrode at an applied potential value of  $-0,03$  for 0.01s

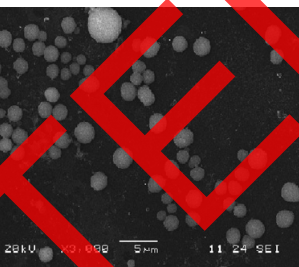


Figure 6. Micrograph (SEM) of silicon nuclei obtained in the melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,  $c_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$  mol per cm<sup>3</sup>,  $T = 675$  °C on a glassy carbon electrode at an applied potential value of  $-0,005$  V for 0,001 s.

## Conclusions

According to the chronoamperometry data, it is shown that the process of silicon phase initiation on a glassy carbon substrate in melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, at  $T = 675$  °C on a glassy carbon electrode has a progressive character.

SEM-micrographs of the nucleating centers of silicon grown on a glassy

carbon substrate in potentiostatic mode in the potential range from  $-0,005$  to  $-0,03$  in the melt of KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> at  $T = 675$  °C make it clear that under the conditions of a single experiment, they have sizes differing by several times, that confirms the progressive mode of the nucleation of silicon.

1. Patent 2427526 RU. Chemezov O. V., Batukhtin V. P., Apisarov A. V., Isakov A. V., Zaikov Yu. P. Publ. 27.08.2011. [Google Scholar].
2. Chemezov O. V., Vinogradov-Zhabrov O. N., Apisarov A. P., Isakov A. V., Povolozhkiy I. M., Myrzakaev A. M., Malkov V. B., Zaikov Yu. P. *Perspektivnyye Materialy*. 2010; 9:277–282. [Google Scholar].
3. Grishenkova O. V., Semerikova O. L., Isaev V. A. *Rasplavy*. 2010; 5:56–61. [Google Scholar].
4. Baraboshkin A. N. *Electrocrystallization from melted salts*. Moscow: Nauka, 1976. 279 p. [Google Scholar].

5. Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides. *Electrochimica Acta*. 2012; 62:28–289. doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.039. [Google Scholar].
6. Cai Z., Li Y., He X., Liang J. *Metallurgical and material transaction B*. 2010; 41B:1033–1037. [Google Scholar].
7. Apisarov A., Redkin A., Zaikov Yu., Chemezov O., Isakov A. Electrical conductivity of molten fluoride-chloride electrolytes containing  $K_2SiF_6$  and  $SiO_2$ . *Journal of Chemical and Engineering Data* 2011; 56(12):473–4735. doi: 10.1021/jc200717n. [Google Scholar].
8. Zhuk S.I., Minchenko L.M., Chemezov O.V., Zaikov Yu.P. *Questions of chemistry and chemical technology*. 2011;4(1):195–196. [Google Scholar].