

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН**

На правах рукописи

Худорожкова Анастасия Олеговна

**ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВОВ
KF-KCl-KI-K₂SiF₆**

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Юрий Павлович Зайков

Екатеринбург

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| ГЛАВА 1. ТЕМПЕРАТУРА ЛИКВИДУСА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ | 12 |
| 1.1 Литературный обзор | 12 |
| 1.2 Приготовление электролитов..... | 16 |
| 1.3 Исследование фазовых равновесий расплавов KF-KCl-KI-K ₂ SiF ₆ -SiO ₂ | 20 |
| 1.3.1 Методики определения температуры ликвидуса | 20 |
| 1.3.2 Методика измерения вязкости расплава | 23 |
| 1.3.3 Измерение температуры ликвидуса | 24 |
| 1.3.4. Исследование процесса разложения K ₂ SiF ₆ в галогенидных расплавах при высоких температурах..... | 33 |
| 1.4 Исследование электропроводности расплавов KF-KCl-KI-K ₂ SiF ₆ -SiO ₂ | 38 |
| 1.4.1 Методика определения удельной электропроводности..... | 38 |
| 1.4.2 Измерение удельной электропроводности..... | 42 |
| 1.5 Выводы по главе 1 | 46 |
| ГЛАВА 2. ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ | 48 |
| 2.1 Литературный обзор | 48 |
| 2.2. Исследование плотности расплава KF-KCl-KI-K ₂ SiF ₆ -SiO ₂ | 51 |
| 2.2.1 Методика определения плотности | 51 |
| 2.2.2 Измерение плотности исследуемых расплавов | 52 |
| 2.3 Исследование поверхностного натяжения расплавов KF-KCl-KI-K ₂ SiF ₆ -SiO ₂ | 60 |
| 2.3.1. Методика определения поверхностного натяжения | 60 |
| 2.3.2 Измерение поверхностного натяжения | 62 |
| 2.4 Выводы по главе 2..... | 72 |
| ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ KF-KCl-KI-K₂SiF₆ | 74 |
| 3.1 Литературный обзор | 74 |
| 3.2 Методы исследования..... | 80 |
| 3.2.1 Электролитическое получение кремния из расплавов KF-KCl-KI-K ₂ SiF ₆ | 80 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.2 Микрорентгеноспектральный анализ и микрофотографирование образцов кремния | 84 |
| 3.2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света | 84 |
| 3.2.4 Полуконтактный метод рассогласования и метод отображения сопротивления растекания | 86 |
| 3.3 Электролитическое получение кремния в расплавах $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ | 87 |
| 3.3.1 Выбор и обоснование состава расплава | 87 |
| 3.3.2 Электроосаждение кремния на стеклоуглеродной подложке из расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ | 89 |
| 3.3.3 Исследование кремниевых покрытий, полученных на стеклоуглеродной подложке из расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ | 98 |
| 3.4 Выводы по главе 3..... | 109 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 111 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ | 113 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 114 |
| Приложение А | 125 |
| Приложение Б | 133 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Кремний – распространенный химический элемент, который используется во многих отраслях промышленности. Важнейшими высокотехнологичными применениями кремния являются, химические источники тока нового поколения, полупроводниковые приборы. фотоэлектрические преобразователи [1]. Тонкие кремниевые пленки востребованы в разработках по созданию литий-ионных аккумуляторов высокой емкости и солнечных батарей [2].

Существующая на данный момент технология получения кремния высокой чистоты и тонких пленок на его основе осуществляется в паровой фазе [3,4]. Процесс является энергоемким, требует значительных затрат на подготовку сырья и материалов.

Увеличение спроса на высокочистый кремний требует разработки новых, более эффективных способов его получения. Одним из таких способов может быть электролиз расплавов солей, важными преимуществами которого являются:

- относительно простое аппаратное оформление;
- более низкие температуры процесса в сравнении с методом химического получения кремния из газовой фазы;
- возможность формирования осадков кремния с заданными характеристиками (толщина, морфология) путем варьирования параметров процесса электролиза.

Кремниевые материалы разной морфологии получают электроосаждением в расплавах на графитовых, стеклоуглеродных, вольфрамовых, медных, серебряных и кремниевых подложках [5-7]. Наиболее привлекательным материалом для подложек представляется стеклоуглерод, который является относительно дешевым и электропроводным, химически стойким в агрессивных высокотемпературных расплавах.

На сегодняшний день имеется значительное количество работ, посвященных получению кремния во фторидных, хлоридно-фторидных

расплавах. Ранее в ИВТЭ УрО РАН проводили эксперименты по получению кремниевых покрытий из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$, содержащих от 0 до 4 мол.% иодида калия. В расплавах без иодида калия получали волокна поликристаллического кремния, а при добавлении KI на стеклоуглеродной подложке формировались не сплошные, слабо сцепленные покрытия. При этом, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, средний размер зерен с увеличением концентрации иодида калия снижался [8]. Создание основ электрохимической технологии получения кремния заданной структуры, в том числе сплошных пленок, требует исследования физико-химических свойств расплавов на основе KF-KCl-KI с добавлением соединений кремния. Это позволит влиять на морфологию катодных осадков, получать сплошные пленки кремния заданной структуры и химического состава.

Расплавленные соли на основе KF-KCl-KI обладают рядом преимуществ в сравнении с хлоридно-фторидными системами. Добавление иодида калия в электролит снижает температуру первичной кристаллизации, что позволяет уменьшить рабочую температуру процесса получения кремния. Иодидсодержащий расплав менее агрессивен по сравнению со фторидными расплавами к конструкционным материалам, обладает хорошей растворимостью компонентов в воде [9]. Совокупность представленных факторов делает расплавленные соли на основе KF-KCl-KI перспективными для получения сплошных кремниевых пленок.

Цель работы

Целью диссертационной работы является создание физико-химических основ технологии получения сплошных кремниевых пленок электролизом галогенидных расплавов, содержащих гексафторсиликат калия.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Определены температуры первичной кристаллизации расплавленных солевых систем $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ при варьировании их составов.

2. Изучено влияние на удельную электропроводность расплавленного электролита добавок иодида калия в KF-KCl (2/1), K₂SiF₆ – в KF-KCl-KI и SiO₂ – в KF-KCl-KI-K₂SiF₆.

3. Определены температурные и концентрационные зависимости плотности расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂.

4. Исследовано поверхностное натяжение расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ в зависимости от температуры и концентраций компонентов.

5. Выбраны условия электроосаждения и получены сплошные кремниевые пленки на стеклоуглеродной подложке из расплавленного электролита KF-KCl-KI-K₂SiF₆.

6. Определены состав и морфология полученных пленок; измерены их толщина, шероховатость, оценена электропроводность.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1) Определены температуры первичной кристаллизации расплавленных солевых систем KF-KCl-KI с мольными соотношениями KF/KCl=0.8 и 2 в интервале концентраций KI от 0 до 100 мол.%. Найдены координаты эвтектических точек: 44 мол.% KI и температура 761 К для электролита с мольным отношением KF/KCl=0.8; 54 мол.% KI и 775 К для расплава, в котором отношение KF/KCl=2.

2) Установлено, что максимальная добавка 1 мол.% гексафторсиликата калия к расплаву KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) приводит к увеличению температуры ликвидуса от 869 К до 927 К, а введение в полученный электролит 1 мол.% диоксида кремния снижает эту температуру на 13К.

3) Показано, что удельная электропроводность расплавленных смесей KF-KCl-KI с мольными отношениями KF/KCl 0.8 и 2 в диапазоне температур 860-1043 К снижается на 2.4% при увеличении концентрации иодида калия на каждые 10 мол.%.

4) Измерена плотность расплавов KF-KCl (2/1)-KI в зависимости от температуры во всем концентрационном интервале KI. При содержании иодида

калия 75 мол.% плотность изменяется от 2.34 до 2.25 г/см³ при увеличении температуры от 973 до 1073 К. В изотермических условиях плотность нелинейно увеличивается с увеличением концентрации KI, например, при 998 К она изменяется от 1.82 до 2.41 г/см³. Добавление гексафторсиликата калия к расплаву KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)-K₂SiF₆ в максимально возможном количестве 1 мол.% приводит к незначительному увеличению плотности.

5) Впервые установлены закономерности изменения поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI в интервале концентраций 0-100 мол.% KI при различных температурах. При 973 К поверхностное натяжение уменьшается от 142.87 до 84.78 мДж/м² с увеличением содержания иодида калия. Добавки гексафторсиликата калия незначительно увеличивают поверхностное натяжение, вследствие его низкой растворимости. Введение диоксида кремния до 3 мол.% так же мало сказывается на величинах поверхностного натяжения в расплаве KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)-K₂SiF₆ (1 мол.%).

б) Определены электрохимические свойства изученных кремнийсодержащих галогенидных расплавов.

Полученные сведения и установленные закономерности расширяют наши фундаментальные представления о влиянии температуры и ионного состава на физико-химические и электрохимические свойства многокомпонентных солевых расплавов.

Практическая значимость работы

Построены диаграммы квазибинарных систем и определены температурные и концентрационные зависимости плотности, электропроводности и поверхностного натяжения исследованных расплавов, которые могут быть использованы в качестве справочных данных.

Найдены условия электроосаждения сплошных кремниевых пленок на стеклоуглеродной подложке: состав электролита KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)-K₂SiF₆ (0.23-1 мол.%), плотность пропускаемого тока 0.1 А/см² либо катодный потенциал 0.2 В, температура 973 или 993 К.

Методология и методы исследования

Изменение состава электролита приводит к изменению температуры ликвидуса, удельной электропроводности, плотности, поверхностного натяжения. Исследование фазовых равновесий проводили с использованием комплекса методов: термического анализа и синхронного термического анализа (СТА). Для измерения удельной электропроводности расплавов использовали метод спектроскопии электрохимического импеданса. Плотность расплавов измеряли методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда). Измерение поверхностного натяжения проводили методом отрыва платинового цилиндра.

Получение кремниевых осадков в $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ расплавах проводили с помощью потенциостатического и гальваностатического электролиза.

Для определения параметров осаждения использован метод циклической вольтамперометрии.

Исследование кремниевых покрытий осуществляли методом спектроскопии комбинационного рассеяния, полуконтактного рассогласования, отображения сопротивления растекания. Микрорентгеноспектральный анализ и микрофотографирование образцов кремния проводили на сканирующем электронном микроскопе. Измерения толщины пленки проводили на цифровом металлографическом микроскопе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования температуры ликвидуса расплавов KF-KCl-KI с мольными соотношениями $\text{KF/KCl}=0.8$ и 2 в интервале концентраций KI от 0 до 100 мол.%, $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)}$ с добавками K_2SiF_6 (0-4 мол.%) и $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) -K}_2\text{SiF}_6$ (1 мол.%) с добавками SiO_2 (0-2 мол.%).

2. Результаты измерения удельной электропроводности расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ с мольными соотношениями $\text{KF/KCl}=2$, $\text{KF-KCl-KI (KI=0-100 мол.%)}$, $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)}$ с добавками K_2SiF_6 (0-2 мол.%) и $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) -K}_2\text{SiF}_6$ (1 мол.%) с добавками SiO_2 (0-1 мол.%).

3. Результаты экспериментального исследования плотности и поверхностного натяжения расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ с мольным соотношением $\text{KF/KCl}=2$, KF-KCl-KI , $\text{KCl (2/1)-KI (75 мол.%)}$ с добавками K_2SiF_6 (0-2 мол.%) и $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)}$ - K_2SiF_6 (1 мол.%) с добавками SiO_2 (0-3 мол.%).

4. Параметры электролиза расплавленного электролита $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ и свойства синтезированных покрытий.

Личный вклад автора

Участие в постановке задач, разработка экспериментальных методик и создание установок для измерения удельной электропроводности, плотности, поверхностного натяжения, непосредственное проведение экспериментов, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка научных публикаций.

Достоверность полученных результатов

Достоверность обеспечивается использованием современного сертифицированного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных данных, совпадением данных, полученных разными методами. Методика по измерению плотности аттестована центром метрологии и сертификации «Сертимет».

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на VI Международной молодежной конференции «Физика. Технология. Инновации». (ФТИ – 2019, г. Екатеринбург); «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (г. Санкт-Петербург, 2019 г); VIII Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ – 2020, г. Суздаль); XXXI Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2021); XVIII Российской конференции «Физическая

химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик, 2020).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 16 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, 8 публикациях в материалах конференций. Работа получила поддержку Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 19-33-90154.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и 2 приложений. Материал изложен на 142 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц, 70 рисунков. Библиографический список включает 93 ссылки.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована научная и практическая актуальность выбранной темы, показана научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе представлен способ подготовки солей для проведения экспериментов. Описано измерение температуры ликвидуса методами ДСК, ТГ и СТА. Описана методика измерения вязкости, проведено реологическое исследование расплава $(\text{KF-KCl})_{\text{эвт}}-10$ мол.% K_2SiF_6 . Приведена методика по измерению удельной электропроводности расплавов с разной конструкцией экспериментальной ячейки. Получены и обсуждены результаты по измерению температур ликвидуса для расплавов KF-KCl-KI , $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$, $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$, для этих же составов представлены значения удельной электропроводности.

Во второй главе описаны методики для измерения плотности и поверхностного натяжения систем KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂. Измерена плотность и поверхностное натяжение вышеуказанных расплавов с разным содержанием иодида калия, гексафторсиликата калия и диоксида кремния.

В третьей главе показана принципиальная возможность получения кремния электролизом расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆. Получены сплошные кремниевые осадки на стеклоуглеродной подложке. Проведен анализ осадков методами МРСА и СЭМ. Измерена толщина, шероховатость, оценена электропроводность полученных пленок.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ТЕМПЕРАТУРА ЛИКВИДУСА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂

1.1 Литературный обзор

Расплавы солей широко используются в электрометаллургии и высокотемпературных электрохимических процессах для получения металлов, материалов и сплавов различного назначения [10]. Расплавленные солевые электролиты находят применение в атомной энергетике [11,12]. Многокомпонентные расплавы галогенидов щелочных металлов являются перспективными средами для создания и развития электрохимических процессов получения компактных кремниевых осадков и наноматериалов [13,14].

Систематизация экспериментальных данных по физико-химическим свойствам расплавленных солевых систем необходимы для фундаментальных исследований так и для создания оптимального технологического процесса электрохимического синтеза [15-17].

Разработка новых кремнийсодержащих материалов, особенно сплошных пленок, требует получения данных о температуре первичной кристаллизации и электропроводности перспективных расплавов на основе KF-KCl-KI, содержащих соединения кремния. В этой главе изложена имеющаяся в научной литературе информация о температурах фазовых переходов и электропроводности перспективных расплавов для электрохимического синтеза кремниевых плёнок.

Температура ликвидуса. Выполнен анализ литературных данных о фазовых превращениях расплавов KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ [17-27]. Однозначного мнения о температурах ликвидуса систем в литературе не обнаружено.

В последнее время разрабатываются процессы получения кремния, в том числе тонких пленок, электролизом расплавов на различных подложках [18,19].

Для системы KF-KCl-K₂SiF₆ получены результаты, позволяющие применить эти расплавы для синтеза частей фотоэлектрических элементов [19].

Изучен катодный процесс на стеклоуглеродной подложке в расплаве KF-KCl-KI-K₂SiF₆ [18,21,22]. Однако совершенствование методик синтеза сплошных пленок кремния из расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆ требует знания физико-химических свойств солевого электролита, в том числе температур первичной кристаллизации взаимных систем KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆.

Имеются фазовые диаграммы по температурам ликвидуса и солидуса системы KF-KCl-KI [23-26], а так же построены диаграммы состояния двойных систем KF-KCl, KF-KI, KI-KCl [15,16].

В работе [23] выполнено измерение величин температур ликвидуса сложных систем KF-KCl-KI. Результаты обобщены в виде концентрационного треугольника KF-KCl-KI с проекцией температур ликвидуса, на котором графически представлены два разреза с постоянным мольным соотношением KCl/KI. Численные данные в работе не представлены, за исключением точки тройной эвтектики KF-KCl-KI с составом KF (25 мол.%) - KCl (34 мол.%) - KI (41 мол.%) и температурой плавления 761 К. Следует отметить, что значения температур плавления индивидуальных солей, принятые в работе [23], ниже для KF на 6 К и KI на 5 К, температура эвтектики KCl-KI также на 13 К ниже литературных [24]. Исследование проводили на воздухе, сведений о подготовке индивидуальных солей авторы не представили.

В статье [25] представлена диаграмма KF-KCl-KI, рассчитанная при помощи интерполяционного метода Колера используя сведения о двухкомпонентных системах: KF-KCl, KF-KI, KI-KCl. Точность расчетов температуры ликвидуса составила ± 20 К. Установлено, что расчетная тройная эвтектика соответствует составу KF (25 мол.%) - KCl (34 мол.%) - KI (41 мол.%) с температурой плавления 753 К.

В работе [26] предложена процедура расчета состава и температур эвтектик трех- и четырехкомпонентных систем по известным данным двухкомпонентных систем. Авторы утверждают, что им удалось вывести систему уравнений,

пригодную для расчета состава и температур, трех- и четырехкомпонентных систем с погрешностью 3.69 % по составу и 5.43 % по температуре, а также производить расчеты состава и температуры прежде неисследованных двойных систем. Выводы подтверждаются результатами исследований 60-ти трех- и четырехкомпонентных систем и 50-ти двухкомпонентных систем. На основании расчетов авторы сделали предположение, что температура ликвидуса эвтектического состава [25 мол.% KF-34 мол.% KCl]-41 мол.% KI составляет 761 К.

В работе [27] изучены температуры ликвидуса систем KF-KCl-K₂SiF₆ и KF-KCl-K₂SiF₆-SiO₂. Показано, что перспективными расплавами для получения кремниевых материалов по совокупности свойств являются системы KF-KCl-K₂SiF₆ с мольным соотношением KF/KCl равным 0.8 и 2. Однако влияние добавок KI на диапазоны гомогенности фонового расплава исследовано не было.

Вязкость. Таким образом, для системы KF-KCl-KI известны только расчетные численные данные, а информации о фазовых превращениях четырехкомпонентной системе KF-KCl-KI-K₂SiF₆ не найдена.

Результаты, полученные методом дифференциально-сканирующей калориметрии, можно верифицировать измерением вязкости расплава. Изменение вязкости расплава от температуры позволяет сделать выводы о фазовых переходах электролита.

В литературе имеются сведения о динамической вязкости бинарных расплавов KF-KCl [28,29].

В работе [28] исследована вязкость бинарных смесей галогенидов калия. Вязкость KF-KCl изучена при 1006-1258 К при содержании KCl от 12 до 88 мол.%. Наиболее близким к исследуемому расплаву является состав KF (50)-KCl (50) мол.%. В работе [29] методом крутильного маятника при исследовании системы KF-KCl-KBF₄ была измерена вязкость расплава KF (50)-KCl (50) мол.% в зависимости от температуры. Значения вязкости, в работах [28] и [29] близки составляют 0.0012 Н·с/м² и 0.00098 Н·с/м² при температуре 1112 К.

При обобщении экспериментальных данных по взаимной системе KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆ методами синхронного термического анализа, анализа кривых охлаждения и температурного изменения вязкости будут установлены зоны гомогенности расплавов; что необходимо при выборе состава солевой композиции для синтеза пленок кремния.

Электропроводность. Электропроводность расплавов является структурочувствительной характеристикой, необходимой для создания основ технологии получения катодных слоев различной морфологии, однако поскольку применение иодидсодержащих систем не было ранее распространено для синтеза кремниевых наноматериалов, данные по величинам электропроводности таких систем в научной литературе отрывочны.

Смирновым с соавторами [30] была изучена удельная электропроводность для двойных систем KF-KCl, KF-KI, KF-KBr в температурном диапазоне применимости 973-1300 К. Показано, что замена аниона фтора на большие по размеру анионы хлора, брома и иода приводит к заметному снижению проводимости. Полученные результаты объяснены с позиций автокомплексной модели строения ионных расплавов.

Влияние K₂SiF₆ на электропроводность галогенидных расплавов изучалось в работе [31]. Полученные результаты приведены в графическом виде на их основании можно сделать вывод, что гексафторсиликат калия заметно снижает электропроводность смесей галогенидов щелочных металлов.

В работе [32] исследовали электропроводность фторидно-хлоридных расплавов щелочных металлов методом импедансной спектроскопии в двух различных типах ячеек – капиллярной и ячейке с параллельными электродами. Добавление 20 мол.% K₂SiF₆ к расплаву KF-KCl снижает электропроводность с 2.41 до 2.03 См·см⁻¹ при 1011 К. Уменьшение проводимости авторы связывают с добавлением крупного аниона (SiF₆²⁻), который снижает подвижность щелочных катионов. Добавление же 4 мол.% SiO₂ при 1011 К снизило электропроводность с 2.19 до 2.06 См·см⁻¹. Электропроводность расплава, содержащего 0.67 мольных долей KF и 0.33 мольных долей KCl, составила 2.41 См·см⁻¹ при 1023 К.

Исследование [33] посвящено измерению плотности, вязкости и электропроводности расплава $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ в диапазоне концентраций SiO_2 до 50 мол.%. Плотность измеряли методом Архимеда, вязкость расплава – методом крутильного маятника, электропроводность – с помощью ячейки с параллельными электродами. Электропроводность исследованных систем в зависимости от содержания SiO_2 можно разделить на две части. Первая представляет собой область до 10 мол.% SiO_2 , вторая – область с составом от 10 мол.% до 40 мол.% SiO_2 . Результаты исследования электропроводность исследованных систем в зависимости от содержания SiO_2 разделены авторами на две части. Выделены область до 10 мол.% SiO_2 и область с составом от 10 мол.% до 40 мол.% SiO_2 . Электропроводность в первой области незначительно повышается с увеличением концентрации диоксида кремния, в то время как во второй области проводимость значительно снижается с увеличением концентрации SiO_2 .

Анализ литературных источников по температурам ликвидуса и удельной электропроводности расплавленных солевых систем KF-KCl-KI , $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$, $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ показал, что данные в доступных источниках отсутствуют. Существует необходимость провести измерения температур ликвидуса и электропроводности расплавленных солей KF-KCl-KI , $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$, $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ для выбора состава электролита при получении кремния электролизом.

1.2 Приготовление электролитов

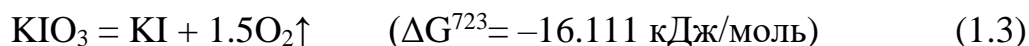
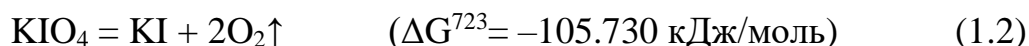
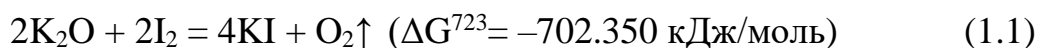
Изучение температур ликвидуса проводили в расплавах $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ с мольными соотношениями KF-KCl (0.8) – (45 мол.% KF -55 мол.% KCl) и KF-KCl (2/1) – (66 мол.% KF -34 мол.% KCl), KF-KCl (2/1)- KI (KI =0-100 мол.%), KF-KCl (0.8)- KI (KI =0-100 мол.%), KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) с добавками K_2SiF_6 (0-4 мол.%) и KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (1 мол.%) с добавками SiO_2 (0-2

мол.%), приготовленных из индивидуальных солей: $\text{KF}\cdot\text{HF}$ (х.ч.) и KCl (х.ч.), KI (ч.д.а.), K_2SiF_6 (ч.д.а.).

Хлорид калия сушили в стеклоуглеродном тигле под вакуумом при температуре 923 К в течение 4 часов. Затем соль плавил и выдерживали при 1073 К в течение часа, после чего охлаждали.

Для удаления кислородсодержащих примесей иодид калия плавил с добавлением кристаллического иода (ч.д.а.). Очистку проводили нагреванием навески KI , смешанной с избытком кристаллического иода при 723 К до полного его испарения. При этом кислородсодержащие примеси удалялись согласно реакции (1.1).

Обоснование температурного режима подготовки KI проведено на основании термодинамического анализа взаимодействий:



Данные по термодинамическому анализу взаимодействий (реакции 1.1-1.3) представлены на рисунке 1.1.

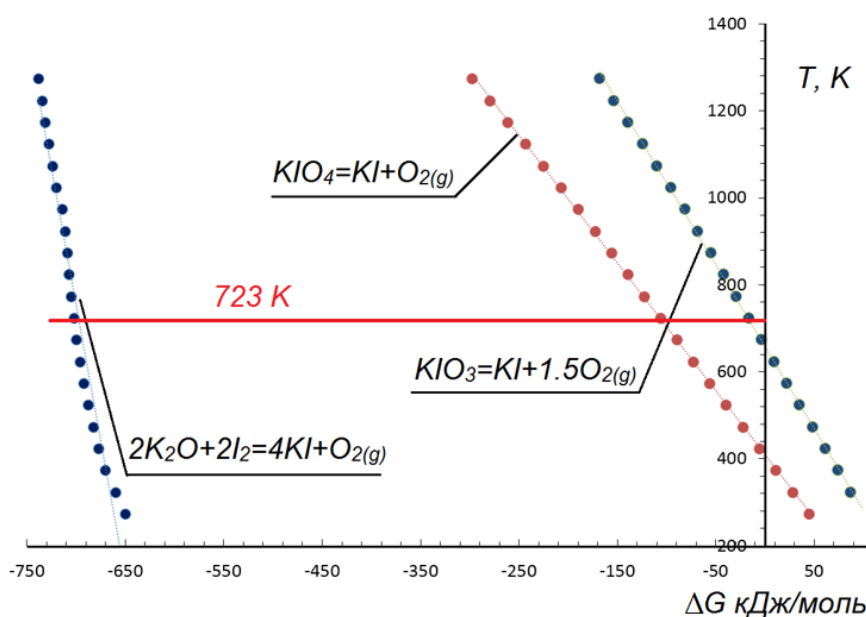


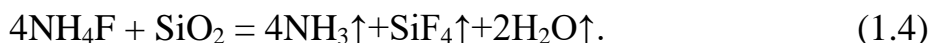
Рисунок 1.1 – Результаты расчета ΔG^{723} реакций (1)-(3)

В результате расчетов показано, что реакция K_2O с иодом (1.1) термодинамически возможна. Вместе с тем, кислород в составе исходной соли может находиться в виде KIO_4 , KIO_3 . Согласно результатам расчетов изобарно-изотермических потенциалов реакций (1.2) и (1.3) при температуре иодирования 723 К, кислородсодержащие примеси в виде иодата и периодата являются неустойчивыми.

По завершении процесса удаления кислородсодержащих примесей KI переплавляли и выдерживали при 1073 К в течение часа. Затем плав остужали до комнатной температуры и хранили в сухом боксе.

Подготовленный хлорид калия смешивали с гидрофторидом калия в необходимом количестве для получения мольных отношений KF-KCl (0.8), KF-KCl (2/1) и переплавляли на воздухе. Для удаления фтороводорода, образующегося в процессе разложения KHF_2 , расплав выдерживали в течение 3 часов.

Гексафторсиликат калия очищали от кислородсодержащих примесей путём нагревания соли до 673 К и выдержки в течение 6 часов в стеклоуглеродном тигле с добавлением 2 мас.% NH_4F . Выделяющийся при термическом разложении фторида аммония газообразный HF взаимодействует с кислородсодержащими примесями, находящимися в K_2SiF_6 , с образованием газообразных соединений кремния, аммиака и паров воды по реакции (1.4).



Солевые плавы для проведения исследований готовили сплавлением соответствующих количеств KF, KCl, KI, K_2SiF_6 и SiO_2 в стеклоуглеродных тиглях в атмосфере аргона. Хранение солей и плавов осуществляли в светонепрозрачной таре в перчаточном боксе с азотной атмосферой.

Полученные солевые смеси проверяли на кислород методом восстановительного плавления с помощью прибора МетаВак (НПО "ЭКРАН", Россия). Содержание кислорода после проведенной подготовки составил 50 ppm.

Для удобного восприятия информации в таблице 1.1 приведены все составы и указано измеряемое свойство электролита.

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства и состав электролита

| № | Состав | Измеряемое свойство, метод |
|---|---|--|
| 1 | KF-KCl (0.8)- KI (0-90 мол.%) KF-KCl (2/1)- KI (0-90 мол.%) KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (0-4 мол.%) KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (1 мол.%) $-SiO_2$ (0-2 мол.%) | Температура ликвидуса, термический анализ |
| 2 | KF-KCl (0.8)- KI (44 мол.%) KF-KCl (0.8)- KI (75 мол.%) | Температура ликвидуса, дифференциальная сканирующая калориметрия, сопряженная с термогравиметрическим анализом |
| 3 | KF-KCl (2/1)-KI (55 мол.%) $-K_2SiF_6$ (10 мол.%) KF-KCl (2/1)-KI (55 мол.%) $-K_2SiF_6$ (10 мол.%) $-SiO_2$ (3 мол.%) KF-KCl (0.8) $-K_2SiF_6$ (10 мол.%) | Температура ликвидуса, дифференциальная сканирующая калориметрия, сопряженная с термогравиметрическим анализом |
| 4 | KF-KCl (0.8) $-K_2SiF_6$ (10 мол.%) | Вязкость, ротационная вискозиметрия |
| 5 | KF-KCl (2/1)- KI (0-100 мол.%) KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (0-2 мол.%) KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (1 мол.%) $-SiO_2$ (0-2 мол.%) | Электропроводность, спектроскопия электрохимического импеданса |
| 6 | KF-KCl (2/1)- KI (0-100 мол.%) KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (0-2 мол.%) KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (1 мол.%) $-SiO_2$ (0-3 мол.%) | Плотность, гидростатическое взвешивание |
| 7 | KF-KCl (2/1)- KI (0-100 мол.%) KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (0-2 мол.%) KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (1 мол.%) $-SiO_2$ (0-3 мол.%) | Поверхностное натяжение, отрыв платинового цилиндра |

1.3 Исследование фазовых равновесий расплавов

KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂

1.3.1 Методики определения температуры ликвидуса

Измерение температуры ликвидуса исследуемых составов проводили методом термического и синхронного термического анализа (СТА).

Метод СТА включал в себя дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), сопряженный с термогравиметрическим анализом (ТГ). СТА образцов проводили с помощью термического анализатора *STA 449F3 Jupiter* (NETZSCH, Германия). Образцы электролитов для исследования методом СТА готовили по методике, описанной в п. 1.2.

Подготовленные образцы загружали в тигли из сплава Pt-Rh и помещали в рабочую камеру прибора. С помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus регистрировали изменение массы образца при нагревании и разницу температур между образцом и эталоном (Pt-Rh тигель). Измерения проводили в атмосфере аргона при скорости нагрева образцов 10 град./мин, в интервале температур от 298 К до 1073 К.

Состав паровой фазы определяли при помощи масс-спектрометра, соединенного с термогравиметрической установкой подогреваемым капилляром. По капилляру в токе инертного газа пары расплава доставлялись в камеру масс-спектрометра.

Регистрируемый ионный ток соотносили с эталонным спектром (рисунок 1.2). Изменение содержания SiF₄ в паровой фазе над образцами регистрировали по изменению интенсивности ионного тока 85 m/z (где m/z – отношение атомной массы ионизированной частицы к ее заряду). В масс-спектрах тетрафторида кремния полоса 85 m/z имеет максимальную интенсивность, изменение содержания SiF₄ в газовой фазе отражается на величине ионного тока в этой области спектра.

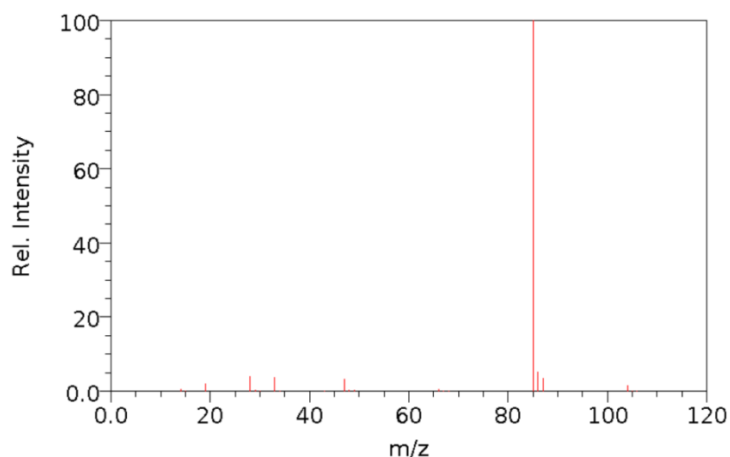


Рисунок 1.2 – Эталонный масс-спектр тетрафторида кремния

Методом термического анализа регистрировали температуру при охлаждении расплавов, эксперименты вели в атмосфере аргона в ячейке, представленной на рисунке 1.3.

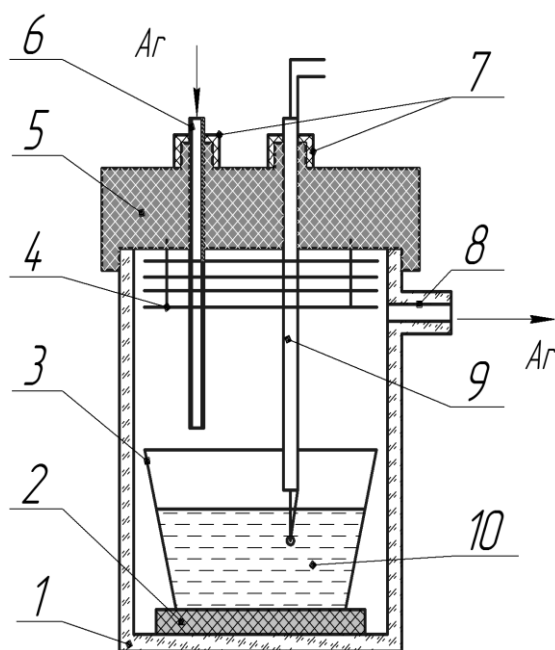


Рисунок 1.3 – Схема ячейки для измерения температуры ликвидуса:

- 1 – кварцевая реторта; 2 – графитовая подставка; 3 – стеклоуглеродный тигель;
 4 – графитовые теплоотражающие экраны; 5 – фторопластовая пробка;
 6 – газоход для ввода аргона; 7 – резиновые уплотнения; 8 – боковой тубус;
 9 – термопара; 10 – исследуемый расплав

Измерения проводили в стеклоуглеродном тигле марки СУ-2000. Для регистрации кривых охлаждения использовали платино-платинородиевую термопару ТПП 10-Е (тип S) производства АО «ЕЗ ОЦМ» с диапазоном измерения температуры от 273 до 1573 К. Предел отклонения показаний термопары в температурном диапазоне 273-1373 К составляет ± 1 К. Температуру окружающей среды компенсировали погружением холодных концов термопары в термостатированный сосуд со смесью льда и дистиллированной воды. Регистрацию термо-ЭДС проводили с помощью высокоомного мультиметра *Appa 109 N* (APPA Technology Corporation, Тайвань). Взвешивание солей и образцов производили на весах *Shimadzu BL-220H* (Shimadzu, Япония) с точностью ± 0.001 г.

После плавления исследуемой соли термопару погружали в расплав, отключали нагрев печи и вели регистрацию зависимости термо-ЭДС от времени, т.е. кривой охлаждения. На рисунке 1.4. представлен типичный вид кривых охлаждения на примере солевой композиции KF-KCl (0.8)-KI (50 мол.%).

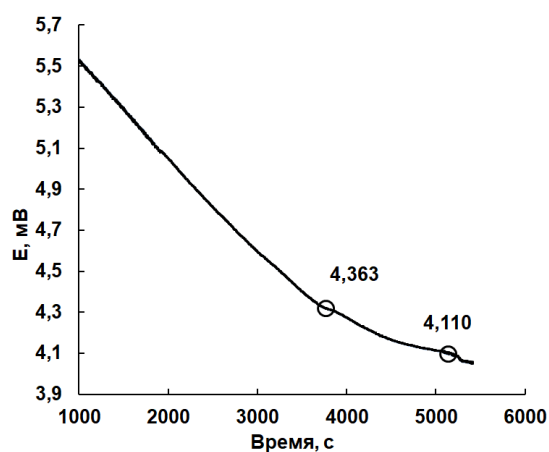


Рисунок 1.4 – Кривая охлаждения расплава
KF-KCl (0.8)-KI (50 мол.%)

Определение точек перегиба проводили путем построения касательных линий к полученным кривым охлаждения.

Химический состав солей контролировали при помощи метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре *iCAP 6300 Duo* (Thermo scientific, США).

1.3.2 Методика измерения вязкости расплава

Измерение вязкости расплавов проводили для качественного определения наличия твердых продуктов реакций разложения гексафторсиликата калия.

Исследование вязкости расплавов проводили на ротационном вискозиметре FRS 1600 (Anton Paar, Австрия). Ротационный вискозиметр представляет собой реометрическую систему, позволяющую производить измерения вязкости в диапазоне температур 876-1055 К. Минимальный измеряемый вращательный момент составляет 100 мкН·м. Диапазон скоростей вращения 0.1-100 с⁻¹.

Изучение вязкости проводили в ячейке, представленной на рисунке 1.5.

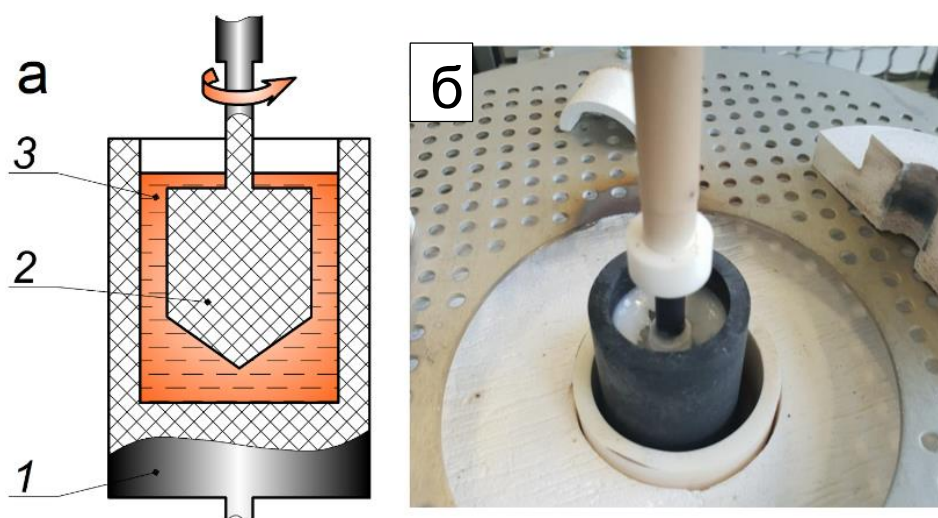


Рисунок 1.5 – Измерительная ячейка для определения вязкости: а – схема:

1 – контейнер для расплава с подставкой; 2 – тело вращения; 3 – расплав;

б – общий вид

Измерительная ячейка представляла собой цилиндрический контейнер, снабженный специальными пазами для закрепления в оснастке. Контейнер

предназначен для размещения исследуемого расплава. Внутри контейнера коаксиально размещали тело вращения. Тело вращения закрепляли на оси вращения. Вращение обеспечивали электродвигателем на пневматическом подвесе снабженным системой динамометров и датчиков для измерения крутящего момента и скорости вращения.

Части измерительной ячейки в соприкосновении с расплавом были выполнены из конструкционного графита плотностью 1.8 г/см^3 . Точность геометрии внутренней поверхности оснастки составляла $\pm 5 \text{ мкм}$.

Образцы солевых смесей размещали в измерительной ячейке, затем расплавляли. После расплавления и выдержки 40 минут проводили измерения. Измерения проводили в токе аргона марки «ос.ч.».

1.3.3 Измерение температуры ликвидуса

Термический анализ. В работе исследованы расплавы KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆ с мольным соотношением KF/KCl равным 0.8 и 2. Данные соотношения характеризуют центральную область тройной взаимной системы KF-KCl-KI и позволяют получить необходимую информацию о проекции температур ликвидуса в концентрационном треугольнике. Экспериментальные данные по температурам ликвидуса для систем KF-KCl-KI представлены в таблице 1.2 [35].

Таблица 1.2 – Температуры ликвидуса системы KF-KCl-KI, полученные методом термического анализа

| № | KF-KCl (0.8)-KI | | | T _{ликв} , К (°С) | № | KF-KCl (2/1)-KI | | | T _{ликв} , К (°С) |
|---|-----------------|--------------|-------------|----------------------------|----|-----------------|--------------|-------------|----------------------------|
| | KF мол.% | KCl мол.% | KI мол.% | | | KF мол.% | KCl мол.% | KI мол.% | |
| 1 | 45.00 | 55.00 | - | 878 (605) | 15 | 66.60 | 33.40 | - | 985 (712) |
| 2 | 40.50 | 49.50 | 10.00 | 848 (575) | 16 | 60.00 | 30.00 | 10.00 | 954 (681) |
| 3 | 38.25 | 46.75 | 15.00 | 838 (565) | 17 | - | - | - | - |

Продолжение таблицы 1.2

| № | KF-KCl (0.8)-KI | | | T _{ликв} , К (°С) | № | KF-KCl (2/1)-KI | | | T _{ликв} , К (°С) |
|----|-----------------|---------------|--------------|----------------------------|----|-----------------|---------------|--------------|----------------------------|
| | KF мол. % | KCl мол. % | KI мол. % | | | KF мол. % | KCl мол. % | KI мол. % | |
| 4 | 36.00 | 44.00 | 20.00 | 821 (548) | 18 | 53.30 | 26.70 | 20.00 | 932 (659) |
| 5 | 31.50 | 38.50 | 30.00 | 809 (536) | 19 | 46.60 | 23.40 | 30.00 | 909 (636) |
| 6 | 27.00 | 33.00 | 40.00 | 779 (506) | 20 | 40.00 | 20.00 | 40.00 | 859 (586) |
| 7 | 25.00 | 31.00 | 44.00 | 761 (488) | 21 | - | - | - | - |
| 8 | 22.50 | 27.50 | 50.00 | 788 (515) | 22 | 33.30 | 16.70 | 50.00 | 807 (534) |
| 9 | - | - | - | - | 23 | 37.00 | 19.00 | 54.00 | 775 (502) |
| 10 | 18.00 | 22.00 | 60.00 | 823 (550) | 24 | 26.60 | 13.40 | 60.00 | 811 (538) |
| 11 | 13.50 | 16.50 | 70.00 | 863 (590) | 25 | 20.00 | 10.00 | 70.00 | 852 (579) |
| 12 | 11.25 | 13.75 | 75.00 | 875 (602) | 26 | 16.70 | 8.30 | 75.00 | 869 (596) |
| 13 | 9.00 | 11.00 | 80.00 | 901 (628) | 27 | 13.30 | 6.70 | 80.00 | 890 (617) |
| 14 | - | - | 100.00 | 954 (681) [34] | 28 | - | - | 100.00 | 954 (681) [34] |

Результаты термического анализа показывают, что добавки иодида калия в расплав KF-KCl (0.8) приводят к снижению температуры ликвидуса вплоть до эвтектической точки. Для системы состава KF-KCl (2/1) введение иодида калия имеет схожую тенденцию.

Полученные данные представлены в виде диаграммы состояния квазибинарных систем на рисунках 1.6 а и 1.6 б.

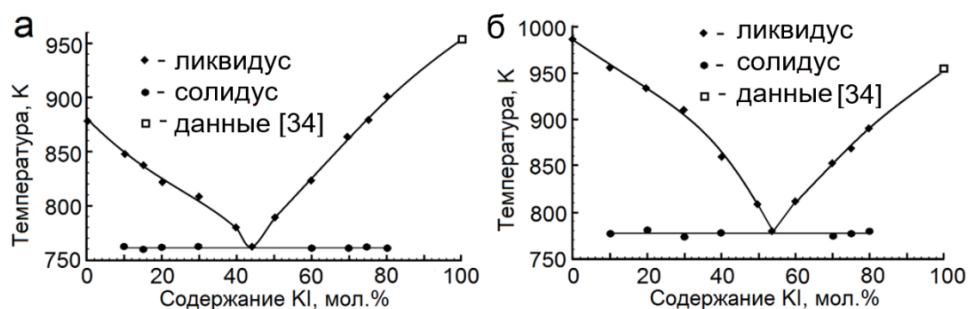


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния квазибинарных систем:

а – KF-KCl (0.8)-KI; б – KF-KCl (2/1)-KI

Полученные значения температур ликвидуса составов KF-KCl (2/1) и KF-KCl (0.8) согласуются с литературными данными [23,24].

Таким образом, диаграммы состояния квазибинарных систем KF-KCl (0.8)-KI, KF-KCl (2/1)-KI в области концентрации второго компонента представляют собой диаграммы эвтектического типа. Выявлено, что квазибинарная эвтектика для расплава KF-KCl (0.8)-KI соответствует концентрации 44 мол. % KI и температуре 761 К. Для расплава KF-KCl (2/1)-KI эвтектическая точка соответствует концентрации KI 54 мол.% и 775 К.

Синхронный термический анализ. Данные, полученные методом термического анализа, верифицировали методом СТА, для расплавов (таблица 1.1. № 12) с содержанием KI 75 мол.% представлены на рисунке 1.7.

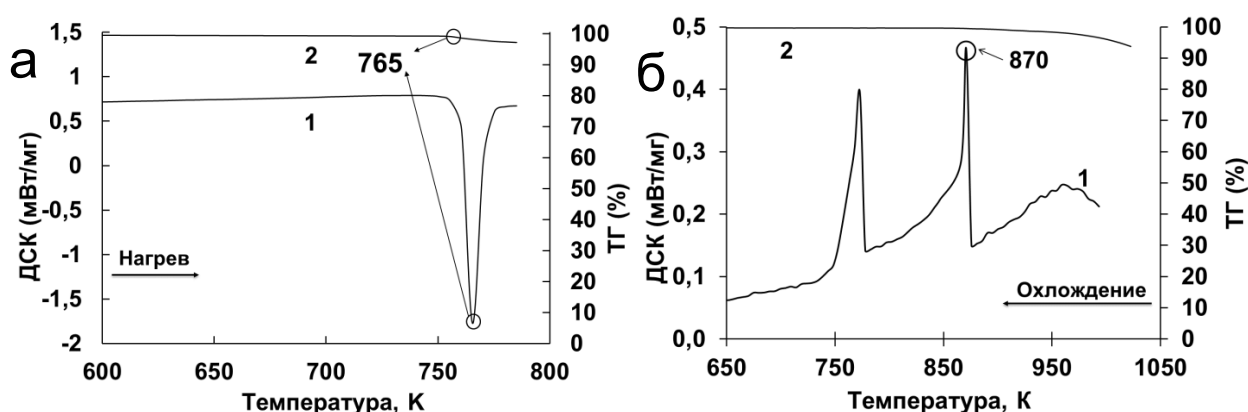


Рисунок 1.7 – ДСК-термограммы, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрического анализа (2) трехкомпонентной системы KF-KCl-KI: а – KF-KCl (0.8)-KI (44 мол.%); б – KF-KCl (0.8) -KI (75 мол.%)

Наименьшей температурой ликвидуса в тройной системе обладает эвтектический состав KF-KCl (0.8)-KI (44 мол.%) (рисунок 17 а). Согласно литературе [23] данный состав плавится при температуре 761 К. Из полученных нами ДСК и ТГ следует, что эвтектическая точка равна 765 К. Разница между нашими и литературными данными составляет 4 К или 0.5 %.

На рисунке 1.7 б представлены данные ДСК и ТГ для состава № 12 (таблица 1.2), который является одним из перспективных фоновых расплавов системы KF-KCl-KI с мольным отношением KF/KCl=0.8. Установлено, что температура ликвидуса исследуемого состава составляет 870 К, что хорошо согласуется с данными термического анализа: разница между результатами, полученными разными методами составляет 5 К или 0.5 %.

Следует отметить общую закономерность, характерную для результатов, полученных методом СТА. Начало потери массы образцов происходит практически сразу при достижении температуры ликвидуса. Вероятно, для исследуемых расплавов это может являться одним из подтверждений прохождения точки ликвидуса [35].

Термический анализ. Гексафторсиликат калия вводили в электролит с содержанием KI 75 мол.%. Такой состав имеет низкую температуру плавления в сравнении с чисто хлоридно-фторидными. Были получены данные о влиянии концентрации кремния в виде K_2SiF_6 на диапазон гомогенности расплава KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 , данные представлены на рисунке 1.8 и в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Температуры ликвидуса и солидуса в системах KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (0-4 мол.%)

| № | Состав | Концентрация K_2SiF_6 , мол.% | Температура ликвидуса, К | Температура солидуса, К |
|---|---|---------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 | 0.00 | 869 | 852 |
| 2 | | 0.23 | 855 | 855 |
| 3 | | 0.50 | 891 | 852 |
| 4 | | 1.00 | 927 | 857 |
| 5 | | 2.00 | 935 | 856 |
| 6 | | 3.00 | 937 | 855 |
| 7 | | 4.00 | 938 | 857 |

По результатам предварительных экспериментов установлено, что содержание в расплаве иодида калия 75 мол.% способствовало равномерному росту кремниевых пленок, поэтому добавки K_2SiF_6 вводили именно в этот состав.

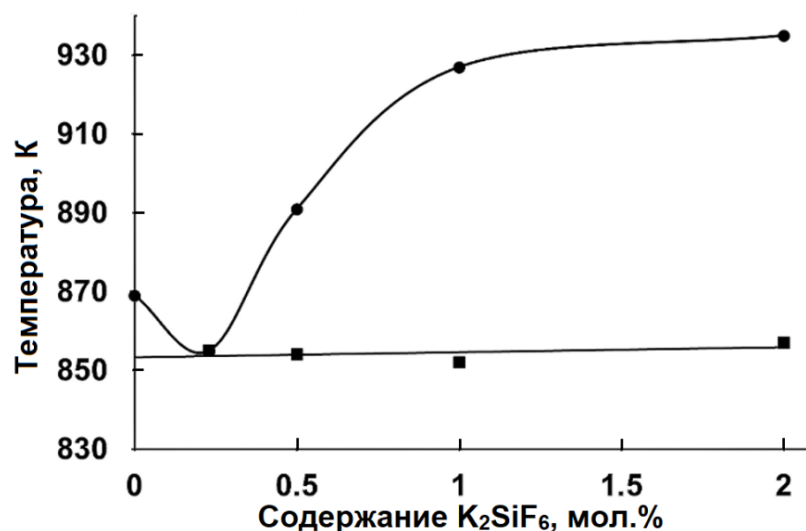


Рисунок 1.8 – Диаграмма состояния квазибинарной системы
KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)- K_2SiF_6

Выявлено, что четырехкомпонентная система имеет эвтектическую точку при концентрации гексафторсиликата калия 0.23 мол.% и соответствует температуре 855 К. Повышение концентрации гексафторсиликата калия до 1 мол.% в системе KCl (2/1)- KI (75 мол.%) приводит к повышению температуры ликвидуса до 927 К. Дальнейшее увеличение концентрации K_2SiF_6 не влияет на температуру ликвидуса предположительно ввиду низкой растворимости добавки.

Исследование влияния концентрации SiO_2 на температуру ликвидуса расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) показало, что добавка 1 мол.% диоксида кремния увеличивает температуру ликвидуса незначительно. Значения температур ликвидуса представлены в таблице 1.4 [36].

Таблица 1.4 – Температуры ликвидуса квазибинарной системы: KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) -SiO_2

| № | Расплав, мол.% | Добавка SiO_2 , мол.% | Температура ликвидус, К |
|---|--|--------------------------------|-------------------------|
| 1 | KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) -SiO_2 | 0.00 | 869 |
| 2 | | 0.23 | 858 |
| 3 | | 1.00 | 874 |

При концентрации SiO_2 0.23 мол.% в расплаве KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) -SiO_2 температура ликвидуса снижается до 858 К, последующее повышение концентрации до 1 мол.% приводит к увеличению температуры первичной кристаллизации до 874 К. Вероятно, изучаемый расплав способен взаимодействовать с диоксидом кремния за счет фторидных компонентов [37].

Исследовано влияние добавок диоксида кремния на температуру ликвидуса расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (1 мол.%) -SiO_2 . Результаты измерений приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Температуры ликвидуса квазибинарной системы: KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (1 мол.%) -SiO_2

| № | Расплав, мол.% | Добавка SiO_2 , мол.% | Температура ликвидус, К |
|---|--|--------------------------------|-------------------------|
| 1 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (1 мол.%) -SiO_2 | 0.00 | 925 |
| 2 | | 1.00 | 912 |
| 3 | | 2.00 | 934 |

В системе KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (1 мол.%) -SiO_2 с добавкой 1 мол.% SiO_2 температура ликвидуса расплава составляет 912 К, что на 13 К ниже, чем для состава без добавки диоксида кремния.

Синхронный термический анализ. Для расширения представлений о поведении кремнийсодержащих соединений в расплавах KF-KCl-KI $\text{-K}_2\text{SiF}_6$, KF-KCl-KI $\text{-K}_2\text{SiF}_6$ -SiO_2 были проведены ДСК и ТГ исследования совместно с масс-

спектрометрическими исследованиями паровой фазы над расплавом при 296-1023 К.

На рисунке 1.9 представлены типичные данные ДСК, ТГ расплава KF-KCl (2/1)-KI (55 мол.%) - K₂SiF₆ (10 мол.%) и данные масс-спектрометрии паровой фазы над исследуемым расплавом.

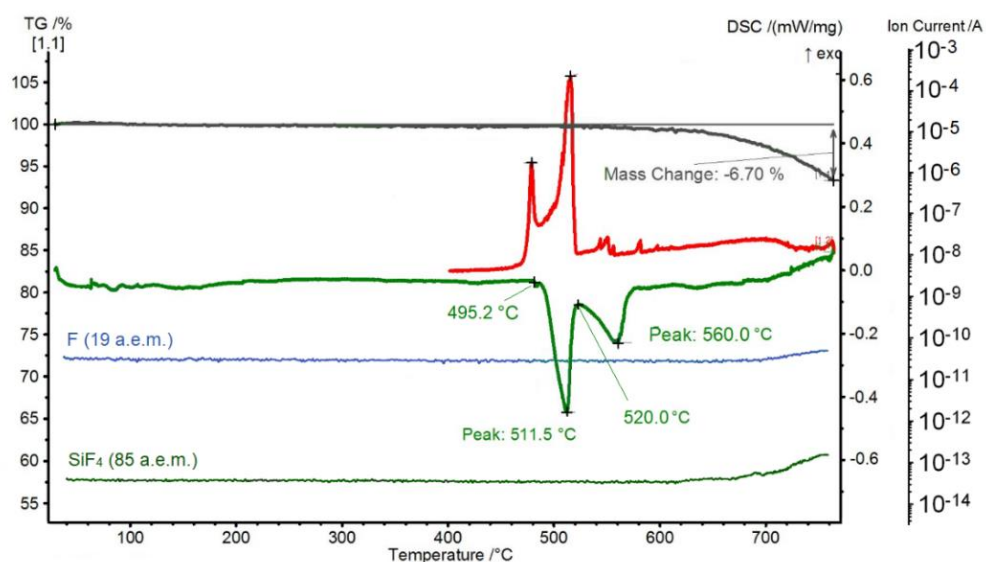


Рисунок 1.9 – Результаты анализа ДСК, ТГ расплава KF-KCl (2/1)-KI (55 мол.%) - K₂SiF₆ (10 мол.%) и масс-спектрометрии паровой фазы

Согласно полученным данным ДСК (рисунок 1.9), температура плавления смеси KF-KCl (2/1)-KI (55 мол.%) - K₂SiF₆ (10 мол.%) составила 768.5 К (495.2 °С), температура ликвидуса смеси 793 К (560 °С). Установлено, что температуры начала пиков, связанные с началом плавления совпадают в пределах погрешности измерений [38].

В образцах наблюдаются колебания теплового потока приблизительно до 473 К (200 °С), эти процессы не сопровождаются заметной убылью массы. Это может быть связано с разложением фаз типа K₂SiF_xI_y, что отчасти, предположительно, зависит от склонности к диспропорционированию иодфторсилановых соединений SiF₂I₂ и SiFI₃ (T_{кип.} 453 К (180 °С)) вплоть до

температуры кипения [39]. В предельном случае процесс может выражаться реакцией:

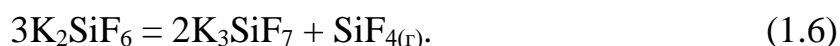


* – реакция протекает при охлаждении;

Расчеты показали, что ΔG реакции (1.5) имеет отрицательное значение при охлаждении до температуры 628 К (355 °С) и уже при 473 К (200 °С) составляет –1040.072 кДж/моль. Таким образом, очень вероятно, что колебания теплового потока связаны с промежуточными продуктами реакции (1.5).

Плавление солевых смесей KF-KCl (2/1)-KI (55 мол.%) - K₂SiF₆ (10 мол.%) сопровождалось потерей массы, которая достигала 6.7 %. Потеря массы расплава происходит после прохождения температуры ликвидуса.

После прохождения пика при 883 К (560 °С) наблюдается отклонение теплового потока в эндотермическом направлении. Подобное отклонение наблюдали в работе [27] и связывали с реакцией:



Согласно (1.6) возможно образование K₃SiF₇ с температурой плавления 1133 К [27]. Однако, тот же эффект, возможно, связан с реакцией термического разложения гексафторсиликата:



Несмотря на неопределенность механизма разложения соединения K₂SiF₆, по возрастанию ионного тока можно сделать вывод, что продуктом разложения является SiF₄.

Потеря массы расплава связана не только с реакцией разложения K₂SiF₆, но и с образованием и оседанием паров на холодных частях прибора состав которых не может быть детектирован данной методикой.

Следует отметить, что ионных токов, связанных с появлением соединений фтор-иодосиланов, не регистрировалось. Транспортный капилляр подачи паров в масс-спектрометре нагревали до 473 К, что выше температуры кипения SiF₃.

Полученные данные позволяют утверждать, что при температурах выше 883 К (560 °С) в расплавах KF-KCl (2/1)-KI (55 мол.%) - K₂SiF₆ (10 мол.%) начинается

выделение тетрафторида кремния и фторид-ионов, а реакций, сопровождающихся выделением смешанных галогенидов кремния, не наблюдается [38].

Типичные данные ДСК и ТГ расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$, содержащего SiO_2 , представлены на рисунке 1.10.

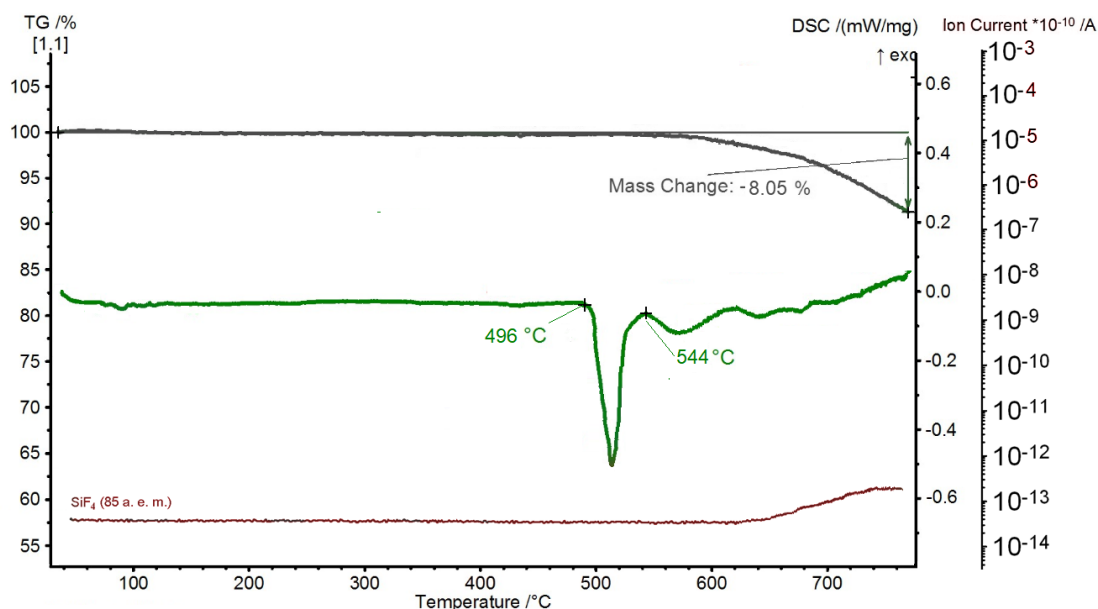
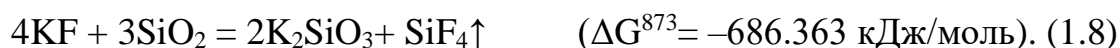


Рисунок 1.10 – Результаты анализа ДСК, ТГ расплава, мол. %:
 KF-KCl (2/1)- KI (55 мол. %)- K_2SiF_6 (10 мол. %)- SiO_2 (3 мол. %)

Температура ликвидуса электролита KF-KCl (2/1)- KI (55 мол. %)- K_2SiF_6 (10 мол. %)- SiO_2 (3 мол. %) составила 817 К (544 °С). Введение SiO_2 повышает температуру ликвидуса солевой смеси $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$. После добавления SiO_2 наблюдается увеличение ионного тока, связанного с выделением SiF_4 . Таким образом, добавка диоксида кремния к расплаву $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ приводит к дополнительному выделению тетрафторида кремния, за счет взаимодействия диоксида кремния с фторидом калия [40]. При сопоставлении полученных данных и данных [40] реакция может быть записана:



Таким образом, ДСК и ТГ расплавов показывают, что растворенный K_2SiF_6 в расплаве $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ разлагается с выделением тетрафторида кремния, начиная с температуры 993 К. Методом термогравиметрии расплава установлено,

что добавка диоксида кремния приводит к дополнительному увеличению потери массы расплава за счет выделения тетрафторида кремния согласно термодинамическим расчетам. Методом масс-спектрометрии установлено, что добавка SiO_2 в расплав $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ приводит к увеличению содержания SiF_4 в паровой фазе над расплавом. Реакций с образованием газообразных продуктов иодидно-фторидных соединений кремния не выявлено [38].

1.3.4. Исследование процесса разложения K_2SiF_6 в галогенидных расплавах при высоких температурах

При исследовании расплавов методами СТА были выявлены эндотермические эффекты, связанные с разложением гексафторсиликата калия в составе галогенидных расплавов. Механизм (1.6) предполагает образование твердого продукта гексафторсиликата калия. Механизм (1.7) не предполагает образование твердых продуктов. В обоих случаях предполагается наличие газообразного тетрафторида кремния в продуктах реакций. Эндотермические эффекты, связанные с разложением гексафторсиликата, наблюдали в работе [27] и предположительно соотнесли с реакцией (1.6). Принципиальное значение имеет образование твердого продукта, что сказывается на условиях электроосаждения. Образцы расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ на основе эвтектики KF-KCl с добавкой 10 мол.% K_2SiF_6 были использованы для исследования вязкости при разных температурах, из-за известного расположения поля кристаллизации K_3SiF_7 [41] и имеющихся сведений об относительной стабильности $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$.

Синхронный термический анализ электролита $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%) проводили в диапазоне температур 293-1113 К. Результаты представлены на рисунке 1.11.

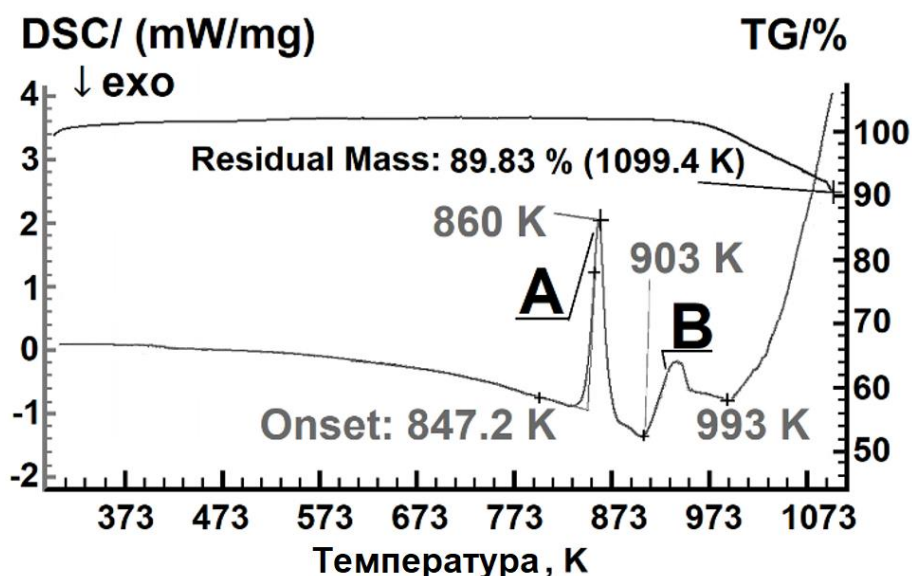


Рисунок 1.11 – Результаты синхронного термического анализа электролита
 $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%)

По данным полученным при помощи ДСК (рисунок 1.11) наблюдается значительные по амплитуде изменения теплового потока, начиная с 847.2 К. Температура эндотермического пика А (рисунок 1.11) соответствует данным для тройной эвтектики $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, представленным в литературе [41]. Тепловой эффект, отвечающий изменению теплового потока В (рисунок 1.11), соответствует температуре ликвидуса системы $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%). Температура начала перехода В при 903 К согласуется с литературными данными [27], полученными для $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%) и соответствует температуре ликвидуса системы: разница между результатами составила 10 К. Таким образом, начиная с температуры 903 К расплав $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%) является гомогенным. При температуре 993 К наблюдается начало эндотермического процесса, который связан с разложением расплава [27] по реакциям (1.6) или (1.7) [42].

Вязкость. В рамках данного диссертационного исследования было проведено измерение вязкости. Изменение состава значительно сказывается на вязкости расплава. Вязкость исследовали в диапазоне температур 876-1055 К. Значения вязкости расплава $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%) представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Температурная зависимость вязкости расплава KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%)

| Т, К | η , мПа·с | Т, К | η , мПа·с | Т, К | η , мПа·с | Т, К | η , мПа·с |
|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|
| 1055 | 1.701 | 984 | 2.091 | 906 | 2.709 | 886 | 3243.560 |
| 1048 | 1.738 | 980 | 2.105 | 903 | 2.799 | 886 | 10966.800 |
| 1046 | 1.740 | 976 | 2.121 | 899 | 2.709 | 884 | 12251.100 |
| 1042 | 1.748 | 973 | 2.137 | 898 | 2.425 | 883 | 12251.100 |
| 1040 | 1.789 | 969 | 2.145 | 898 | 5.565 | 883 | 13685.900 |
| 1038 | 1.790 | 965 | 2.19 | 897 | 6.217 | 882 | 13685.900 |
| 1035 | 1.808 | 962 | 2.191 | 896 | 7.759 | 881 | 17079.100 |
| 1033 | 1.819 | 958 | 2.241 | 895 | 10.233 | 881 | 21313.600 |
| 1029 | 1.828 | 956 | 2.273 | 895 | 12.771 | 879 | 21313.600 |
| 1026 | 1.839 | 952 | 2.293 | 894 | 24.819 | 878 | 18051.500 |
| 1022 | 1.841 | 949 | 2.255 | 894 | 34.600 | 880 | 26598.000 |
| 1019 | 1.866 | 945 | 2.295 | 893 | 40.853 | 879 | 29713.000 |
| 1016 | 1.875 | 941 | 2.391 | 892 | 48.236 | 878 | 35082.500 |
| 1012 | 1.881 | 936 | 2.425 | 892 | 53.884 | 877 | 31404.700 |
| 1009 | 1.915 | 933 | 2.425 | 889 | 53.884 | 878 | 41422.300 |
| 1005 | 1.928 | 928 | 2.605 | 889 | 60.195 | 878 | 48907.900 |
| 1001 | 1.937 | 924 | 2.655 | 889 | 75.119 | 877 | 57746.200 |
| 995 | 1.956 | 917 | 2.675 | 889 | 88.694 | 877 | 72063.500 |
| 989 | 1.965 | 911 | 2.695 | 888 | 959.321 | 876 | 85086.300 |

На рисунке 1.12 представлены зависимости вязкости расплава KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%) от температуры в диапазоне 903-1055 К.

Выявлено, что зависимость $\ln(\eta)$ от $1/T$ может быть разделена на два линейных участка. Установлено, что вплоть до температуры 993 К наблюдается участок (рисунок 1.12, поз. 4) изменения вязкости, который отвечает жидкому состоянию расплава KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%). На участке 4 (рисунок 1.12) согласно ДСК (рисунок 1.11) не наблюдается выраженных процессов, вызывающих изменение теплового потока. Участок 3 (рисунок 1.12) при 993-1055

К соответствует участку зависимости ДСК, в котором наблюдается выраженный эндотермический процесс, связанный с разложением гексафторосиликата калия. При 993-1055 К происходит изменение состава расплава, что отражается на вязкости.

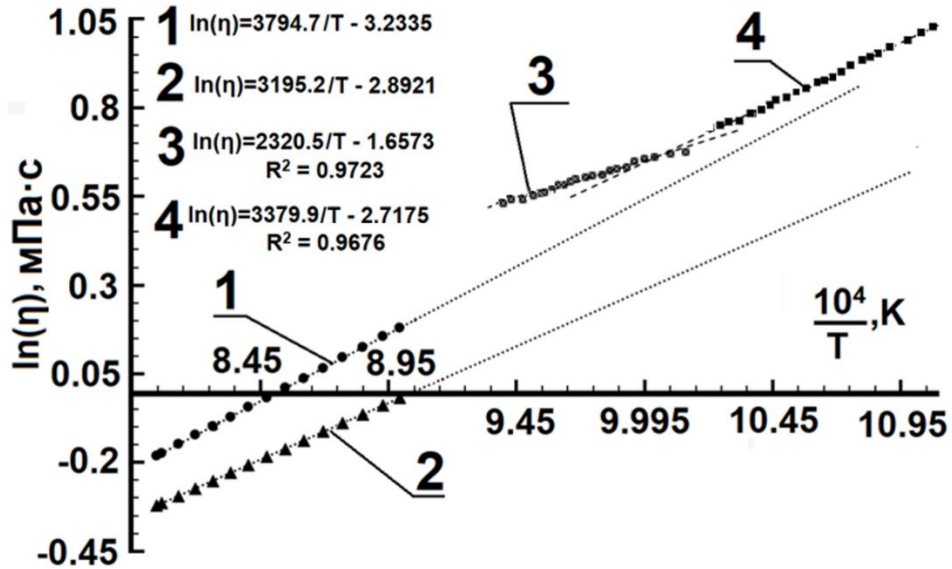


Рисунок 1.12 – Температурная зависимость вязкости расплавов:

1 – KF-KCl (1/1) [28]; 2 – KF-KCl (1/1) [29]; 3 – KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%) при 993-1055 К; 4 – KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%) при 903-993 К

Получены сведения для практического ведения электролиза, которые означают, что состав расплава KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%) в ходе технологических операций может быть скорректирован дополнительным добавлением K₂SiF₆.

Таким образом, для расчетов вязкости может быть использовано уравнение с диапазоном применимости 903-993 К:

$$\ln(\eta) = -2.7175 + 3379.9/T, \quad (1.9)$$

где η – вязкость расплава, мПа·с; T – температура, К.

Значительное возрастание вязкости обнаружено в диапазоне температур 876-903К. Область 876-903 К, согласно данным ДСК, находится между температурами ликвидуса и солидуса KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%) расплава.

Данные по зависимости вязкости расплава (KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%) при 876-903 К показаны на рисунке 1.13.

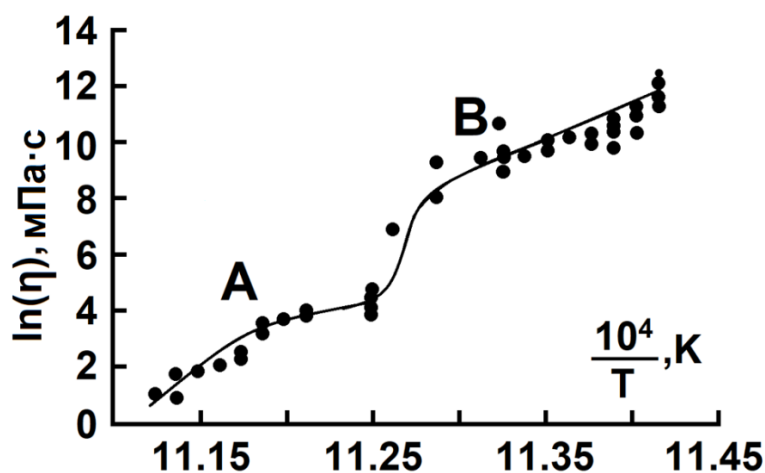


Рисунок 1.13 – Данные измерения вязкости KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%) расплава при 876-903 К

При измерениях ниже точки ликвидуса расплава KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%) выявлено, что вязкость снижается нелинейно. Известно, что при этих температурах происходит выпадение твердой фазы, что характерно для многокомпонентных жидкостей в процессе кристаллизации. Для кривой зависимости вязкости от температуры характерны два участка А и В (рисунок 1.13). Согласно фазовой диаграмме KF-KCl-K₂SiF₆ [41] такое разделение может быть из-за кристаллизации компонентов расплава. Участок В, по-видимому, связан с выпадением кристаллов K₃SiF₇. Участок А, вероятно, с началом кристаллизации смеси KF-KCl.

Сопоставив данные по изменению вязкости расплава можно предположить, что при температурах разложения гексафторсиликата калия твердой фазы не выделяется и накопления ее не происходит. Следовательно, исследования расплава KF-KCl (0.8)-K₂SiF₆ (10 мол.%) методом СТА и ротационным измерением вязкости позволяют выделить и охарактеризовать область 903-993 К, как диапазон гомогенности жидкого состояния. При температурах выше 993 К начинается разложение компонентов расплава по реакции (1.7) и снижение

концентрации кремния. Расплав $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%) не является гомогенным в температурном диапазоне 993-1055 К для него характерно наличие газовой фазы в объеме электролита.

Установлено, что разложение растворенного K_2SiF_6 в расплавах галогенидов калия протекает с образованием фторида калия и газообразного SiF_4 . Для расплавов $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%) процесс разложения не сопровождается выпадением твердой фазы.

На основании анализа физико-химических свойств исследуемых солевых систем показано, что наиболее подходящим электролитом для получения кремниевых пленок и нановолокон кремния электролизом является смесь фторида и хлорида калия с мольным соотношением KF-KCl (2/1) . Такой состав способен растворять необходимое количество кремнийсодержащих компонентов за счет значительного содержания фторида калия. В связи с этим он является наиболее подходящий для технологии электроосаждения кремния. В соответствии с полученными результатами и анализом литературных источников дальнейшие исследования целесообразно проводить в солевой смеси с мольным соотношением KF-KCl (2/1) [42].

1.4 Исследование электропроводности расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$

1.4.1 Методика определения удельной электропроводности

Измерения электропроводности проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса, который основан на регистрации импеданса (комплексного сопротивления) электрохимической системы в зависимости от частоты переменного тока малой амплитуды. Все измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата *AUTOLAB PGSTAT 302N* (Metrohm Autolab B.V., Нидерланды) в интервале частот переменного тока от 100 Гц до 105 Гц с амплитудой напряжения переменного тока 5 мВ. Из диаграммы импеданса

определяли сопротивление образца (по активной части импеданса в точке пересечения годографа с осью абсцисс). Сопротивление, которое определяется частотно независимой активной составляющей импеданса, принималось за сопротивление электролита, из которого рассчитывали значения электропроводности (уравнение 1.10).

$$\chi = \frac{K}{R_{\Sigma}}, \quad (1.10)$$

где χ – удельная электропроводность, $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$; K – константа ячейки, см^{-1} ; R_{Σ} – сопротивление электролита, Ом.

Измерение электропроводности проводили в ячейке с параллельными электродами и в ячейке с капиллярным устройством. Схемы ячеек представлены на рисунках 1.14 и 1.16.

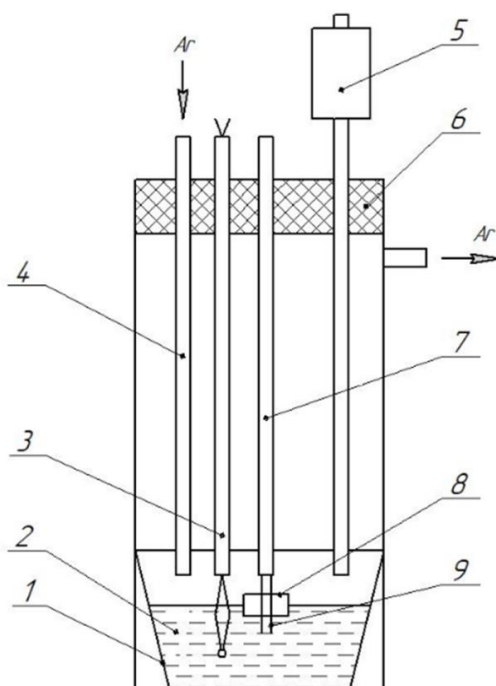


Рисунок 1.14 – Схема измерительной ячейки с двумя параллельными электродами: 1 – тигель из стеклоуглерода; 2 – исследуемый расплав; 3 – термопара Pt – Pt/Rh (тип S) в алуновом чехле; 4 – трубка подачи инертного газа; 5 – шлюз для ввода добавок; 6 – пробка из фторопласта; 7 – алуновый чехол для электродов в кварцевом кожухе; 8 – фиксирующее устройство из нитрида бора; 9 – параллельные молибденовые электроды

Определение константы ячейки с параллельными электродами проводили в эвтектическом расплаве CsCl-KCl-NaCl. Для определения константы ячейки использовали данные, представленные в литературе [43]. Константа ячейки снижалась с уменьшением температуры в пределах 823-1023 К и составила 0.55-0.68 см⁻¹ (рисунок 1.15).

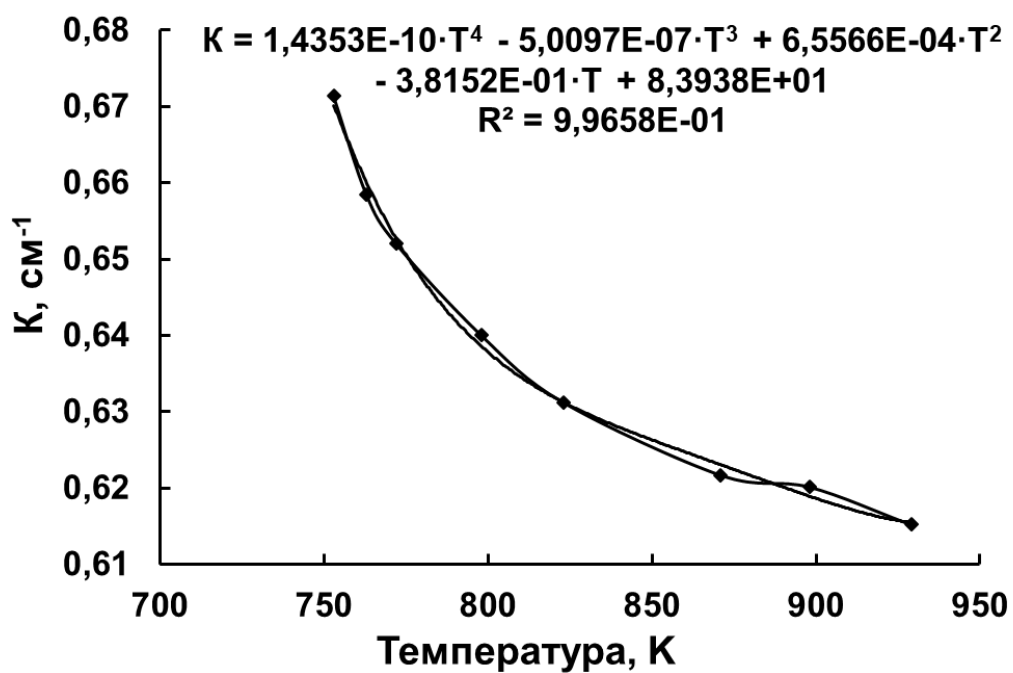


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость константы ячейки с параллельными электродами

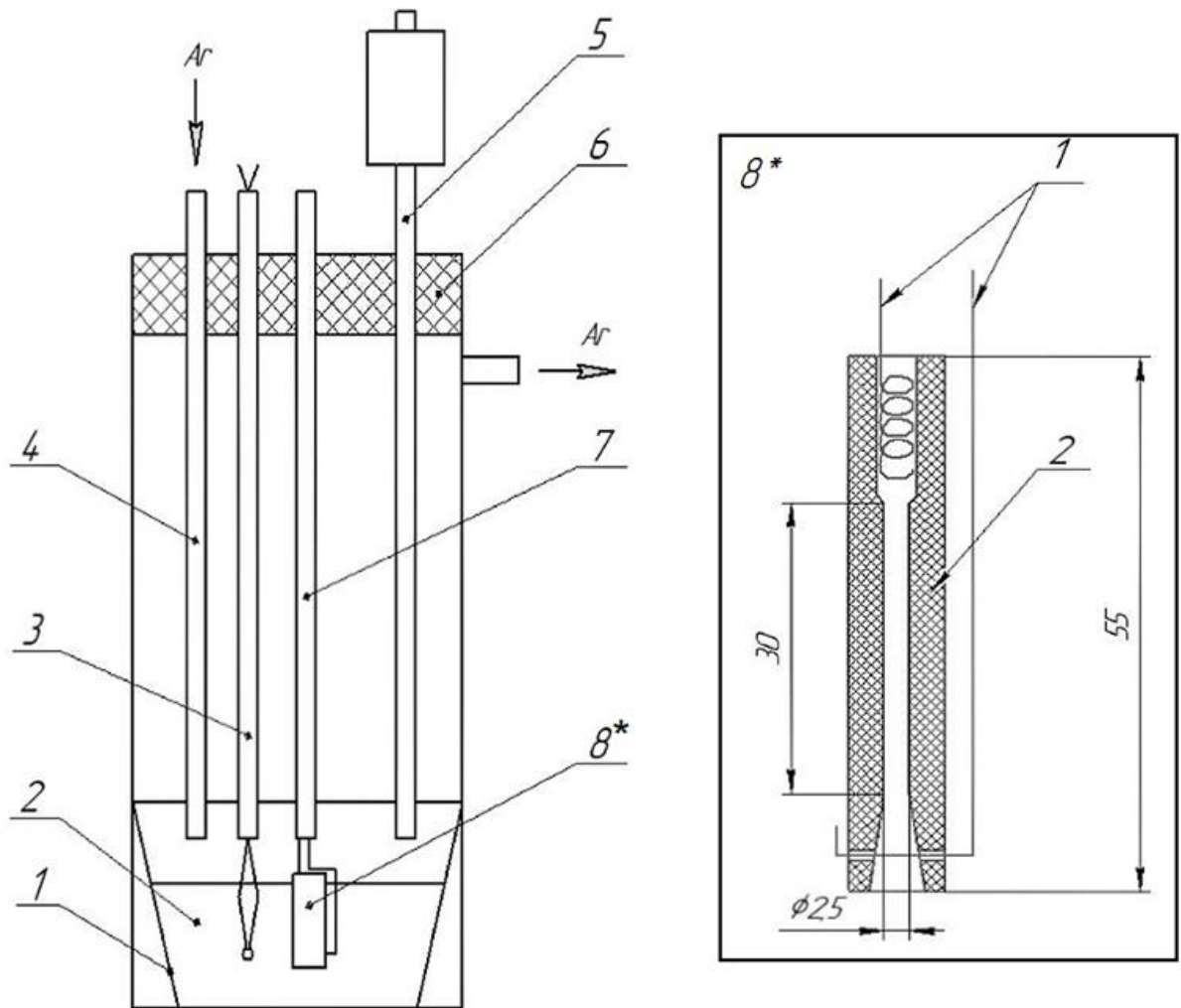


Рисунок 1.16 – Схема измерительной ячейки с электродом капиллярного типа:
 1 – тигель из стеклоуглерода; 2 – исследуемый расплав; 3 – термопара Pt – Pt/Rh (тип S) в алундовом чехле; 4 – трубка подачи инертного газа; 5 – шлюз для подачи добавок; 6 – пробка из фторопласта; 7 – алундовый чехол для электродов в кварцевом кожухе; 8* – капиллярное устройство;
 Внутри 8*: 1 – Pt электроды; 2 – капилляр из пиролитического нитрида бора

Стеклоуглеродный тигель 1 с исследуемым электролитом 2 помещали на дно кварцевой пробирки, которую плотно закрывали пробкой из вакуумной резины 6, имеющей отверстия для электродов, термопары 3 и подачи инертного газа. Трубки для подачи газа, чехлы электродов были изготовлены из алунда. Платино-платинородиевую термопару погружали непосредственно в расплавленную соль. Капиллярное устройство 8 погружали в расплав на глубину 40 мм и измеряли сопротивление объёма электролита, находящегося в капилляре

между двумя платиновыми электродами. Устройство находилось в фиксированном состоянии в течение всего эксперимента. Капиллярное устройство 8 представляло собой пиролитический нитрид бора и две платиновые проволоки, одна из которых была закручена спиралью в верхней части капилляра, вторую установили в нижнюю часть.

Определение константы ячейки с капиллярным устройством проводили в расплаве KI. Измерения проводили в интервале температур от 973 К до 1053 К. Для определения константы ячейки использовали данные, представленные в литературе [44,45]. Константа ячейки снижалась с уменьшением температуры в пределах 973-1053 К и составляла 11-12.05 см⁻¹ (рисунок 1.17).

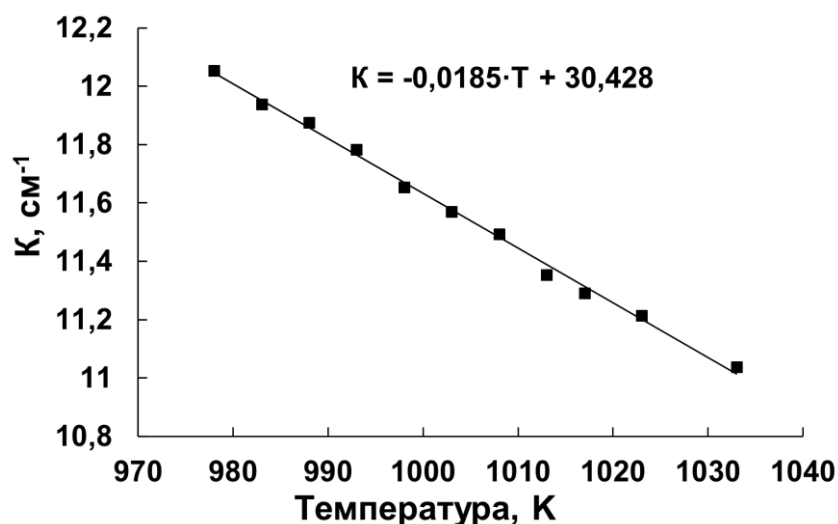


Рисунок 1.17 – Температурная зависимость константы ячейки с капиллярным устройством

1.4.2 Измерение удельной электропроводности

Измерения электропроводности проводили в ячейках двух типов. Все составы KF-KCl-KI (0-100 мол.%) исследовали в ячейки с параллельными электродами, некоторые составы для проверки измерили в ячейки с электродом капиллярного типа, разница в результатах, полученных в двух разных ячейках не превышала 2 %. Все эксперименты с добавлением гексафторсиликата калия и

диоксида кремния проводили в ячейки с электродом капиллярного типа. Электропроводность систем KF-KCl-KI измеряли в температурном диапазоне от 973 до 1043 К. Температурные зависимости электрической проводимости солевой смеси от концентрации KI представлены на рисунке 1.18.

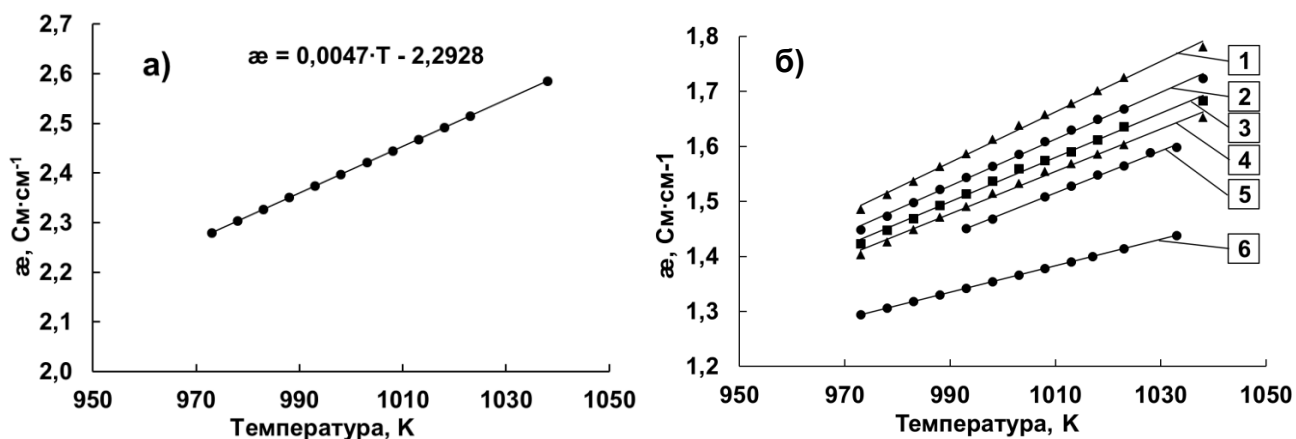


Рисунок 1.18 – Температурные зависимости электропроводности расплава KF-KCl (2/1) при содержании KI, мол.%

а): 0. б): 1 – 30; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 80; 5 – 90; 6 – 100

На рисунке 1.19 представлены зависимости удельной электропроводности при температурах 1023, 998, 973 К в зависимости от содержания иодида калия в солевой смеси.

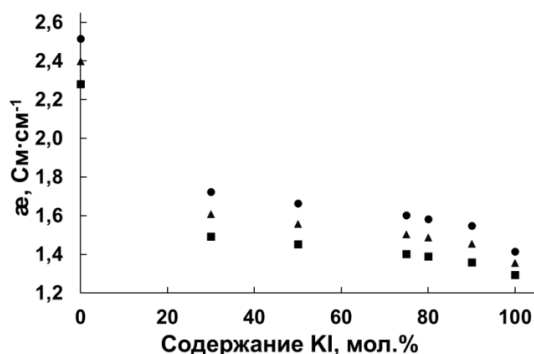


Рисунок 1.19 – Концентрационные зависимости изменения электропроводности расплава KF-KCl-KI при мольном соотношении KF-KCl (2/1) и температурах, К: ● – 1023; ▲ – 998; ■ – 973

Добавка иодида калия в расплав KF-KCl приводит к значительному снижению электропроводности. При температуре 1023 К происходит снижение удельной электропроводности от $2.51 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ до $1.55 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ (при содержании KI 90 мол.%). При этом расплавы на основе KF-KCl-KI обладают более низкими температурами ликвидуса по сравнению со фторидно-хлоридными. Таким образом, находясь в гомогенном состоянии при более низких температурах, они обладают более высоким сопротивлением. Поскольку, чем меньше разница в сопротивлении электролита и осаждаемого материала, тем равномернее будет рост кремниевого осадка по поверхности подложки, что делает исследуемые электролиты более перспективными для синтеза пленок кремния [46]. Исследовано влияние содержания K_2SiF_6 на электропроводность расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)- K_2SiF_6 . Зависимости изменения электропроводности от температуры представлены на рисунке 1.20.

Синтез кремниевых материалов из расплавов системы KF-KCl-KI может производиться в присутствии таких кремнийсодержащих компонентов, как гексафторсиликат калия и диоксид кремния. Синтез в присутствии диоксида кремния еще не исследован, однако высокое сродство кремния к кислороду позволяет предположить, что при определенных условиях кислород будет присутствовать в расплаве.

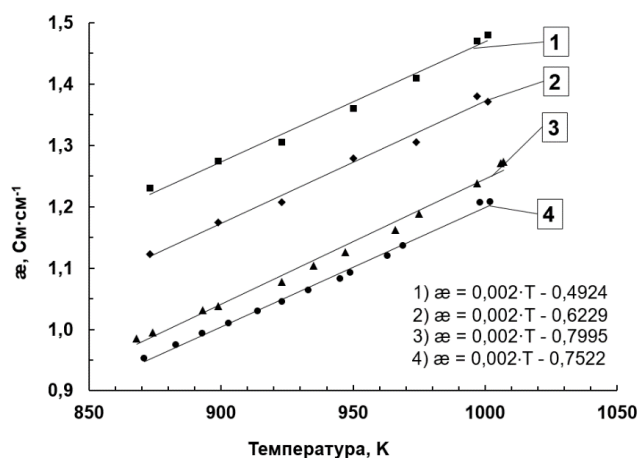


Рисунок 1.20 – Температурные зависимости изменения электропроводности расплава KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)- K_2SiF_6 при содержании K_2SiF_6 , мол.%:

1 – 0; 2 – 0.23; 3 – 1; 4 – 2

Экспериментальные зависимости электропроводности могут быть аппроксимированы линейными уравнениями, представленными на рисунке 1.20 [36]. Добавки гексафторсиликата калия к расплаву KF-KCl-KI приводят к уменьшению электропроводности, что, вероятно, связано с появлением в расплаве комплексных группировок кремния [37].

Также изучено влияние содержания диоксида кремния в составе расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%) - SiO₂ на электропроводность. Результаты измерения электропроводности представлены на рисунке 1.21.

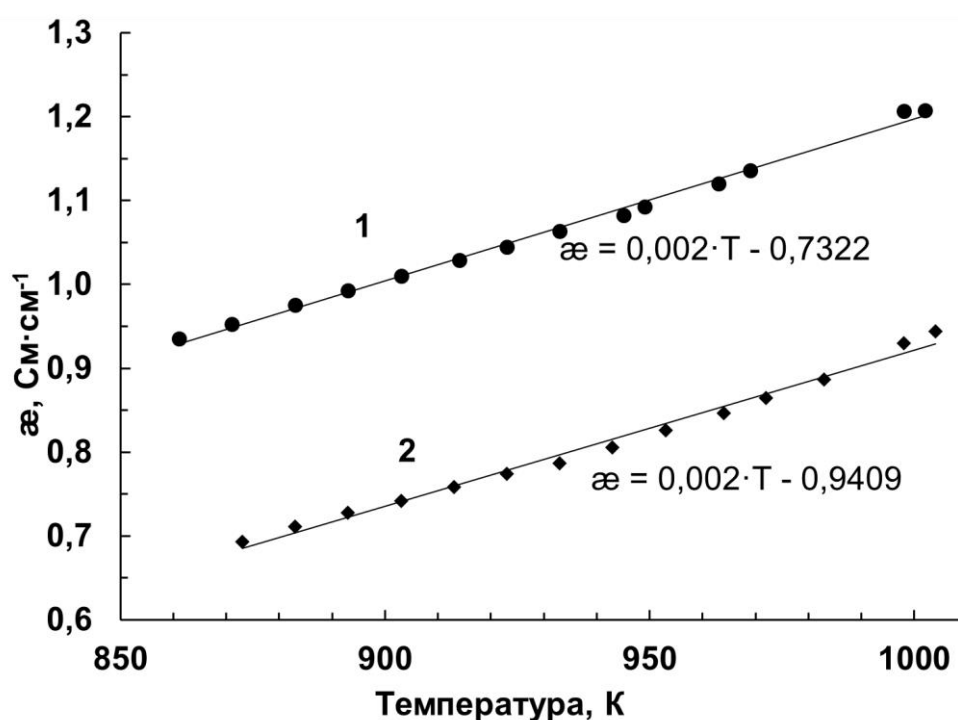


Рисунок 1.21 – Температурные зависимости изменения электропроводности расплава KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%) при различных концентрациях SiO₂, мол.‰: 1 – 0; 2 – 1

Добавки диоксида кремния к расплаву KF-KCl-KI-K₂SiF₆ приводят к снижению электропроводности ввиду появления изолированных, достаточно устойчивых силикатных тетраэдров [SiO₄]⁴⁻ [37].

1.5 Выводы по главе 1

Методом термического анализа и СТА определены температуры первичной кристаллизации расплавов KF-KCl-KI при мольном соотношении KF/KCl, равном 0.8 и 2. Для построения квазибинарных диаграмм были также определены температуры солидуса. Показано, что квазибинарные диаграммы состояния расплавов KF-KCl (0.8)-KI, KF-KCl (2/1)-KI могут быть отнесены к эвтектическому типу. Для расплава KF-KCl (0.8)-KI квазибинарная эвтектика находится при концентрации KI 44 мол.% и температуре 765 К, для расплава KF-KCl (2/1)-KI эвтектическая точка соответствует концентрации иодида калия 54 мол.% и температуре 775 К. Разница между результатами полученными разными методами не превышала 5 К.

Исследовано влияние концентрации кремнийсодержащих соединений на температуру ликвидуса расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂. Добавка гексафторсиликата калия в количестве 0.23 мол.% к расплаву KF-KCl-KI приводит к снижению температуры плавления до 855 К, последующие добавки до 1 мол.% приводят к увеличению температуры ликвидуса до 927 К, дальнейшее увеличение концентрации K₂SiF₆ не влияет на температуру первичной кристаллизации. Добавка SiO₂ в количестве 1 мол.% к расплаву KF-KCl-KI-K₂SiF₆ приводит к незначительному снижению температуры ликвидуса на 13 К.

ДСК и ТГ показывают, что растворенный K₂SiF₆ в расплаве KF-KCl-KI-K₂SiF₆ разлагается с выделением тетрафторида кремния при температуре выше 993 К. Методом термогравиметрии установлено, что добавка диоксида кремния приводит к увеличению потери массы расплава из-за дополнительного выделения тетрафторида кремния за счет образования силикатных структурных единиц, что подтверждается термодинамическими расчетами. Методом масс-спектрометрии установлено, что добавка SiO₂ в расплав KF-KCl-KI-K₂SiF₆ приводит к увеличению содержания SiF₄ в паровой фазе над расплавом. Реакций с образованием газообразных продуктов смешанных иодидно-фторидных соединений кремния не выявлено.

Исследования расплава $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%) методом СТА и ротационным измерением вязкости установлено, что разложение растворенного K_2SiF_6 в расплавах галогенидов калия протекает с образованием фторида калия и газообразного SiF_4 . Для расплавов $\text{KF-KCl (0.8)-K}_2\text{SiF}_6$ (10 мол.%) процесс разложения не сопровождается образованием твердых продуктов.

Изучена удельная электропроводность расплавленных смесей $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ в зависимости от состава в диапазоне температур 860-1043 К. Для состава KF-KCl (2/1)-KI при температуре 973 К происходит снижение удельной электропроводности от $2.28 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $1.36 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (при содержании KI 90 мол.%). Для системы KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) снижение электропроводности происходит от $1.683 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $1.423 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при температурах от 1038 К до 973 К соответственно. Увеличение концентрации K_2SiF_6 и/или SiO_2 приводит к уменьшению электропроводности.

ГЛАВА 2. ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂

2.1 Литературный обзор

В основу технологий получения кремниевых материалов из расплавов на основе KF-KCl-KI должны быть положены данные о физико-химических свойствах расплавов. Изменение состава солевой смеси позволяет варьировать характеристики электролита, что важно для управления процессом электрокристаллизации. Несмотря на преимущество иодосодержащих расплавов в виде более низкой температуры плавления, их свойства недостаточно исследованы.

Помимо полученных в первой главе данных по температурам ликвидуса и электропроводности расплавленных смесей KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂, также требуется исследование объемных и поверхностных свойств кремнийсодержащих расплавов. Знание изменения плотности расплавов необходимо для практической реализации процессов, аппаратов и устройств. Не менее важно, что объемные свойства являются структурочувствительными и позволяют расширить представления о процессах взаимодействий в расплавах.

В работе [47] представлены результаты исследований плотности и мольного объема бинарных расплавов системы KCl-K₂SiF₆. Плотность расплавленной смеси исследовали методом максимального давления пузырька газа в зависимости от содержания гексафторсиликата калия от 0 до 60 мол.% в интервале температур 1007-1237 К.

В исследовании [48] имеются данные по плотности и мольным объемам двойных смесей: KF-KCl, KF-KI, KCl-KI. Представлены расчетные значения мольных объемов двойных смесей, полученные с использованием значений плотности. Показано, что при 1100 К добавка иодида калия к KF сильнее влияет на изменение мольного объема, чем к KCl. Установлено, что в двойных системах

объем моля солевых смесей увеличивается по мере роста в ней доли тяжелого аниона. Анализ результатов, обобщенных в работе [46], свидетельствует о сложном взаимодействии в тройной системе KF-KCl-KI.

Авторы [27] исследовали плотность в расплавленной системе KF-KCl-K₂SiF₆-SiO₂. Добавки диоксида кремния приводят к увеличению плотности и уменьшению мольного объема. В работе [33], где изучалась система Na₃AlF₆-SiO₂, также установлено, что плотность расплавов увеличивается с добавлением диоксида кремния.

При разработке технологии получения кремния необходимо измерить плотность расплавов KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂, для оптимизации получения кремниевых осадков.

Поверхностное натяжение – это важный физико-химический параметр для процессов электролиза расплавленных солей. Знание закономерностей изменения поверхностного натяжения помогут объяснить взаимодействия между компонентами сложных расплавленных смесей [49,50]. В связи с этим, значительное количество исследований было направлено на изучение поверхностного натяжения расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей [50].

В работе [49] авторы слайдовым методом измеряли поверхностное натяжение расплавленных солей XF₃-LiF (X=La и Nd) с содержанием XF₃=20-40 мол.%) в диапазоне температур 1223-1423 К. Исследователи продемонстрировали, что поверхностное натяжение линейно уменьшалось с повышением температуры и нелинейно увеличивалось с увеличением мольной доли XF₃. При 1323 К поверхностное натяжение расплавов солей XF₃-LiF-X₂O₃ сначала увеличивалось с увеличением X₂O₃ и достигало максимального значения вблизи растворимости X₂O₃ в расплавах солей XF₃-LiF, а затем уменьшалось при постоянном добавлении X₂O₃.

Работа [50] посвящена измерению плотности и поверхностного натяжения расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей (LiCl-KCl; NaCl-LiCl и др.) в зависимости от температуры и ионного состава. Поверхностное

натяжение расплавов авторы измеряли методом максимального давления газа в платиновом капилляре, а плотность – методом погружения платинового цилиндра. Полученные данные приведены в виде уравнений для температурных зависимостей. Авторы также установили, что мольный объем смесей отклоняется от аддитивных величин в сторону больших значений, причем отклонение тем больше, чем больше разница в размерах сменяющих друг друга ионов. Авторами получены отношения поверхностного натяжения к мольному объему расплавленных галогенидов щелочных металлов.

В работе [51] представлены данные по поверхностному натяжению двойных систем KF-KCl, KF-KI, KCl-KI как функции от температуры и состава расплава. Отмечено, что поверхностное натяжение бинарных расплавленных смесей линейно уменьшается с повышением температуры, как и в случае индивидуальных солей. Установлено, что поверхностное натяжение в бинарных смесях отклоняется от аддитивных величин в сторону меньших значений. Отклонения растут по мере разницы в размерах заменяемых ионов. Замена катиона влияет на поверхностное натяжение сильнее, чем замена аниона.

В работе [52] измерено поверхностное натяжение в расплавах KF-K₂MoO₄-SiO₂ методом максимального давления пузырька. Получены концентрационные зависимости для состава KF-SiO₂ в диапазоне концентраций SiO₂ от 0 до 30 мол.% при температурах 1100, 1150 и 1200 К.

Вместе с тем, доступных данных по закономерностям изменения поверхностного натяжения в расплавах KF-KCl-KI- K₂SiF₆ -SiO₂ не обнаружено.

Эти данные необходимы для разработки процессов получения сплошных пленок кремния электровосстановлением из расплавов.

2.2. Исследование плотности расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$

2.2.1 Методика определения плотности

Измерение плотности расплавов солей проводили методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда), который заключается в мониторинге изменения веса платинового груза сферической формы, погружаемого в расплав согласно методике, описанной в работе [50]. Схема измерительной ячейки представлена на рисунке 2.1.

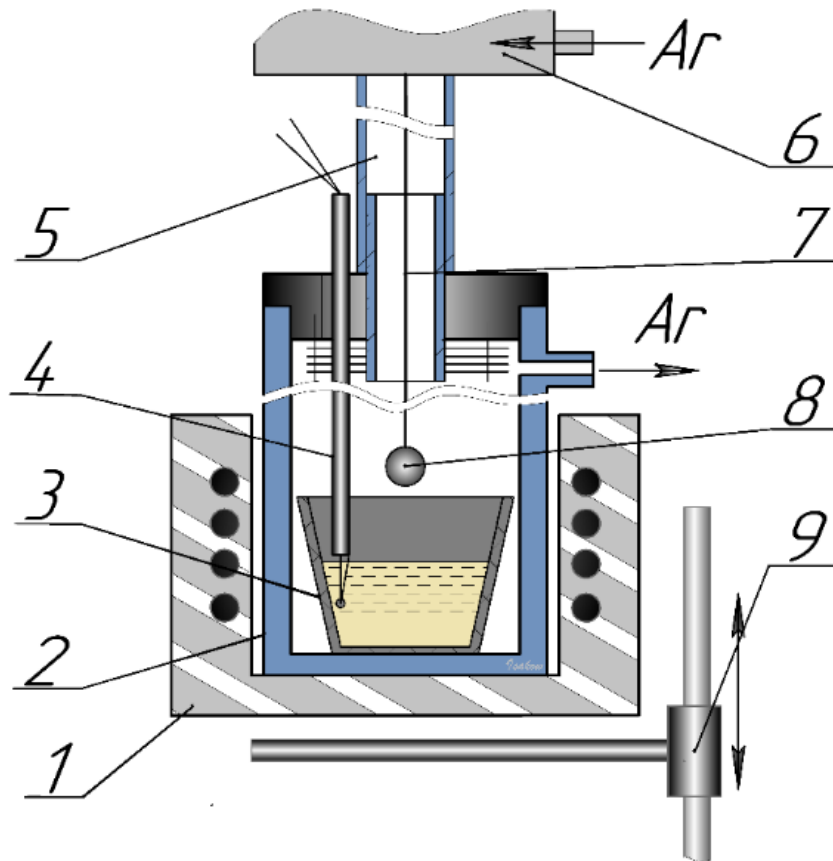


Рисунок 2.1 – Схема установки для измерения плотности методом гидростатического взвешивания:

- 1 – печь сопротивления; 2 – кварцевая реторта; 3 – стеклоуглеродный контейнер;
 4 – термопара; 5 – шлюз; 6 – весы; 7 – подвес; 8 – платиновый груз;
 9 – подъемник

Измерительная ячейка представляла собой кварцевую реторту, снабженную пробкой из вакуумной резины. Реторта была соединена с пространством электронных весов *Mettler AT20* (Mettler-Toledo GmbH, Швейцария). Платиновый груз подвешивали на платиновую проволоку длиной около 0.6 м и диаметром 0.5 мм, соединенную с электронными весами. Погружение в расплав и извлечение из расплава платинового груза производили при помощи подъемника. На этом же подъемнике была установлена печь. Все измерения проводили в атмосфере аргона марки «ос.ч.». Платиновый сферический груз последовательно взвешивали в газовой атмосфере, а затем в исследуемой расплавленной соли. Разность масс груза в газовой атмосфере и в расплаве, отнесенная к объему груза, позволяет найти плотность расплава солей. Расчет плотности производили согласно уравнению (2.1):

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2)}{V}, \quad (2.1)$$

где ρ – плотность расплава, г/см³; m_1 – масса груза в газовой атмосфере, г; m_2 – масса груза в расплаве, г; V – объем груза, см³.

Выполнены калибровочные эксперименты по определению плотности расплавов CsCl, KF-KCl с мольным соотношением KF-KCl (2/1). Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными [53,54], отклонение не превышает 1 %. Расчет погрешности измерения плотности представлен в приложении А.

2.2.2 Измерение плотности исследуемых расплавов

Измерения плотности проводили в расплавах KF-KCl (2/1)-KI с мольным соотношением KF-KCl (2/1) в интервале температур от 973 К до 1073 К. Температурные и концентрационные зависимости плотности регистрировали при разных концентрациях KI. На рисунке 2.2 представлена зависимость плотности расплава KF-KCl (2/1)-KI от температуры.

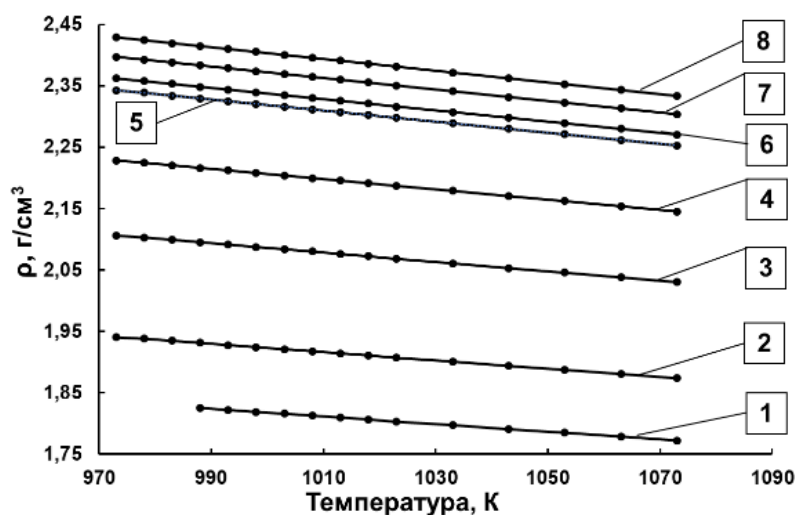


Рисунок 2.2 – Температурные зависимости плотности расплавленных солевых систем KF-KCl (2/1)-KI при содержании KI, мол. %:

1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 90; 8 – 100

Добавки KI к расплаву с мольным соотношением KF-KCl (2/1) приводят к увеличению плотности. Выявлены зависимости изменения плотности для расплавов KF-KCl (2/1)-KI, которые могут быть аппроксимированы линейными уравнениями в температурном диапазоне применимости. Коэффициенты температурных зависимостей плотности расплавов KF-KCl (2/1)-KI представлены в таблице 2.1 [55].

Таблица 2.1 – Коэффициенты температурных зависимостей плотности системы KF-KCl (2/1)-KI, при различных концентрациях KI

| № | Состав, мол. % | | | $\rho = a - b \cdot T (K), \text{г/см}^3$ | | Диапазон применимости, К |
|----|----------------|-------|----|---|---------------------|--------------------------|
| | KF | KCl | KI | a | $b \cdot 10^3$ | |
| 1* | 66.6 | 33.40 | 0 | 2.436 ± 0.003 | 0.618 ± 0.003 | 988-1073 |
| 2* | 60.0 | 30.00 | 10 | 2.592 ± 0.003 | 0.674 ± 0.003 | |
| 3* | 46.6 | 23.40 | 30 | 2.845 ± 0.003 | 0.765 ± 0.003 | 973-1073 |
| 4* | 33.3 | 16.70 | 50 | 3.0421 ± 0.0025 | 0.8354 ± 0.0025 | |
| 5* | 16.7 | 8.30 | 75 | 3.221 ± 0.002 | 0.903 ± 0.002 | |
| 6* | 13.3 | 6.70 | 80 | 3.253 ± 0.003 | 0.915 ± 0.003 | |

Продолжение таблицы 2.1

| № | Состав, мол.% | | | $\rho = a - b \cdot T (K), \text{г/см}^3$ | | Диапазон применимости, К |
|----|---------------|------|-----|---|--------------------|--------------------------|
| | KF | KCl | KI | a | $b \cdot 10^3$ | |
| 7* | 6.66 | 3.44 | 90 | 3.307 ± 0.0025 | 0.934 ± 0.0025 | 973-1073 |
| 8* | - | - | 100 | 3.364 ± 0.003 | 0.968 ± 0.003 | |

*– номера соответствуют кривым на рисунке 2.4.

Для расплавов KF-KCl (2/1)-KI наиболее значительное изменение плотности происходит при добавках KI вплоть до 75 мол.%. Это свидетельствует об определяющем вкладе содержания иодид-ионов в объемные свойства расплавов KF-KCl-KI.

На рисунке 2.3 представлены изотермы плотности расплава KF-KCl (2/1)-KI в зависимости от содержания KI.

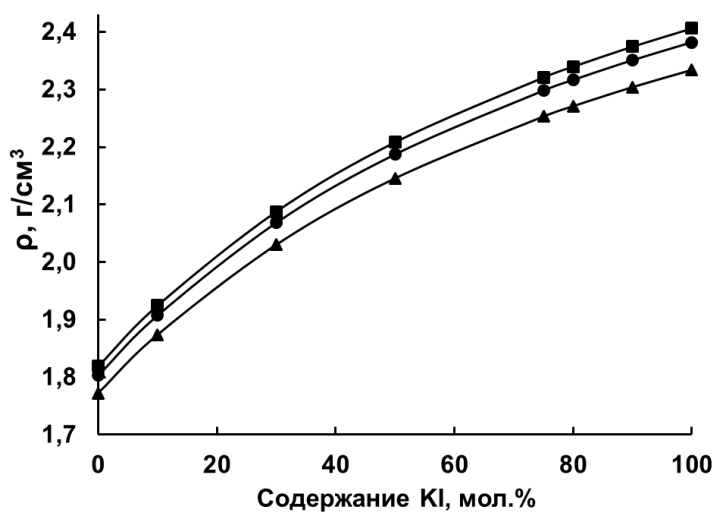


Рисунок 2.3 – Зависимости изменения плотности KF-KCl(2/1)-KI расплавов от содержания KI при различных температурах, К: ■ – 998; ● – 1023; ▲ – 1073

На рисунке 2.4 представлены зависимости изменения плотности KF-KCl (0.8)-KI и KF-KCl (2/1)-KI расплавов при 988 К.

Установлено, что добавка KI в изотермических условиях повышает плотность расплавов системы KF-KCl-KI нелинейно. Кривые на рисунке 2.4 сходятся в одной точке, соответствующей фазе KI.

Анализ данных показывает, что плотность расплавов KF-KCl-KI повышается по мере увеличения в них концентрации тяжелых анионов.

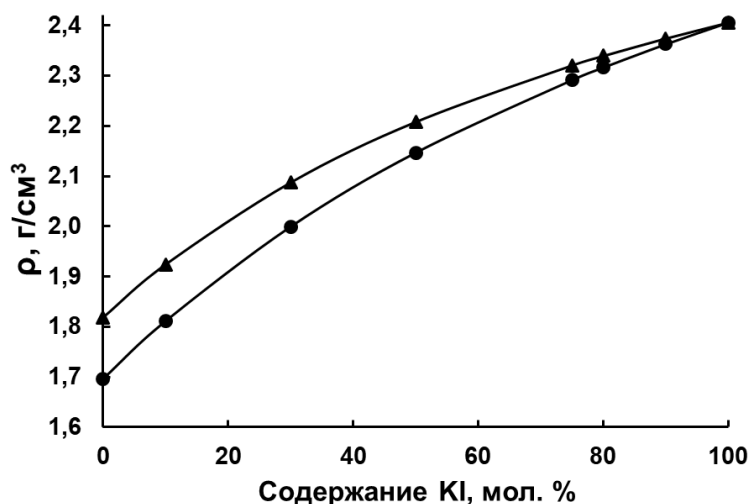


Рисунок 2.4 – Влияние KI на плотность расплавленных солевых систем при 998 К:

▲ – KF-KCl (2/1); ● – KF-KCl (0.8)

Полученные данные по плотности использовали для расчета мольных объемов. На основании изменения мольного объема расплавов в зависимости от состава можно сделать выводы о возможном взаимодействии между компонентами. В целях оптимизации расчетов исследованные расплавы рассматривали как квазибинарные. Была рассмотрена квазибинарная система с мольным соотношением KF-KCl (2/1). Такой подход позволяет вычислить мольный объем из экспериментально измеренных плотностей ($\rho_{exp.}$) и молярной массы каждого компонента (M_i) по уравнению:

$$V_m = \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\rho_{exp}}, \quad (2.2)$$

где: V_m - мольный объем, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; ρ_{exp} - плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; x - мольная доля; M_i - молярная масса, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Мольные объемы исследуемых систем, рассчитанные для трех температур, представлены в таблице 2.2.

На основании табличных значений были рассчитаны мольные объемы и на рисунке 2.5 представлен график зависимости влияния KI на мольный объем расплавов KF-KCl (0.8)-KI и KF-KCl (2/1)-KI при 998 К [55].

Таблица 2.2 – Мольные объемы тройных расплавленных смесей KF-KCl (2/1)-KI

| № | Состав, мол. % | | | $V, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ($T=973 \text{ K}$) | $V, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ($T=998 \text{ K}$) | $V, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ($T=1023 \text{ K}$) |
|---|----------------|-------|-----|---|---|--|
| | KF | KCl | KI | | | |
| 1 | 66.60 | 33.40 | - | - | 34.967 | 35.275 |
| 2 | 60.00 | 30.00 | 10 | 38.053 | 38.371 | 38.717 |
| 3 | 46.60 | 23.40 | 30 | 44.781 | 45.178 | 45.601 |
| 4 | 33.30 | 16.70 | 50 | 51.508 | 51.986 | 52.486 |
| 5 | 16.70 | 8.30 | 75 | 59.917 | 60.496 | 61.092 |
| 6 | 13.30 | 6.70 | 80 | 61.599 | 62.198 | 62.813 |
| 7 | 6.66 | 3.44 | 90 | 64.963 | 65.601 | 66.255 |
| 8 | - | - | 100 | 68.327 | 69.005 | 69.697 |

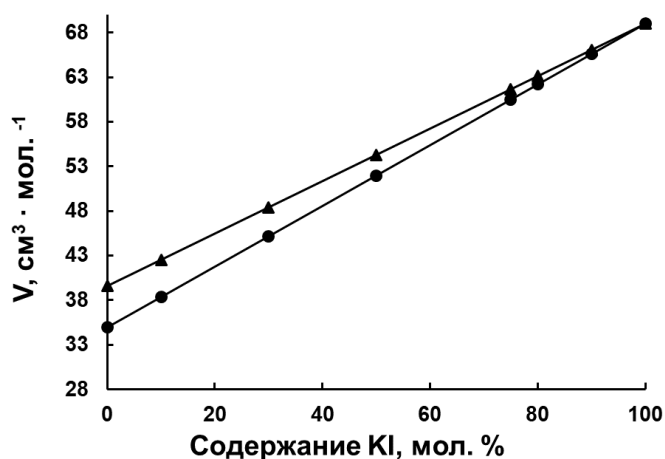


Рисунок 2.5 – Влияние добавок KI на мольный объем расплавленных солевых систем:

▲ – KF-KCl (0.8); ● – KF-KCl (2/1) при температуре 998 К

Следующий этап исследования заключался в изучении влияния соединений кремния на плотность расплавов. Источником ионов кремния в расплавах для синтеза наноматериалов являются растворимые соединения кремния (K_2SiF_6 , SiO_2), поэтому существовала необходимость измерения плотности с добавлением вышеуказанных компонентов.

Результаты измерения плотности для системы $KF-KCl$ (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 представлены на рисунке 2.6.

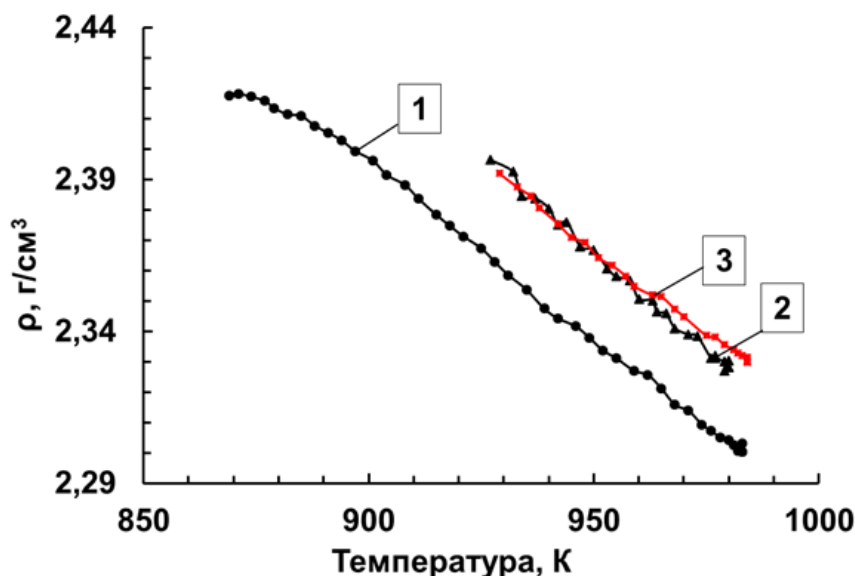


Рисунок 2.6 – Зависимость плотности расплавленных солевых систем $KF-KCl$ (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 от температуры, при содержании K_2SiF_6 , мол. %:
1 – 0; 2 – 1; 3 – 2

Для увеличения растворимости диоксида кремния в расплаве $KF-KCl$ (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 внесли максимально возможную концентрацию K_2SiF_6 1 мол.%. На рисунке 2.7 представлены данные по измерению плотности вышеуказанных расплавов с добавлением диоксида кремния.

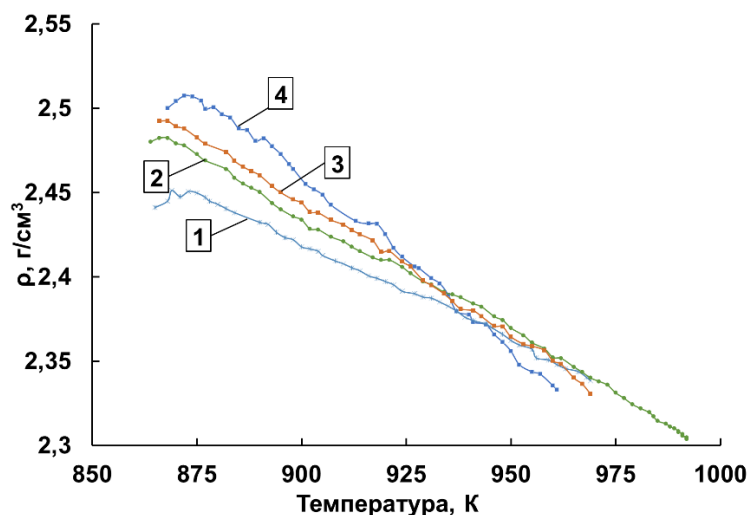


Рисунок 2.7 – Изменение плотности расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%) - SiO₂ от температуры при концентрации SiO₂, мол. %:

1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3

Добавление диоксида кремния к исследуемому электролиту не приводит к значительному увеличению плотности.

Таким образом, на основании изучения плотности расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ можно сделать следующие выводы.

Установлено, что для расплавов систем KF-KCl-KI с мольным соотношением KF/KCl равным 2 плотность расплавов возрастает с ростом концентрации иодида калия. Показано, что в системе KF-KCl-KI мольный объем солевых смесей увеличивается по мере роста доли тяжелого аниона. [56,57]

Наибольшие отклонения мольного объема в системах, состоящих из галогенидов калия, наблюдаются в системе KF-KI [54] в силу значительной разницы в радиусах анионов.

В системах KF-KCl (2/1) замена комплексов с центральным анионом на комплексы с центральным катионом уже почти завершена, поэтому замена аниона хлора в комплексе на анион иода уже существенно не влияет на энергию комплекса и по этой причине изменение мольного объема носит аддитивный характер.

Установлено, что плотность возрастает с увеличением концентрации диоксида кремния. Это связано с появлением и увеличением доли силикатных

структурных единиц в составе расплава. Изменение угла наклона температурных зависимостей может свидетельствовать о присутствии структурной перестройки в расплаве. Введение диоксида кремния позволяет изменять структуру комплексных группировок с фторидных на оксидно-фторидные и силикатные [37]. В связи с изменением состава расплава может происходить изменение в кинетике катодных процессов. Эта особенность может быть использована, чтобы формировать кремниевые материалы в виде нановолокон.

2.3 Исследование поверхностного натяжения расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$

2.3.1. Методика определения поверхностного натяжения

В работе использовали наиболее простой, часто применяемый и надежный метод измерения поверхностного натяжения расплавов – метод отрыва платинового цилиндра [58].

Схема ячейки для измерений поверхностного натяжения представлена на рисунке 2.8.

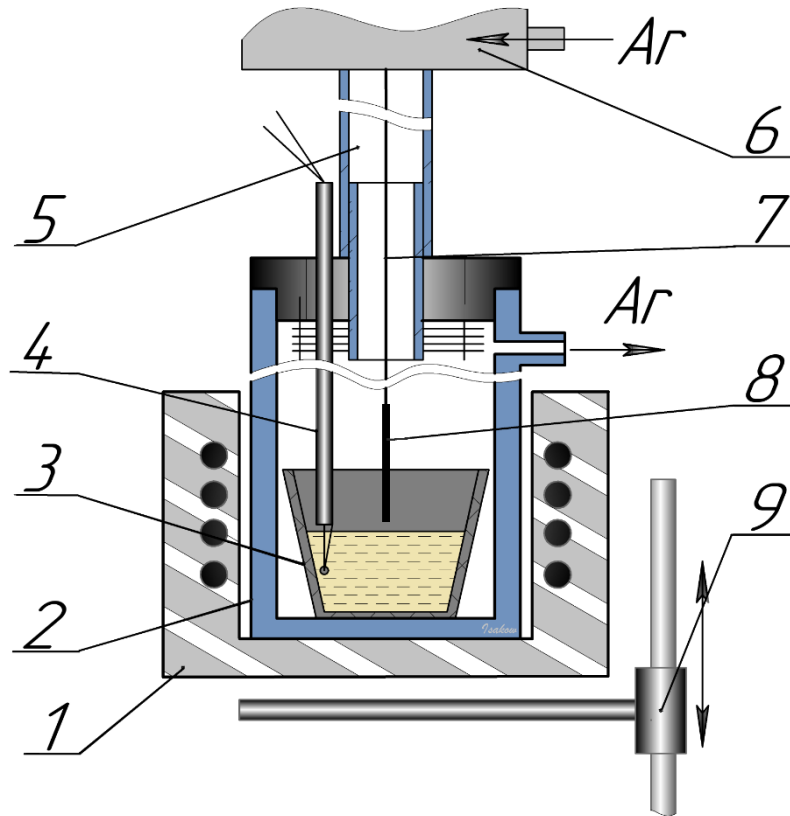


Рисунок 2.8 – Схема установки для измерения поверхностного натяжения расплава методом отрыва платинового цилиндра:

- 1 – печь сопротивления; 2 – кварцевая реторта; 3 – стеклоуглеродный тигель;
4 – термометр; 5 – шлюз; 6 – весы; 7 – подвес;
8 – платиновый цилиндр; 9 – подъемник

Измерительная ячейка представляла собой кварцевую реторту, снабженную пробкой из вакуумной резины, реторта была соединена с пространством электронных весов *Mettler AT20* (Mettler-Toledo GmbH, Швейцария). Платиновый цилиндр подвешивали на платиновую проволоку, длиной около 0.6 м и диаметром 0.5 мм, соединенную с электронными весами. Погружение в расплав и извлечение из расплава платинового цилиндра производили при помощи подъемника. На этом же подъемнике была установлена печь. Все измерения проводили в атмосфере аргона марки «ос.ч.».

Пространство ячейки и весов вакуумировали, постепенно повышая температуру, которую задавали с помощью терморегулятора *Варта ТП703* (ООО "НПК "ВАРТА", Россия). Для измерения температуры использовали платино-платинородиевую термопару.

После установления в ячейке температуры примерно на 50 градусов выше температуры ликвидуса солевой смеси начинали фиксировать массу цилиндра, висящего над расплавом. Ее записывали через каждые 6 секунд с помощью программного обеспечения. Медленно с помощью микрометров опускали цилиндр до касания им расплава. Момент касания определяли по резкому увеличению массы в результате натекания мениска жидкости. Уровень поверхности электролита фиксировали с помощью двух микрометров.

После этого медленно поднимали цилиндр, вместе с которым поднимался и электролит. Масса при этом увеличивалась до максимальной величины, а затем начинала уменьшаться в результате стекания части жидкости. По окончании измерения фиксировали предельную массу и высоту. После отрыва цилиндра от поверхности жидкой фазы процедуру повторяли еще дважды для данной температуры и аналогичным образом проводили измерения при других температурах. Поверхностное натяжение рассчитывалось по уравнению:

$$\sigma = g\Delta m / 2\pi r \cdot \cos\Theta, \quad (2.3)$$

где σ – поверхностное натяжение, мДж/м²; Δm – масса мениска, кг; r – радиус цилиндра, м; g – ускорение свободного падения, м/с²; Θ – краевой угол смачивания.

Поскольку платина смачивается галогенидными расплавами, то $\Theta=0$, и $\cos\Theta=1$. Однако воспользоваться этой простой формулой можно только при первом соприкосновении образца с жидкой фазой. После отрыва от расплава на торце цилиндра остается капля жидкости, масса которой может меняться от нескольких единиц до десятков миллиграмм, поэтому расчет при повторном погружении цилиндра нужно производить по уравнению:

$$\sigma = (g/2\pi r) \cdot (\Delta m - \pi r^2 \rho \Delta h), \quad (2.4)$$

где σ – поверхностное натяжение, мДж/м²; Δm – максимальная масса мениска, кг; r – радиус цилиндра, м; g – ускорение свободного падения м/с²; ρ – плотность расплава, кг/м³; Δh – максимальная высота подъема мениска относительно начального уровня расплава в тигле, м [59].

2.3.2 Измерение поверхностного натяжения

Важным параметром для электроосаждения кремния является поверхностное натяжение электролита. В зависимости от величины поверхностного натяжения происходит формирование осадков с разной формой и размером зародышей [46,60]. Поверхностное натяжение измеряли в интервале температур от 863 К до 1083 К для всех составов. Температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения регистрировали при разных концентрациях KI. На рисунке 2.9 представлена зависимость поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI от температуры.

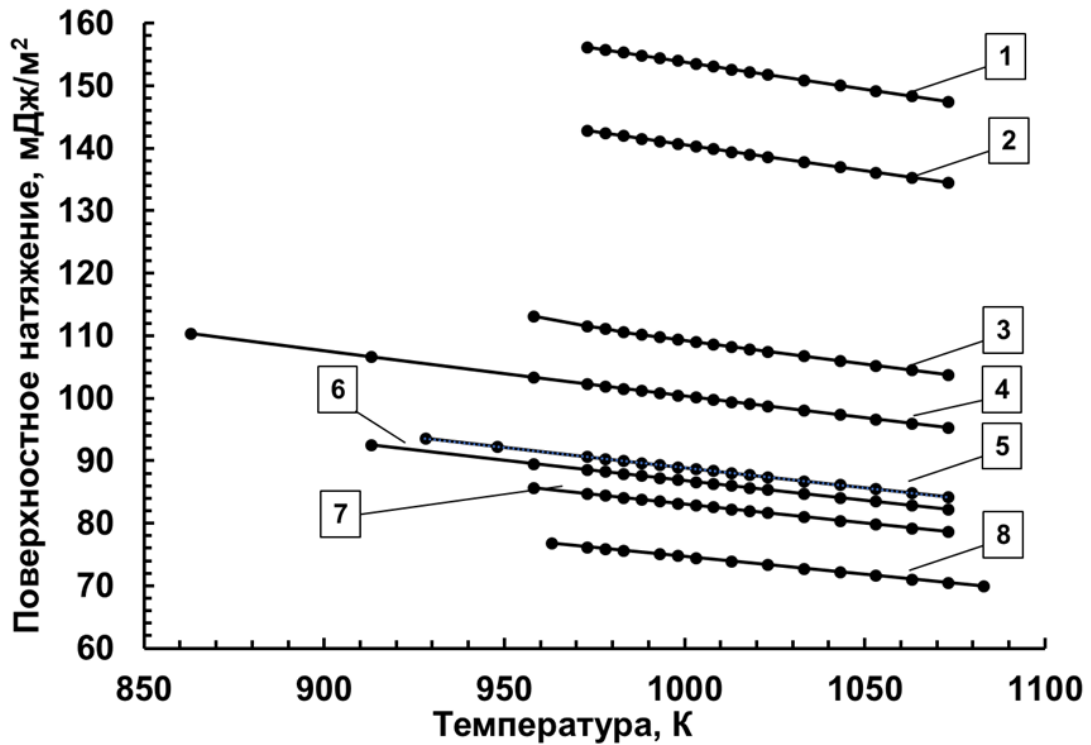


Рисунок 2.9 – Зависимость поверхностного натяжения расплавленных солевых систем KF-KCl (2/1)-KI от температуры, при содержании KI, мол. %:

1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 90; 8 – 100

Температурные зависимости поверхностного натяжения для расплавов KF-KCl (2/1)-KI могут быть аппроксимированы линейными уравнениями в температурном диапазоне применимости: $\sigma = a - b \cdot T$. Коэффициенты температурных зависимостей a и b для системы KF-KCl (2/1)-KI представлены в таблице 2.3 [59].

Показано, что добавки KI к расплаву с мольным соотношением KF-KCl, равным 2, приводят к значительному уменьшению поверхностного натяжения при концентрациях иодида калия от 0 до 75 мол. %. (рисунок 2.9, кривые 1-5).

Таблица 2.3 – Температурные зависимости поверхностного натяжения системы KF-KCl (2/1)-KI

| № | Состав, мол.% | | | $\sigma = a - b \cdot T$ (K), мДж/м ² | | Диапазон применимости, К |
|--|---------------|-------|-----|--|---------------------|--------------------------|
| | KF | KCl | KI | a | b · 10 ³ | |
| 1* | 66.6 | 33.40 | 0 | 241.55±0.16 | 87.69±0.16 | 985-1073 |
| 2* | 60.0 | 30.00 | 10 | 223.79±0.16 | 83.20±0.16 | 973-1073 |
| 3* | 46.6 | 23.40 | 30 | 188.23±1.20 | 78.82±1.20 | 958-1073 |
| 4* | 33,3 | 16.70 | 50 | 171.82±0.30 | 71.40±0.30 | 863-1073 |
| 5* | 16.7 | 8.30 | 75 | 153.48±0.19 | 64.54±0.19 | 928-1073 |
| 6* | 13.3 | 6.70 | 80 | 150.59±0.22 | 63.70±0.22 | 913-1073 |
| 7* | 6.66 | 3.44 | 90 | 144.99±0.13 | 61.87±0.13 | 958-1073 |
| 8* | - | - | 100 | 131.90±0.11 | 57.20±0.14 | 963-1083 |
| * – номера соответствуют кривым на рисунке 2.9 | | | | | | |

Установлено, что поверхностное натяжение расплава KF-KCl (2/1)-KI (30 мол.%) возрастает с уменьшением температуры с 1073 К до 958 К с 103.8 до 113.2 мДж/м² соответственно. Показано, что добавки KI в количестве от 0 до 90 мол.% к расплаву KF-KCl (2/1) приводят к уменьшению поверхностного натяжения с 154.03 до 83.22 мДж/м² при температуре 998 К.

Концентрационные зависимости поверхностного натяжения от содержания иодида калия приведены на рисунке 2.10. Наиболее значительное изменение поверхностного натяжения происходит при первых добавках иодида калия, что характерно при добавления поверхностно-активного вещества. При электролитическом получении кремния, наличие иодида калия улучшает смачиваемость стеклоуглеродного рабочего электрода электролитом.

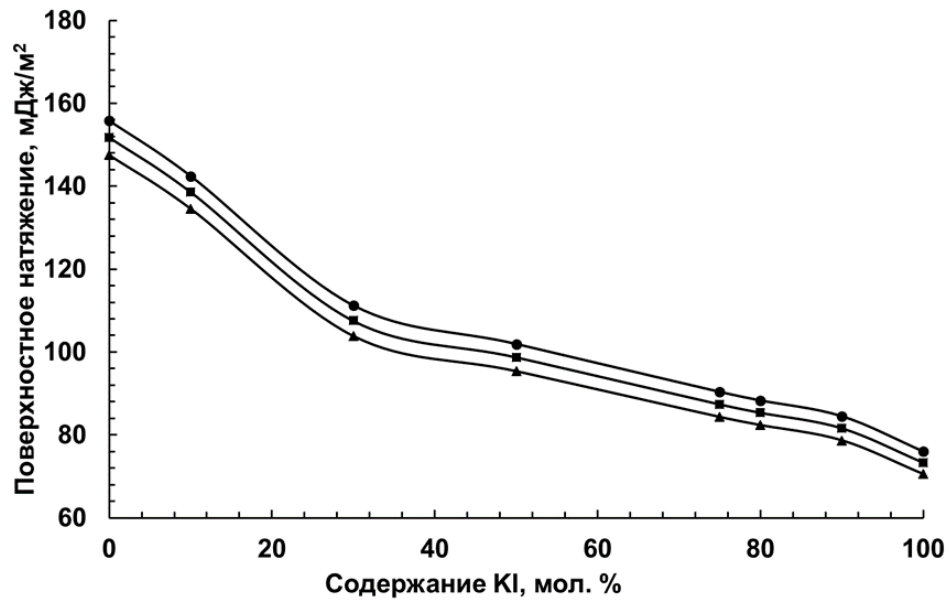


Рисунок 2.10 – Зависимости поверхностного натяжения KF-KCl (2/1)-KI расплавов от содержания KI при различных температурах, К:

● – 978; ■ – 998; ▲ – 1073

На рисунке 2.11 представлена зависимость поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI при содержании иодида калия от 0 до 100 мол.% от обратного мольного объема, которая показывает связь поверхностных и объемных свойств расплава.

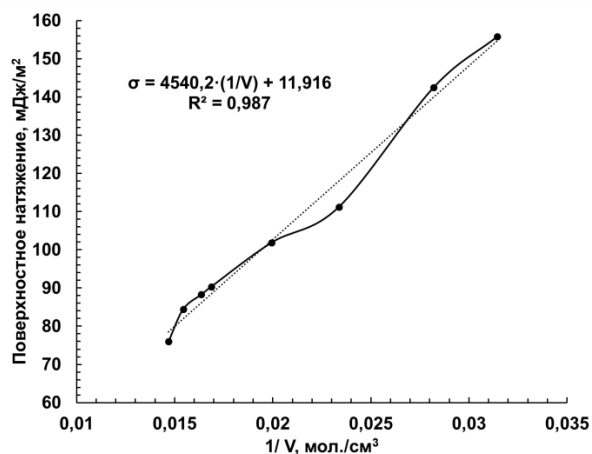


Рисунок 2.11 – Зависимости поверхностного натяжения расплава KF-KCl (2/1)-KI от обратного мольного объема при температуре 978 К

Подобный подход позволяет описать массив данных по поверхностному натяжению тройной системы в виде уравнения в координатах $\sigma = f(T, 1/V)$, где σ – поверхностное натяжение, T – температура, V – мольный объем [59].

На рисунке 2.12 представлены данные по поверхностному натяжению расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 в зависимости от содержания K_2SiF_6 в диапазоне от 0 до 2 мол.%.

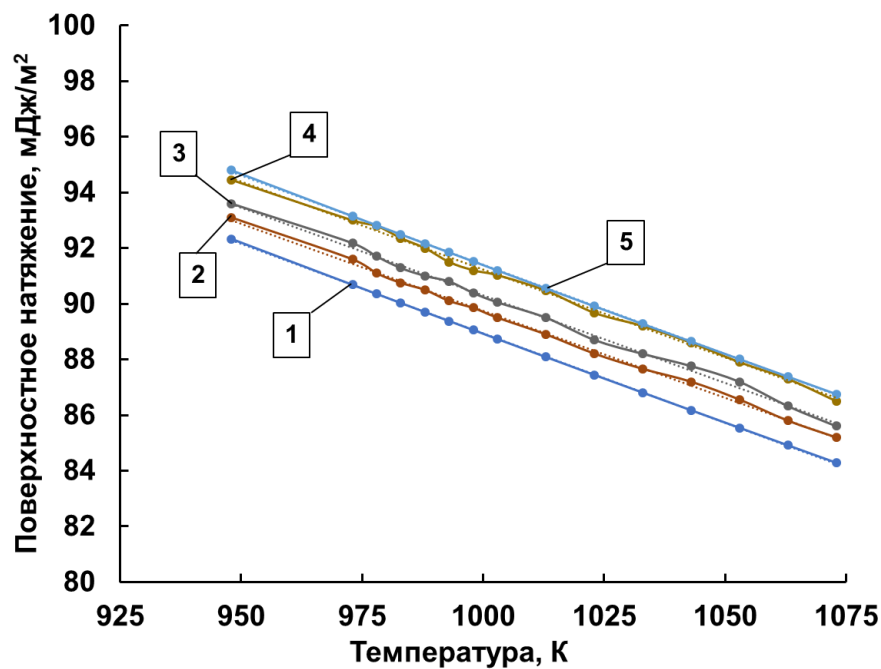


Рисунок 2.12 – Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 от содержания K_2SiF_6 :

1 – 0 мол.%; 2 – 0.23 мол.%; 3 – 0.5 мол.%; 4 – 1 мол.%; 5 – 2 мол.%

Поверхностное натяжение возрастает с уменьшением температуры для всех исследованных составов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 .

Таким же образом температурные зависимости поверхностного натяжения для расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 могут быть аппроксимированы линейными уравнениями в температурном диапазоне применимости от 948 до 1073 К: $\sigma = a - b \cdot T$. Коэффициенты температурных зависимостей a и b для системы состава KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Коэффициенты температурных зависимостей поверхностного натяжения системы KF-KCl (2/1)-KI (75 мол. %)-K₂SiF₆

| № | Состав, мол.% | | | | $\sigma = a - b \cdot T$ (K), мДж/м ² | | Диапазон применимости, К |
|----|---------------|------|----|---------------------------------|--|---------------------|--------------------------|
| | KF | KCl | KI | K ₂ SiF ₆ | a | b · 10 ³ | |
| 1* | 16.78 | 8.30 | 75 | 0 | 153.15±0.16 | 64.21±0.16 | 948-1073 |
| 2* | 16.51 | 8.26 | 75 | 0.23 | 152.24±0.65 | 62.49±0.65 | |
| 3* | 16.33 | 8.17 | 75 | 0.5 | 153.25±0.85 | 62.94±0.84 | |
| 4* | 16.00 | 8.00 | 75 | 1 | 154.51±0.78 | 63.28±0.77 | |
| 5* | 13.33 | 6.67 | 75 | 2 | 155.61±0.16 | 64.21±0.16 | |

* – номера соответствуют кривым на рисунке 2.12

На рисунке 2.13 представлена изотерма расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆. Из полученных результатов можно предположить, что растворимость K₂SiF₆ в расплаве KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) при температурах 998, 1023, 1073 К составляет не более 1 мол.%, поскольку при увеличении концентрации гексафторсиликата калия более 1 мол.% поверхностное натяжение не изменяется при всех исследуемых температурах [27].

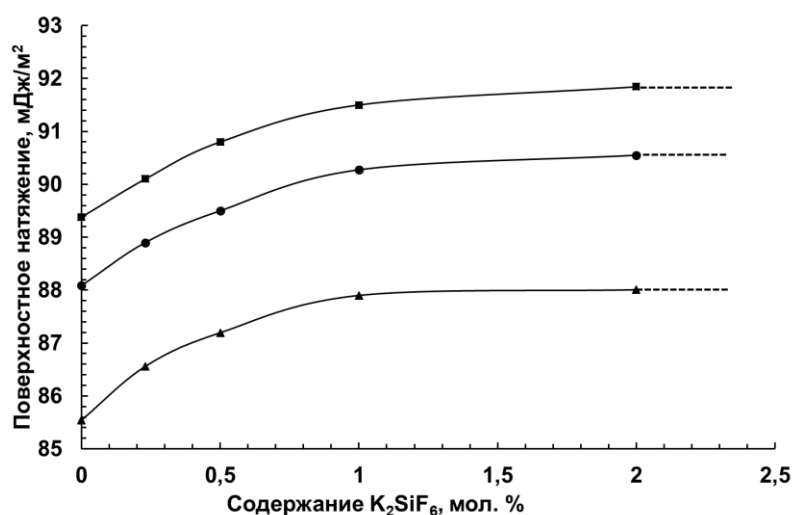


Рисунок 2.13 – Концентрационные зависимости поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ от содержания K₂SiF₆ при

различных температурах, К:

■ – 998; ● – 1023; ▲ – 1073.

Исследовано влияние добавок гексафторсиликата калия в диапазоне от 0 до 2 мол.% на поверхностное натяжение в KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%). Установлено, что поверхностное натяжение расплава возрастает с понижением температуры и с увеличением концентрации K_2SiF_6 . Добавление K_2SiF_6 в диапазоне концентраций от 0 до 2 мол.% приводит к увеличению поверхностного натяжения с 89.38 до 91.84 мДж/м² при температуре 998 К; с 88.09 до 90.55 мДж/м² при температуре 1023 К; с 85.54 до 88.0 мДж/м² при температуре 1053 К.

На рисунке 2.14 представлены результаты исследования поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)- K_2SiF_6 (0.23 мол.%) в зависимости от содержания KI в диапазоне от 0 до 90 мол.%.

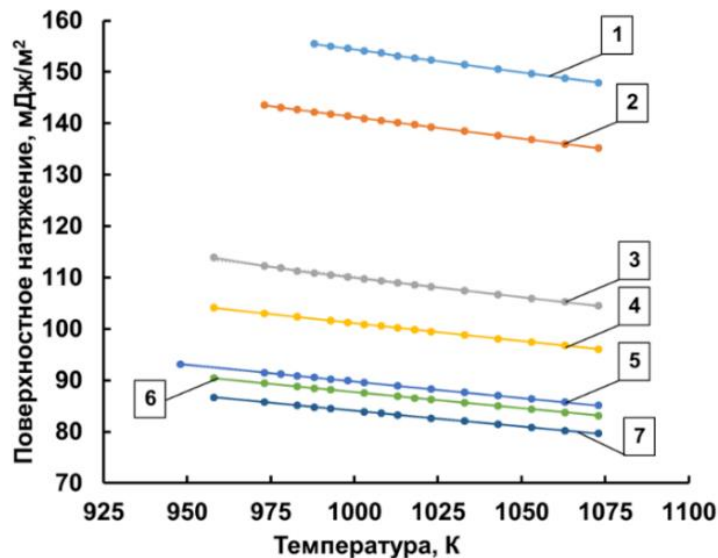


Рисунок 2.14 – Изменения поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)- K_2SiF_6 (0.23 мол.%) - KI от температуры, при содержании KI, мол.%:

1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 90

Так же, как и для систем KF-KCl (2/1)-KI, температурные зависимости поверхностного натяжения для расплавов KF-KCl (2/1)- K_2SiF_6 (0.23 мол.%) - KI могут быть аппроксимированы линейными уравнениями в температурном диапазоне применимости: $\sigma = a - b \cdot T$. Коэффициенты температурных зависимостей a и b для системы KF-KCl (2/1)- K_2SiF_6 (0.23 мол.%) - KI представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Коэффициенты температурной зависимости поверхностного натяжения системы KF-KCl (2/1)-K₂SiF₆ (0.23 мол.%) -KI

| № | Состав, мол.% | | | $\sigma = a - b \cdot T$ (K), мДж/м ² | | Диапазон применимости, К |
|----|---------------|-------|----|--|---------------------|--------------------------|
| | KF | KCl | KI | a | b · 10 ³ | |
| 1* | 66.6 | 33.40 | 0 | 243.07±0.46 | 88.71±0.45 | 988-1073 |
| 2* | 60.0 | 30.00 | 10 | 224.45±0.18 | 83.20±0.18 | 973-1073 |
| 3* | 46.6 | 23.40 | 30 | 188.93±1.10 | 78.82±1.10 | 958-1073 |
| 4* | 33,3 | 16.70 | 50 | 171.05±0.16 | 69.90±0.16 | 958-1073 |
| 5* | 16.7 | 8.30 | 75 | 154.00±0.17 | 64.21±0.17 | 948-1073 |
| 6* | 13.3 | 6.70 | 80 | 150.89±0.15 | 63.15±0.15 | 958-1073 |
| 7* | 6.66 | 3.44 | 90 | 145.43±0.15 | 61.33±0.15 | 958-1073 |

* – номера соответствуют кривым на рисунке 2.14

Изменение величины поверхностного натяжения от содержания иодида калия в электролите KF-KCl (2/1)-K₂SiF₆ (0.23 мол.%) -KI представлено на рисунке 2.15.

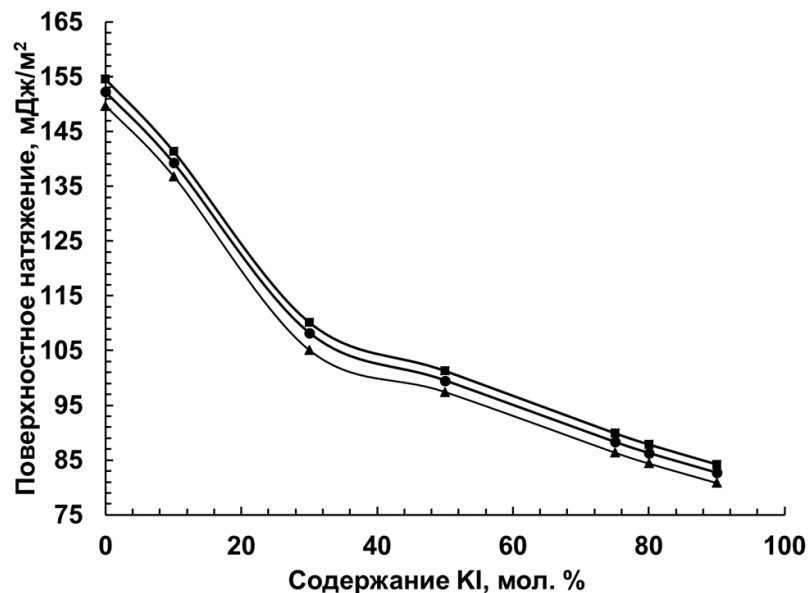


Рисунок 2.15 – Зависимости поверхностного натяжения расплава KF-KCl (2/1)-K₂SiF₆ (0.23 мол.%) -KI от содержания KI при различных температурах, К:

■ – 998; ● – 1023; ▲ – 1053

Поверхностное натяжение расплава KF-KCl-KI (30 мол.%) $-K_2SiF_6$ (0.23 мол.%) возрастает с 104.51 до 113.9 мДж/м² с понижением температуры от 1053 до 998 К. Добавление иодида калия от 0-90 мол.% приводит к уменьшению поверхностного натяжения с 154.57 до 84.21 мДж/м² при температуре 998 К. Добавка 0.23 мол. % гексафторсиликата калия к расплаву KF-KCl (2/1)-KI (30 мол.%) приводит к незначительному увеличению поверхностного натяжения с 109.45 до 110.15 мДж/м². Температурные зависимости поверхностного натяжения для расплавов KF-KCl (2/1)- K_2SiF_6 (0.23 мол.%) $-KI$ от температуры могут быть аппроксимированы линейными уравнениями в диапазоне температур 948-1073 К.

Влияние добавок SiO_2 исследовали в расплавах KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (1 мол.%). Изменение поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (1 мол.%) $-SiO_2$ от температуры при разном содержании SiO_2 представлены на рисунке 2.16 [27].

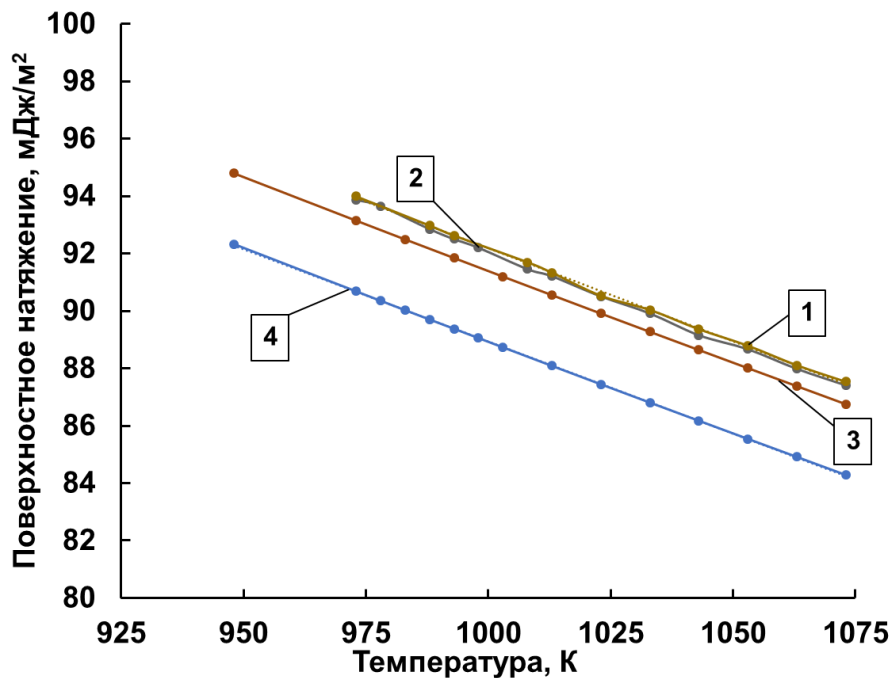


Рисунок 2.16 – Изменения поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (1 мол.%) $-SiO_2$ от температуры, при содержании SiO_2 , мол.%:

1 – 3; 2 – 1; 3 – 0; KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) (поз. 4)

Зависимости изменения поверхностного натяжения от температуры для расплавов KF-KCl (2/1)-KI-K₂SiF₆-SiO₂ могут быть аппроксимированы линейными уравнениями в температурном диапазоне применимости: $\sigma = a - b \cdot T$. Коэффициенты температурных зависимостей а и b для системы состава представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Коэффициенты температурных зависимостей поверхностного натяжения системы KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) -K₂SiF₆ (1 мол.%) -SiO₂

| № | Состав, мол.% | | | | | $\sigma = a - b \cdot T$ (К), мДж/м ² | | Диапазон применимости, К |
|---|---------------|-------|-------|---------------------------------|------------------|--|---------------------|--------------------------|
| | KF | KCl | KI | K ₂ SiF ₆ | SiO ₂ | a | b · 10 ³ | |
| 1* | 66.60 | 33.40 | 75.00 | - | - | 153.15±0.16 | 64.21±0.16 | 948-1073 |
| 2* | 66.60 | 33.40 | 75.00 | 1.00 | 0.00 | 155.65±0.19 | 64.24±0.19 | 948-1073 |
| 3* | 66.60 | 33.40 | 75.00 | 1.00 | 1.00 | 157.34±0.68 | 65.27±0.67 | 975-1073 |
| 4* | 66.60 | 33.40 | 75.00 | 1.00 | 3.00 | 156.85±0.68 | 64.67±0.66 | 975-1073 |
| * – номера соответствуют кривым на рисунке 2.16 | | | | | | | | |

Добавление диоксида кремния к расплавленной солевой смеси KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) -K₂SiF₆ (1 мол.%) в диапазоне концентраций от 0 до 3 мол.% приводит к незначительному увеличению поверхностного натяжения с 93.1 до 94 мДж/м² при температуре 973 К. Установлено, что поверхностное натяжение расплава KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) -K₂SiF₆ (1 мол.%) -SiO₂ (1 мол.%) возрастает от 87.53 до 94 мДж/м² с понижением температуры от 1073 до 973 К.

Следует отметить, что изменения наклона температурных зависимостей также не наблюдалось, даже при значительных (до 3 часов) выдержках расплава до проведения измерений. Это подтверждает выводы о замедленном преобразовании силикатных структурных единиц [SiO₄]⁴⁻ в оксифторидные, которые были сделаны при исследовании электровосстановления кремния из расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ [61].

2.4 Выводы по главе 2

Измерена плотность расплавов KF-KCl (2/1)-KI в зависимости от содержания KI (0-100 мол.%). Для системы KF-KCl (2/1)-KI при концентрации иодида калия 75 мол.% плотность изменяется от 2.34 до 2.25 г/см³ при температуре от 973 К до 1073 К соответственно. При увеличении концентрации KI от 10 до 90 мол.% плотность увеличивается от 1.94 до 2.40 г/см³ соответственно при температуре 973 К.

Добавка KI в изотермических условиях повышает плотность расплавов системы KF-KCl-KI нелинейно.

Рассчитан мольный объем исследованных KF-KCl-KI расплавов. Для исследованных составов мольный объем меняется аддитивно при добавлении KI. В системе KF-KCl-KI объем моля солевых смесей увеличивается по мере роста в ней доли тяжелого аниона.

Измерена плотность для систем KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)-K₂SiF₆ в зависимости от содержания K₂SiF₆ 0-2 мол.%. Установлено, что добавка гексафторсиликата калия вплоть до 1 мол.% приводит к увеличению плотности, дальнейшее увеличение концентрации K₂SiF₆ не приводит к изменениям в системе.

Установлена зависимость изменения плотности расплава KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)-K₂SiF₆ (1 мол.%) в зависимости от содержания SiO₂ в диапазоне от 0 до 3 мол.%. Добавка диоксида кремния не приводит к значительному изменению плотности.

Изучено поверхностное натяжение расплавов KF-KCl (2/1)-KI в зависимости от содержания KI (0-100 мол.%). Показано, что увеличение концентрации KI приводит к уменьшению поверхностного натяжения расплавов. Для системы KF-KCl (2/1)-KI с содержанием иодида калия 75 мол.% поверхностное натяжение изменяется от 93.84 до 84.29 мДж/м² при температуре от 928 до 1073 К соответственно. При увеличении концентрации KI от 10 до 90

мол.% поверхностное натяжение уменьшается от 142.87 до 84.78 мДж/м² соответственно при температуре 973 К.

Добавки KI приводит к уменьшению поверхностного натяжения расплавов. Установлено, что увеличение концентрации KI в изотермических условиях понижает поверхностное натяжение расплавов системы KF-KCl не линейно, а пропорционально обратному мольному объему солевого расплава.

Обнаружено, что добавки гексафторсиликата калия незначительно увеличивают поверхностное натяжение, вследствие его низкой растворимости. Добавление K₂SiF₆ в диапазоне концентраций от 0 до 2 мол.% приводит к увеличению поверхностного натяжения с 89.38 до 91.84 мДж/м² при температуре 998 К; с 88.09 до 90.55 мДж/м² при температуре 1023 К; с 85.54 до 88.0 мДж/м² при температуре 1053 К.

Добавление иодида калия от 0-90 мол.% к расплаву KF-KCl (2/1)-K₂SiF₆ (0.23 мол.%) приводит к уменьшению поверхностного натяжения с 154.57 до 84.21 мДж/м² при температуре 998 К.

Исследовано влияние добавок SiO₂ в диапазоне от 0 до 3 мол.% на поверхностное натяжение в расплавах KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%). Установлено, что поверхностное натяжение расплава KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%) - SiO₂ (1 мол.%) возрастает от 87.53 до 94 мДж/м² с понижением температуры от 1073 до 973 К. Добавление диоксида кремния от 0 до 3 мол.% приводит к незначительному увеличению поверхностного натяжения с 93.1 до 94 мДж/м² при температуре 973 К.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ KF-KCl-KI-K₂SiF₆

3.1 Литературный обзор

Электролизом расплавов могут быть получены осадки различной структуры и морфологии от тонких пленок-покрытий до наноматериалов в виде волокон [62].

В литературе имеется значительное количество работ, посвященных получению кремния из расплавленных солевых сред [62-92]. Наиболее часто в качестве растворителей используют расплавы солей – галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, преимущественно фториды и хлориды. Для понижения температуры кристаллизации электролитов могут быть использованы двойные или тройные смеси компонентов [46].

В работах [66-78] исследовано электровосстановление кремния во фторидных расплавах.

Авторами работы [66] исследовано зарождение и рост кремния на серебре в расплаве NaF-KF(2/3)-Na₂SiF₆ в интервале температур 1093-1223 К. Были получены осадки кремния на серебре, никеле, стеклоуглероде и графите. При плотностях тока от 20 до 100 мА/см² получают компактные осадки, выход по току варьировался от 88 до 96%. На никелевой подложке отмечено образование сплава Ni-Si. На серебре образование соединений с кремнием не обнаружено. На границе графит-кремний образуется плотный слой карбида кремния. На стеклоуглероде образуется неровный и плохо сцепленный с основой осадок.

В работе [67] электролизом расплава LiF-NaF-KF-K₂SiF₆ были получены осадки кремния на серебряной подложке при температуре 1018 К. При потенциале отрицательнее -2.0 В относительно платинового электрода сравнения были получены порошкообразные или дендритные осадки поверх сплошных слоев кремния толщиной около 2 мкм. Смещение потенциала к -1.9 В приводило

к получению сплошных и сильно сцепленных с подложкой осадков кремния. Средний размер зерна составил 16 мкм. Аналогичные осадки были получены при плотности тока 3.2 мА/см².

В работе [68] для осаждения кремния была использована эвтектическая смесь KF-LiF с добавлением 5-20 мол.% K₂SiF₆. На серебре при температуре 1073 К и плотности тока 40 мА/см² были получены высокочистые хорошо сцепленные с подложкой осадки кремния с выходом по току порядка 95%.

Из расплавов LiF-NaF-KF-K₂SiF₆ на серебряной подложке исследователи получены кремниевые осадки при температуре 1018 К. Заданная концентрация K₂SiF₆ составляла 4-6 мол.% при этом пленки имели толщину до 3 мм. Поликристаллический кремний имеет столбчатую структуру с размером зерен до 100 мкм [69]. В работе [70] предложен процесс электровосстановления кремния на графитовом электроде. Авторы описывают осаждение кремния в одну стадию, процесс лимитируется переносом заряда. В работе [71] предложен двухстадийный механизм разряда ионов кремния на серебряной подложке в эвтектических смесях LiF-KF и LiF-NaF-KF при температурах от 823 до 1123 К. Получены тонкие слои кремния толщиной до 300 мкм.

Осадки кремния получены на графитовых цилиндрических катодах из расплава LiF-KF-K₂SiF₆ при температуре 1018 К [72]. Эксперименты проводили в закрытой ячейке в атмосфере аргона. Материалом катода был выбран стеклоуглерод и пиролитический графит, в качестве анода использовали графитовый тигель, который выполнял роль контейнера для электролита. В ходе кратковременного электролиза получены осадки с размером зерна от 250 до 750 мкм. В работе [73] на серебряной подложке при температуре 1023 К получены «однородные когерентные пленки с хорошей адгезией». В работе [74] получены сплошные кремниевые осадки в расплаве LiF-KF-K₂SiF₆, в качестве анода использован твердый медно-кремниевый сплав.

Получение порошкообразного кремния описано в работах [75,76].

В расплаве $\text{NaF-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ в температурном диапазоне 983-1053 К при катодной плотности тока от 0.3 до 2.8 A/cm^2 на графитовых электродах получены порошкообразные осадки кремния с чистотой 98.0–99.0 мас.% [75].

В работе [76] на графитовой подложке в расплаве $\text{KF-LiF-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре от 923 до 1073 К и катодной плотности тока от 7.75 до $23.25 \cdot 10^2 \text{ A/m}^2$ получен порошок кристаллического кремния чистотой 99.99 %. Концентрация K_2SiF_6 в электролите составляла от 6 до 18 мол.%.

В работе [77] электролизом расплава $\text{LiF-KF-Na}_2\text{SiF}_6$ в атмосфере аргона получены слои кремния с ориентацией (111). Методом циклической вольтамперометрии исследовано выделение кремния на Ag электроде.

В работе [78] электроосаждением из расплава $\text{LiF-KF-K}_2\text{SiF}_6$ в атмосфере аргона при катодной плотности тока 0.010-0.15 A/cm^2 и температуре 1023-1123 К на Ag и Si электроде получены сплошные кремниевые осадки с проводимостью n-типа. Толщина осадков составила от 5 до 50 мкм. Полученные пленки обладали относительно низким уровнем примесей.

На графитовой подложке исследовано электровосстановление кремния из расплава $\text{LiF-KF-K}_2\text{SiF}_6$ с получением порошков различной дисперсности [79].

Электроосаждение кремния из хлоридно-фторидных электролитов рассмотрены в работах [80-88,19].

В работе [80] был исследован катодный процесс вольтамперометрическим методом. Опыты проводились в температурном диапазоне 973-1173 К на молибденовом электроде в расплавленных солевых системах $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$, $\text{NaCl-K}_2\text{SiF}_6$. В работе [81] показано, что на поверхности платинового электрода в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 973 К образуется силицид платины.

В работе [82] получен кремний в виде порошка из расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 973 К на стеклоуглеродной подложке. Процесс электроосаждения исследован методом циклической вольтамперометрии.

В работе [83] из расплава $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$ с добавками SiO_2 и K_2SiF_6 на стеклоуглеродном и платиновом электродах в интервале температур 1123-1173 К

был проведен гальваностатический электролиз. При плотностях тока 10-80 мА/см² получены мелкокристаллические кремниевые покрытия на стеклоуглероде, никеле, меди, молибдене, вольфраме, стали марки СтЗсп с выходом по току 70-80%.

В работе [84] получены осадки кремния на графите, монокристаллическом кремнии, германии, вольфраме, меди, никеле и железе из расплава LiF-KCl-CsCl-K₂SiF₆. На графите при температуре 1023-1073 К и плотности тока 100-200 мА/см² были получены сплошные мелкокристаллические осадки кремния с текстурой (110). При 10-50 мА/см² получены крупнокристаллические пористые осадки. На монокристаллах кремния (100) и (111) при температуре 1073 К были получены эпитаксиальные слои кремния толщиной до 500 мкм. В некоторых случаях на монокристаллах кремния (100) и (111) идет рост зерен с ориентацией (110). На монокристалле германия (111) получают поликристаллические слои кремния. На монокристалле вольфрама (111) в температурном диапазоне от 903 до 1073 К получают сплошные поликристаллические осадки. На поликристаллических подложках из меди, никеля и стали получались силициды данных металлов.

В работе [85] было установлено, что электролиты KF-KCl-CsCl-K₂SiF₆, KF-KCl-K₂SiF₆ и LiF-KF-KCl-K₂SiF₆ обладают стабильной концентрацией кремния в расплаве в процессе электролиза. В температурном диапазоне 923-973 К получены кремниевые осадки со сферолитной структурой, при повышении температуры до 1023-1073 К столбчатые осадки кремния с ориентацией зерен (110) и пирамидальной морфологией поверхности. При температуре выше 1073 К синтезированы крупные дендритные кристаллы.

Осадки кремния были получены в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆-SiO₂ [86]. Электроосаждение вели в двухэлектродной ячейке на воздухе в интервале температур от 973 до 1073 К. Установлено, что при плотностях тока 15-20 мА/см² получают поликристаллические нанонити, при плотностях тока выше 25 мА/см² – порошкообразные и дендритные осадки, средний размер кристаллита 25-50 нм. Кремний кристаллизуется в виде нановолокон со средним диаметром 150-250 нм. Полученные нити были испытаны в качестве материала анодов для литий-ионных

аккумуляторов и показали хорошую циклируемость и емкость по щелочному металлу.

Кинетика электровосстановления кремния из расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ на стеклоуглероде и серебре в инертной атмосфере при температурах 973 и 998 К была исследована в ИВТЭ УрО РАН [87]. Эксперименты проводили в атмосфере аргона в трехэлектродной ячейке. Зарождение кремния на стеклоуглеродной подложке проведено при потенциалах от -0.005 до -0.03 В и разных временах процесса электролиза от 0.001 до 1 с. Авторы [87] подтвердили ранее сделанный вывод о прогрессирующем механизме фазозарождения кремния в условиях эксперимента. Установлено, что процесс электровосстановления кремния протекает в одну стадию с переносом четырех электронов.

Можно отметить, что при большом количестве работ по электролизу кремния, практически отсутствуют исследования по получению тонких кремниевых пленок.

В работе [19] отмечено, что наиболее перспективными расплавами для синтеза пленок кремния являются системы на основе KF-KCl , KF-KCl-KI .

Способы получения тонких кремниевых пленок из расплавов на основе KF-KCl рассмотрены в работе [88]. В ней изучено влияние иодида калия на электровосстановление кремния из расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$. Исследовано зарождение и начальные стадии роста кремния на стеклоуглероде при электроосаждении из расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ (0.2 мол.% Si) с добавкой 0-4 мол.% KI с помощью методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и хроноамперометрии. Эксперименты проводились авторами при температуре 1023 К в трехэлектродной закрытой ячейке из нержавеющей стали в атмосфере очищенного аргона. Было отмечено, что при увеличении концентрации KI в расплаве высота катодного пика снижается. Было проведено электроосаждение кремниевых кластеров на стеклоуглероде в потенциостатическом режиме при -0.07 В и длительности импульса, соответствующий времени пика на хроноамперограммах. Авторы заметили, что при добавке KI размеры образующихся кластеров кремния увеличиваются (с 1 до 3 мкм), а их количество

уменьшается. Сделано предположение, что расплав, содержащий KI, наиболее пригоден для электрохимического синтеза сплошных осадков кремния и тонких пленок, сформированных сросшимися зародышами.

Создание относительно простой и ресурсосберегающей технологии получения тонкопленочных структур кремния обеспечит прогресс в фотовольтаике и химических источниках тока за счет повышения их эффективности и снижения безвозвратных потерь.

Материал подложки является значимым фактором для получения тонких кремниевых пленок, поскольку она оказывает влияние на структуру осадка [46]. Перспективными подложками для получения кремниевых пленок в процессе электрокристаллизации являются углеродные [65] материалы и медь [22]. Углеродные материалы при низких температурах инертны по отношению к кремнию и позволяют уменьшить эффект деградации поверхности электрода при циклировании в химическом источнике тока [2,89].

В работе [90] методом молекулярной динамики исследовано взаимодействие тонких пленок кремния и меди при температурах 300, 600, 900 К. Показано, что вблизи границы раздела Si/Cu с увеличением температуры начинают преобладать диффузионные процессы и происходит образование сплава и его уплотнение вблизи поверхности. С увеличением температуры возрастает доля ГЦК-структуры, однако внутренние сжимающие напряжения внутри пленки Cu-Si уменьшаются. Стоит отметить, что работ, связанных с исследованием механических свойств тонких пленок сплавов кремний-медь на каких-либо подложках нами найдено не было. Однако показана принципиальная возможность использования пленок кремний-медь, сформированных методом лазерного спекания, в литий-ионных химических источниках тока [91].

Известно, что диффузионные покрытия с контролируемым распределением элементов в поверхностном слое могут быть получены из расплавов солей [92,93].

Анализ литературных данных показывает, что процессы получения кремниевых пленок и формирование структур на их основе является актуальным направлением развития электрохимического материаловедения. Перспективным

методом является электроосаждение из расплавов солей. Данные о закономерностях условий получения кремниевых пленок и формировании их структур отрывочны. Отсутствуют данные о фазовом составе тонких кремниевых пленок. Отсутствуют работы, обосновывающие технические и материаловедческие решения, направленные на повышение химической чистоты кремниевых пленок.

Глава посвящена выбору технологических параметров и режимов формирования тонких пленок кремния методом электроосаждения из расплавов на стеклоуглеродной подложке, исследованию структуры и морфологии Si пленок из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$.

3.2 Методы исследования

3.2.1 Электролитическое получение кремния из расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$

Электрохимическое восстановление кремния проводили в расплавах $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$. В качестве источника кремния использовали растворенный в расплаве K_2SiF_6 в концентрационном диапазоне от 0.23 до 1.5 мол.%. Подготовку солей выполняли по методике, описанной в п. 1.2 настоящего исследования.

Было подготовлено два типа углеродных материалов. Первый тип использовали в работе без предварительной подготовки. Второй тип перед экспериментом помещали в стеклоуглеродный тигель и выдерживали в течение 4 ч в расплаве KF-KCl (2/1). Затем образцы и тигель отмывали в дистиллированной воде для удаления остатков электролита, сушили, отжигали под вакуумом при 1123 К в течение 4 ч, охлаждали до комнатной температуры, обезжиривали этиловым спиртом и повторно сушили под вакуумом. Данные процедуры проводили для удаления кислородсодержащих и металлических примесей с поверхности стеклоуглерода.

Схема ячейки для электролиза расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ показана на рисунке 3.1.

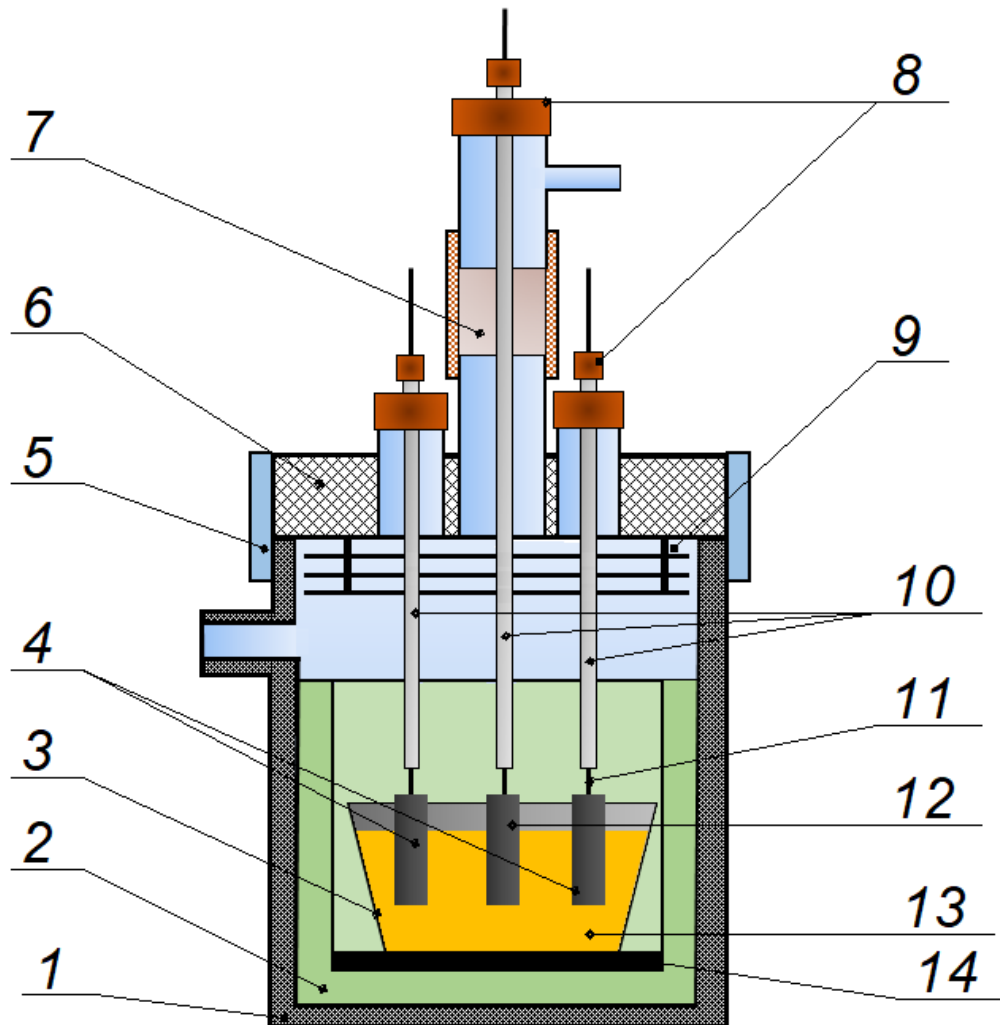


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение ячейки для электролитического осаждения кремния в расплаве $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$:

- 1 – кварцевая ячейка; 2 – экран из никеля; 3 – тигель из стеклоуглерода;
 4 – кремниевые электроды; 5 – манжета из вакуумной резины; 6 – фторопластовая
 крышка; 7 – шлюзовое устройство из вакуумной резины; 8 – резиновые
 уплотнители; 9 – экраны; 10 – кварцевые чехлы для токоподводов;
 11 – вольфрамовые токоподводы; 12 – рабочий электрод; 13 – расплав;
 14 – графитовая подставка

Рабочими электродами служили стеклоуглеродные пластинки 40·5·2мм (СУ-2000, 99.999 мас.%, Уралметаллграфит и Sigradur G, Германия). Геометрическая площадь рабочего электрода варьировалась от 1.6 до 2.1 см².

Эксперименты проводили в закрытой трехэлектродной кварцевой ячейке (рисунок 3.1) в атмосфере высокочистого аргона при 973 К. Для предотвращения горения, деформации фторопластовой крышки 6 имелся никелевый экран 2. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель 3, помещенный на графитовую подставку 14. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода 4 использовали пластины из монокристаллического кремния (99.9999 мас.%, ПАО Сатурн). Токоподводами для РЭ, ВЭ и ЭС служили вольфрамовые стержни 11, помещенные в кварцевые чехлы 10. Для смены рабочего электрода в течение эксперимента было предусмотрено шлюзовое устройство 7.

Предварительно переплавленную смесь необходимого состава KF-KCl-KI-K₂SiF₆ общей массой 150 г располагали в стеклоуглеродном тигле, который помещали на дно реторты при помощи вспомогательного держателя. Затем закрывали ячейку крышкой с размещенными в ней электродами. В закрытой ячейке создавали вакуум. Расплав нагревали до температуры 573 К и выдерживали в течение 3 часов, после чего заполняли ячейку аргоном и нагревали до температуры эксперимента. Перед проведением электрохимических исследований проводили очистной электролиз в 2 стадии. Первая стадия – потенциостатическая с нерастворимым графитовым анодом площадью порядка 4 см² при потенциале -0.1 В. Критерием окончания потенциостатической очистки являлось снижение анодной плотности тока до величины 1 мА/см², для чего требовалось 2-3 часа электролиза. Вторая – гальваностатический электролиз с использованием графитового катода. Плотность катодного тока составляла 20 мА/см² и время электролиза – 2 часа. Конечным критерием эффективности очистки расплава служило отсутствие пика на стеклоуглеродном электроде при развертке потенциала в анодную сторону при потенциале 1.2 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения.

Для определения параметров электролиза были сняты циклические вольтамперограммы. Перед началом эксперимента, определяли сопротивление измерительной цепи методом импедансометрии для оценки R . Вольтамперометрические измерения производили при помощи потенциостата/гальваностата *AutoLAB PGSTAT 302N* (Metrohm Autolab B.V., Нидерланды) с использованием программного обеспечения Nova 2.1.5, при скорости развертки 0.1 В/с (рисунок 3.2). Перед измерением электроды выдерживали в течение 30 минут в расплаве для установления потенциала. Начальные значения потенциалов электрода контролировали с помощью потенциостата/гальваностата и они не отличались больше чем на 5 мВ перед каждой серией измерений.

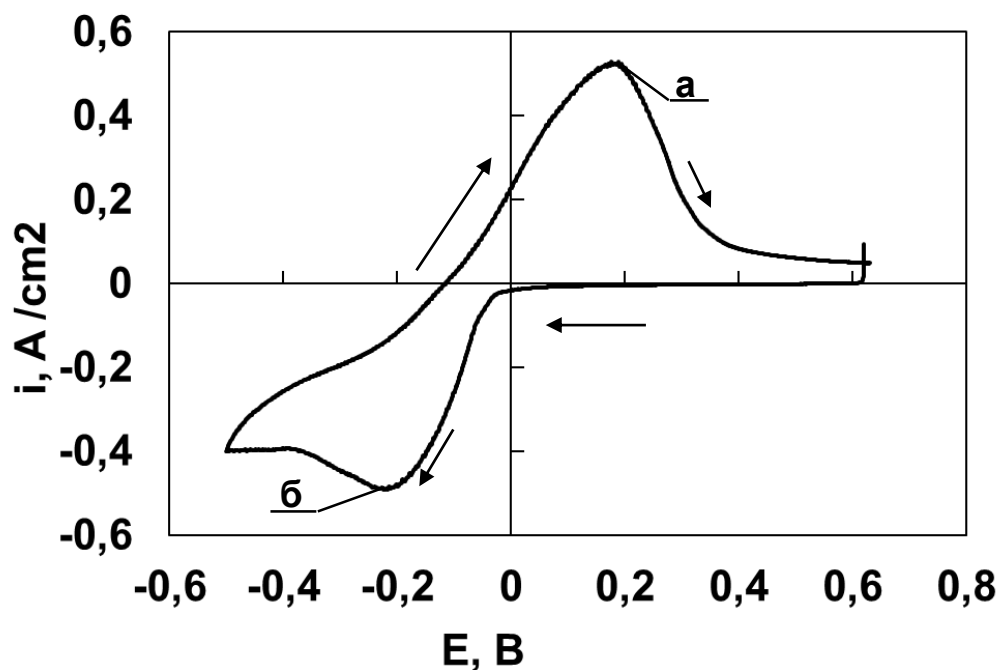


Рисунок 3.2 – Результаты циклической вольтамперометрии, полученные в расплаве $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (0.5 мол.\%)$ при 973 К (подложка Cu), при скорости развертки 0.1 В/с; а – анодный пик; б – катодный пик

Процесс осаждения проводили при помощи потенциостата/гальваностата *AutoLAB* с использованием программного обеспечения Nova 2.1.5 [21]. По

полученным циклическим вольтамперограммам определили потенциалы для осаждения кремниевых покрытий. Катодные потенциалы для получения кремния электролизом были взяты до катодного пика, вблизи пика, на пике и после пика по циклической вольтамперограмме (рисунок 3.2).

Температуру расплава контролировали платино–платинородиевой термопарой и поддерживали при помощи терморегулятора ВАРТА ТП703.

3.2.2 Микрорентгеноспектральный анализ и микрофотографирование образцов кремния

Микрорентгеноспектральный анализ и микрофотографирование образцов кремния проводили на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900 LV и Mira 3 LMU Tescan.

После окончания электролиза подложку с осадком кремния извлекали из ячейки. Далее СУ погружали в дистиллированную воду для отмывки от электролита. Отмывку осадка проводили до полного удаления остатков электролита. Далее высушивали полученные кремниевые осадки на воздухе с добавлением спирта.

3.2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Осажденный кремний на стеклоуглеродной пластине изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Рамановские спектрометры используются для регистрации спектров комбинационного рассеяния различных материалов с высоким пространственным и спектральным разрешением (менее 1 см^{-1}). Исследование вышеуказанных образцов проводили на Рамановском спектрометре *Renishaw U1000* (Renishaw, Великобритания), общий вид и принципиальная оптическая схема которого

представлены на рисунке 3.3.

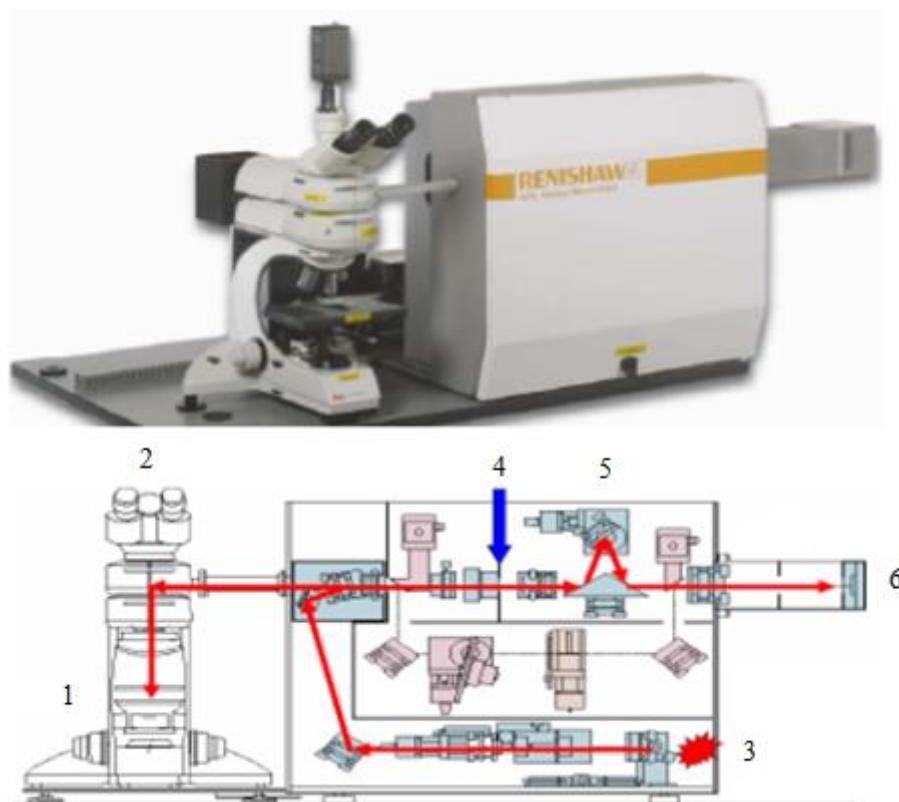


Рисунок 3.3 – Общий вид и принципиальная оптическая схема Renishaw U1000:
 1 – координатный столик; 2 – оптический микроскоп; 3 – твердотельный лазер;
 4 – голографические фильтры; 5 – спектрометр; 6 – CCD детектор

Исследуемый образец закрепляли на автоматизированном трехкоординатном предметном столике (1) с возможностью позиционирования с шагом 0.1 мкм. Далее при помощи прямого микроскопа Leica DM2500 (2) определяли области регистрации изображений, сигналов рамановского рассеяния и люминесценции в геометрии обратного рассеяния. После этого с использованием твердотельного лазера (3) с воздушным охлаждением в заданную область подавали линейно-поляризованное излучение с длиной волны 532 нм с мощностью 1 мВт.

Согласно вышеописанной методике была проведена съемка Рамановских спектров осажденного кремния на стеклоглеродной пластине при длине волны 532 нм с центральной частотой регистрируемого участка спектра равной 300 см^{-1}

в режиме однократного сканирования при времени накопления в 10 секунд.

3.2.4 Полуконтактный метод рассогласования и метод отображения сопротивления растекания

Определение топографии и электрических характеристик образцов производили двумя методами: полуконтактный метод рассогласования и метод отображения сопротивления растекания. Характеристики образцов были получены при помощи научно-технического комплекса, представленного на рисунке 3.4 NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия).

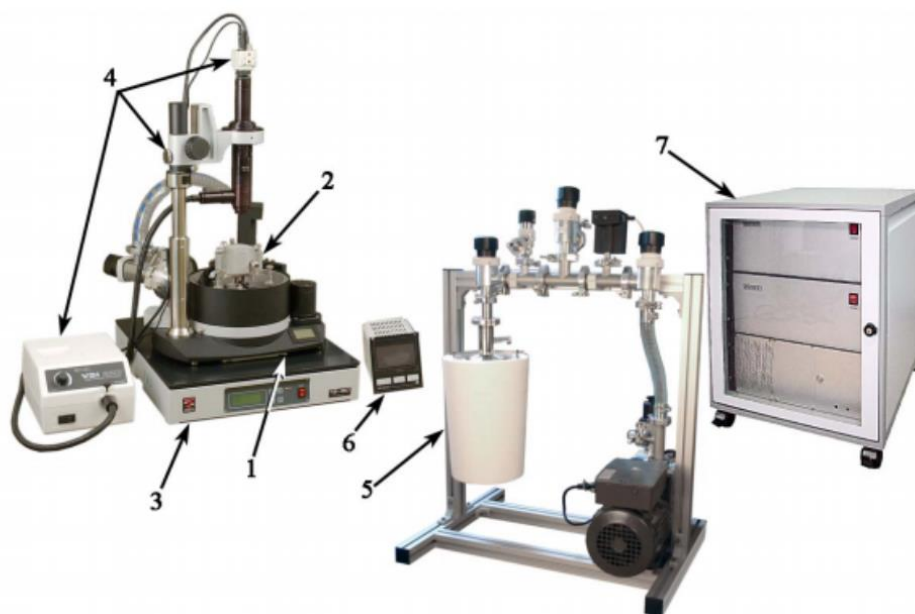


Рисунок 3.4 – Сканирующий зондовый микроскоп, комплекс NTEGRA Aura.

Конфигурация для работы в вакууме:

1 – базовый блок; 2 – измерительная головка; 3 – система виброизоляции; 4 – система видеонаблюдения; 5 – вакуумная станция; 6 – вакуумметр; 7 – шкаф электроники

Для определения топографии по полуконтактному методу рассогласования

использовался зонд с резонансной частотой 235 кГц. После получения массива данных при помощи программного обеспечения Nova PX, была проведена постобработка данных в программе Image Analysis P9.

Метод отображения сопротивления растекания основан на методе постоянной силы. Для исследования электрических характеристик образца, был использовали проводящий зонд с Pt покрытием и резонансной частотой 230 кГц.

3.3 Электролитическое получение кремния в расплавах KF-KCl-KI-K₂SiF₆

3.3.1 Выбор и обоснование состава расплава

Физико-химические свойства технологических сред имеют огромное значение в разработке новых процессов получения высокочистых материалов. Знание таких свойств как электропроводность, плотность, вязкость расплавленных солей составляют основы перспективной электрохимической технологии синтеза кремниевых материалов. Изменение свойств позволяет осознано подходить к выбору технологических режимов и контролировать процесс осаждения.

Электролитическое получение кремниевых пленок проводили в расплавах KF-KCl-KI-K₂SiF₆, сочетающих технологические преимущества такие как низкие температуры плавления, маленькое поверхностное натяжение, низкая вязкость систем KF-KCl-K₂SiF₆ и KF-KCl-KI.

Анализ литературных данных [27] показал, что расплавы KF-KCl-K₂SiF₆ с мольным соотношением KF-KCl (2/1) по сравнению с расплавами KF-KCl (0.8) являются более термически устойчивыми. Избыточное содержание фторида калия способствует увеличению температуры начала разложения гексафторсиликата калия в расплаве системы KF-KCl-K₂SiF₆. Однако дальнейшая добавка фторида калия приводит к увеличению температур ликвидуса смещаясь в поле кристаллизации K₃SiF₇ [41] для расплавов KF-KCl-K₂SiF₆.

Данные по температурам ликвидуса, зарегистрированные в настоящем исследовании, позволили выявить рабочую область квазибинарной системы (KF-KCl-KI)-K₂SiF₆ при KF-KCl (2/1) и концентрации KI около 75 мол. %. В данной системе температуры ликвидуса являются достаточно низкими (такими же как для KF/KCl=0.8). Выбранный состав расплава для электролитического получения кремниевых осадков имеет рабочий температурный диапазон от 933 К до 973 К, вплоть до температуры 973 К не наблюдается (по сигналу ДСК-ТГ) удаление SiF₄ в газовую фазу. Рабочие температуры были выбраны из полученных данных по температурам ликвидуса и из кривых ДСК-ТГ.

При этом соотношение KF-KCl (2/1) позволяет удерживать концентрацию K₂SiF₆ на уровне достаточном для проведения электролиза, а значительная доля KI (75 мол. %) делает расплав менее агрессивным по отношению к конструкционным материалам. Кроме того, выявлено, что увеличение концентрации KI приводит к снижению удельной электропроводности электролита, что согласно [46] благоприятно сказывается на форме поверхности осадка.

Исследуемый электролит по сравнению с хлоридно-фторидным имеет низкое поверхностное натяжение, что значительно облегчает образование зародышей с уменьшением их критических радиусов [60]. Осадки, полученные в электролите с большим содержанием иодида, лучше подвергаются очистке от расплава по сравнению с осадками, полученными в чистом хлорид-фторидном электролите. Это связано с высокой растворимостью иодида калия [9].

Девиаций, связанных с изменением механизмов реализации объемно-транспортных свойств, не выявлено, следовательно, выбранный расплав KF-KCl-KI-K₂SiF₆ будет являться репрезентативным и катодный процесс в нем будет иметь схожий характер с системой KF-KCl-K₂SiF₆.

Кроме перечисленных технологических преимуществ, расплав, благодаря своему диапазону гомогенности, позволит проводить сопоставление данных по зародышеобразованию в системах KF-KCl-K₂SiF₆ и KF-KCl-KI-K₂SiF₆.

3.3.2 Электроосаждение кремния на стеклоуглеродной подложке из расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$

Электролизом расплава были получены кремниевые осадки на стеклоуглеродных подложках первого типа, представленные на рисунке 3.5, 3.6, 3.7. Осадки получены в двух разных режимах: потенциостатическом и гальваностатическом. Химический состав стеклоуглеродной подложки приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав стеклоуглеродной подложки, мас.%

| | | | | | |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| C | Mg | Al | Si | Ca | Ti |
| основа | $1.5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | $7 \cdot 10^{-7}$ |
| Cd | Na | Mn | Co | Ni | Cu |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Cr | Fe | Pb | Sn | As | K |
| $3 \cdot 10^{-5}$ | $1.5 \cdot 10^{-4}$ | $4.2 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3.7 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Mo | Sb | Zn | W | B | Cr |
| $8 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1.4 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |

Осадок представляет собой сросшиеся зародыши круглой формы. Полученные сплошные кремниевые пленки плотные и имеют светло-серый цвет, обладают хорошей адгезией к поверхности стеклоуглеродной пластины. При отмывании образцов от остатков электролита в дистиллированной воде пленки не меняют свой цвет и форму, а также не отслаиваются и не разрушаются. Можно отметить, что пленка точно повторяет форму дефектов подложки, что характерно для тонких пленок. Общий химический состав полученных осадков приведен в таблице 3.2.

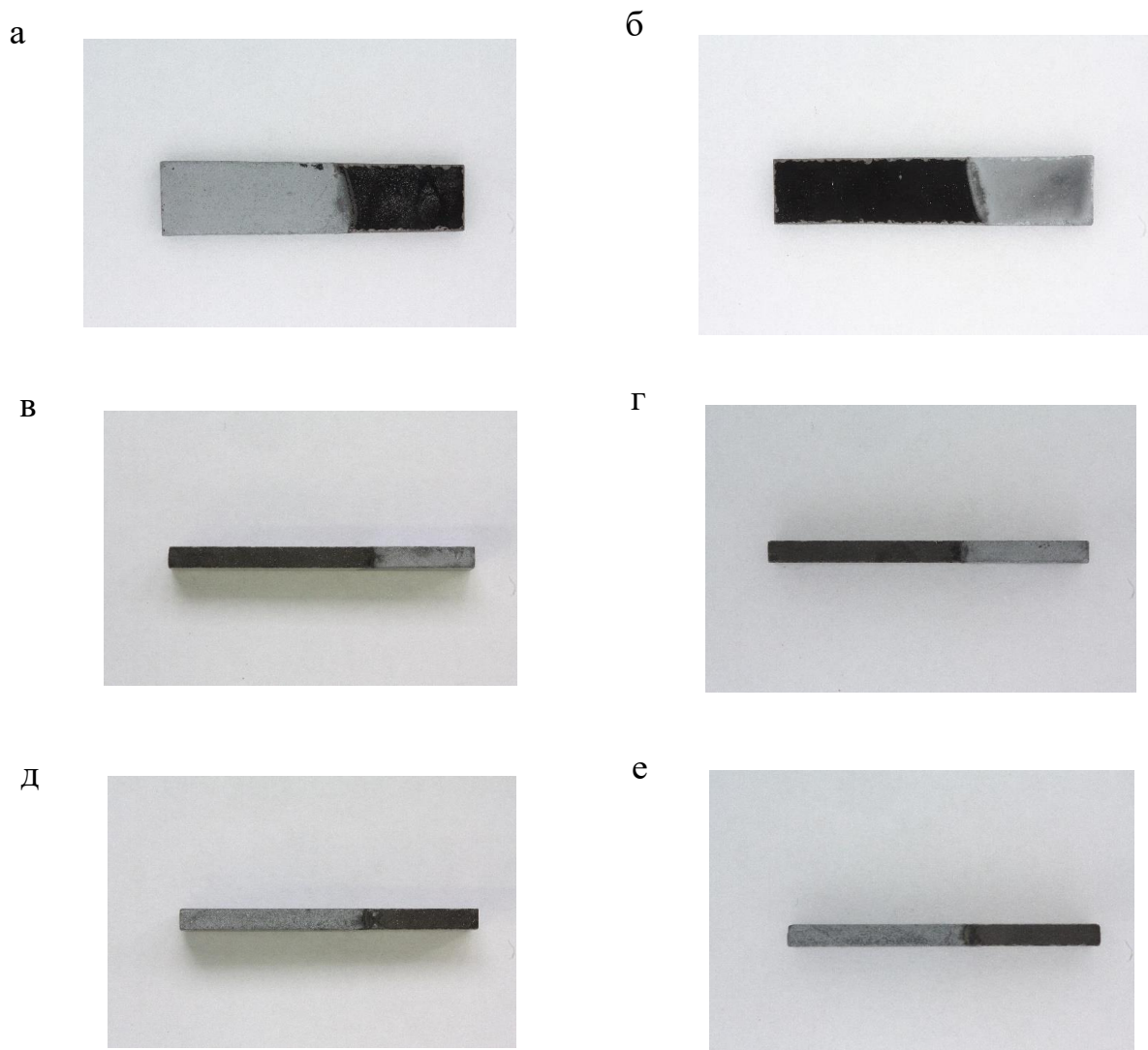


Рисунок 3.5 – Кремниевые осадки на стеклоуглеродной подложке, полученные электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол. \%)-K}_2\text{SiF}_6 (1.5 мол. \%)$, время осаждения для б, в, г – 120 с, для а, д, е – 600 с, $E=0.2 \text{ В}$, $T=973 \text{ К}$, а – внешний вид лицевой стороны образца № 2; б – внешний вид лицевой стороны образца №1; в, г – внешний вид торцевой стороны образца №1; д, е – внешний вид торцевой стороны образца № 2

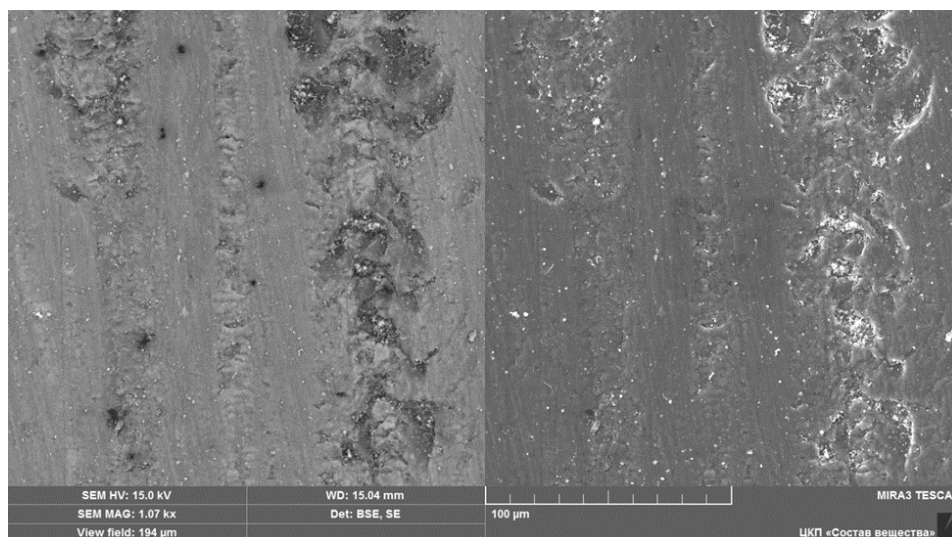


Рисунок 3.6 – Кремниевые осадки на стеклоуглеродной подложке полученные электролизом расплава KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (0.23 мол.%), время осаждения 60 с, потенциал 0.2 В, $T=973$ К, увеличение в 50 раз

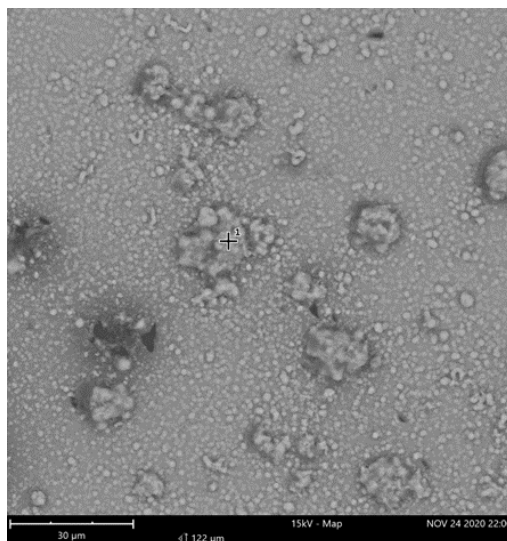


Рисунок 3.7 – Кремниевый осадок полученный электролизом KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (0.23 мол.%), время осаждения 60 сек, потенциал 0.2 В, $T=973$ К

Таблица 3.2 – Химический состав образцов сплошных пленок кремния, мас.%

| Si | P | As | Sb | Zn | Ti | Sn | Ta | Fe | Cu | Ni | B | Cd |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| основа | $2 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ |

Из таблицы 3.2 можно сделать вывод о недостаточной чистоте кремниевых пленок. Полученные осадки содержали примеси в количестве 0.12 мас.%.

В связи с наличием примесей в пленках, следующие эксперименты проводили с группой стеклоглеродных материалов, способ подготовки которых описан в п. 3.2.1. Графитовую подставку (рисунок 3.1, позиция 14) заменили на циркониевую стружку, убрали никелевый экран (рисунок 3.1, позиция 2), заменили шланги для подачи газа на ПВХ. Отказались от использования графитового электрода в качестве катода для очистного электролиза, вместо него использовали стеклоглеродную подложку, увеличили время очистного электролиза до 4-х часов и с периодичностью в час меняли СУ катод.

Микрофотографии полученных осадков и результаты МРСА представлены на рисунках 3.8, 3.9. В таблице 3.3 представлен компонентный состав осадка.

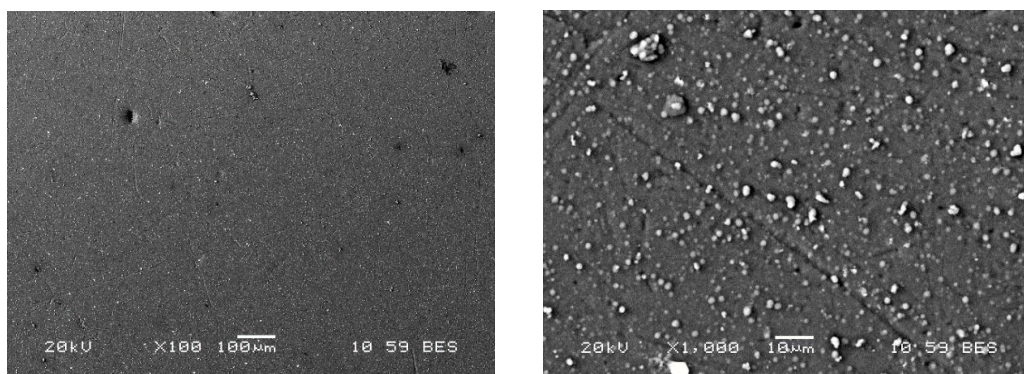


Рисунок 3.8 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол. \%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол. \%)$ при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.1 A/cm^2 , время осаждения – 60 с

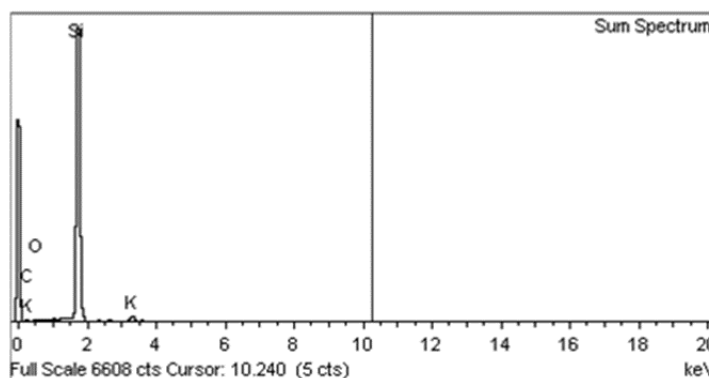


Рисунок 3.9 – Результаты МРСА осадка, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол. \%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол. \%)$ при температуре 993 К, плотность тока 0.1 A/cm^2 , время осаждения – 60 с

Таблица 3.3 Компонентный состав осадка, полученного из расплава KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (1 мол.%) при температуре 993 К, плотность тока 0.1 А/см², время осаждения – 60 с.

| Элемент | Массовая доля, % | Атомный состав, % |
|---------|------------------|-------------------|
| О | 5.46 | 9.33 |
| Si | 90.66 | 87.99 |
| К | 3.88 | 2.71 |

По результатам рентгеноспектрального анализа видно, что полученный осадок чистый и покрывает всю поверхность стеклоуглерода, так как данные МРСА показывают полное отсутствие углерода в составе осадка. Наличие следов калия объясняется остатками электролита на поверхности пленки, а следов кислорода – окислением поверхности осадка на воздухе. Таким образом, при плотностях тока 0.1 А/см² был получен тонкий, сплошной осадок кремния, который полностью покрывал всю поверхность рабочего электрода за 60 секунд.

В следующей серии экспериментов были получены образцы с временем осаждения 1 минута (образцы 1, 2), 5 минут (образец 3) и 10 минут (образец 4). На рисунке 3.10, 3.11 представлен общий вид кремниевых осадков для времени осаждения 60 и 300 секунд. Данные СЭМ-МРСА пленок приведены в таблице 3.4, 3.5 и на рисунке 3.12, 3.13 и 3.14. Результаты свидетельствуют об отсутствии в осадках нежелательных примесей (Fe, Cr, Mo, Co, W).

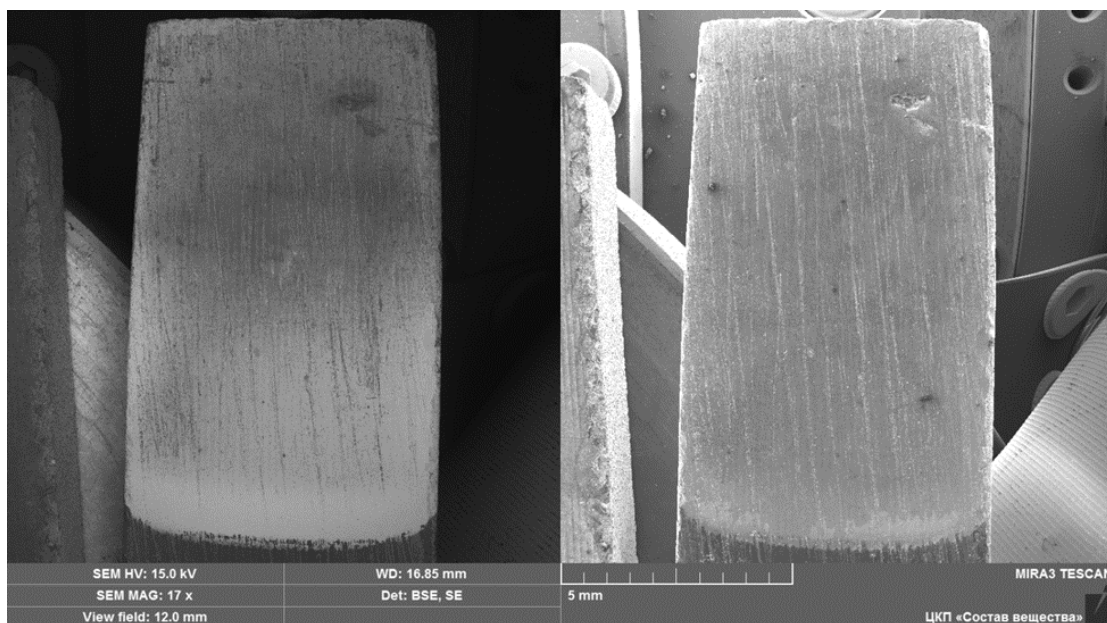


Рисунок 3.10 – Кремниевые осадки на стеклоглеродной подложке, полученные электролизом расплава KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (0.23 мол.%), время осаждения 60 с, потенциал 0.2 В, $T=973$ К, без увеличения

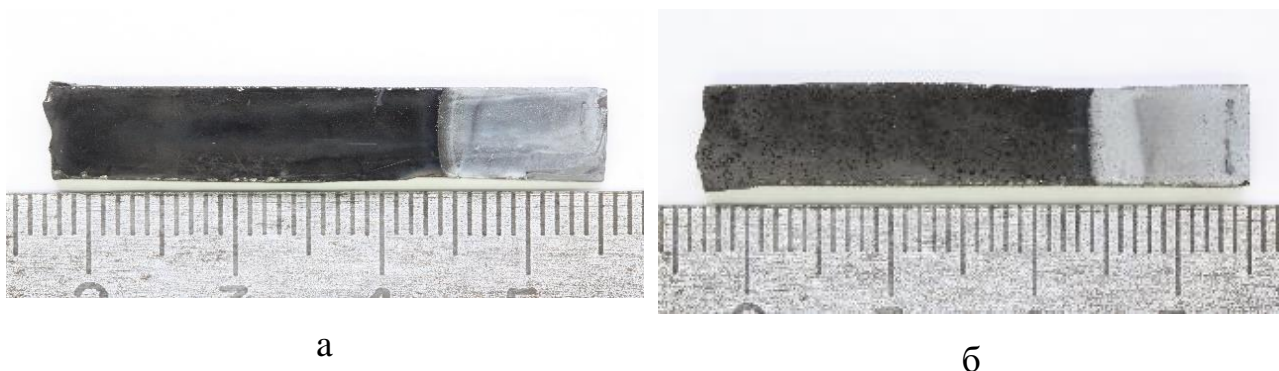


Рисунок 3.11 – Общий вид кремниевых осадков на стеклоглеродной подложке, полученных электролизом расплава KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (0.23 мол.%), потенциал 0.2 В, $T=973$ К, а – время осаждения 60 с; б – время осаждения 300 с

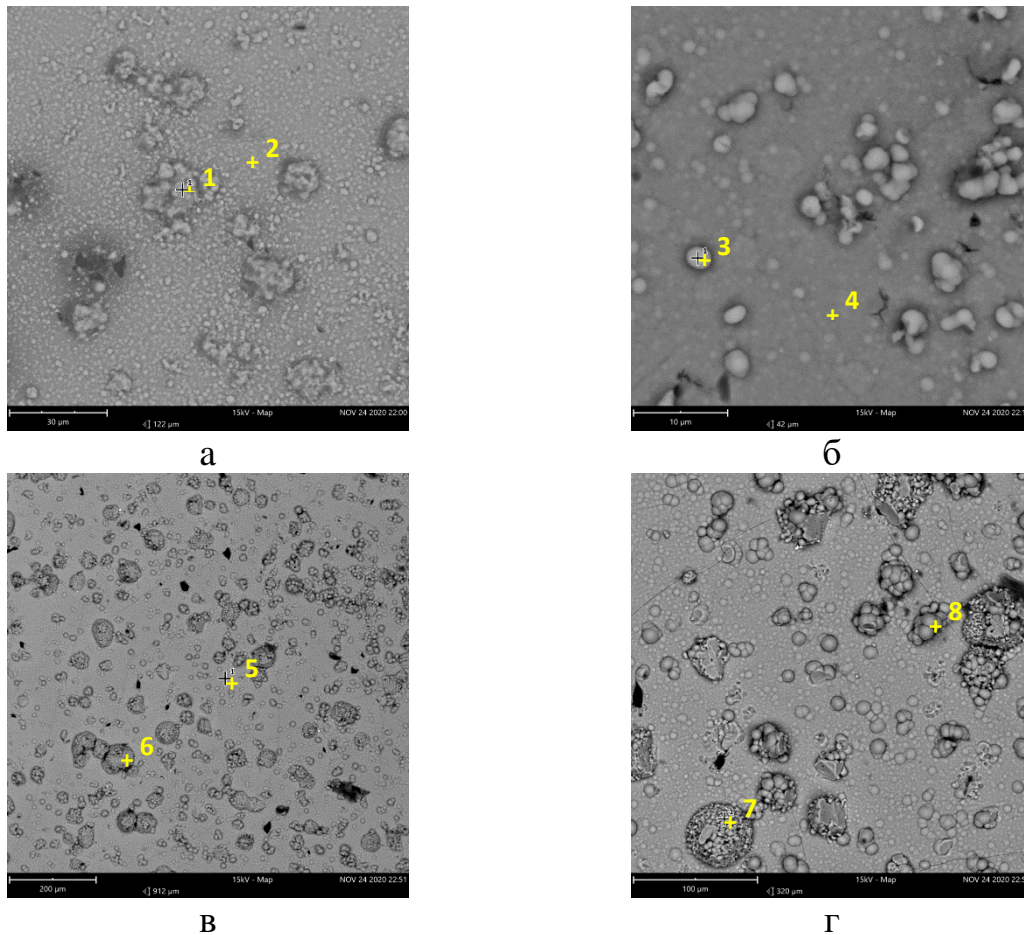


Рисунок 3.12 – СЭМ изображения поверхности образцов 1 (а, б) и 3 (в, г), расплав KF-KCl (2/1)-75 мол.% KI -1.5 мол.% K_2SiF_6 , катодный потенциал 0.2 В, время осаждения 1 мин (образец 1) и 5 мин (образец 3)

Таблица 3.4 – Данные СЭМ-МРСА для рисунка 3.12

| Образец | Рисунок | Спектр | Элемент, мас.% | | | |
|---------|---------|--------|----------------|-------|--------|------|
| | | | C | O | Si | K |
| 1 | 3.12 а | 1 | 0.62 | 14.36 | 85.01 | - |
| | | 2 | - | 20.08 | 76.37 | 3.55 |
| | 3.12 б | 3 | - | 24.24 | 73.61 | 2.16 |
| | | 4 | - | 18.38 | 78.69 | 2.93 |
| 3 | 3.12 в | 5 | - | 12.72 | 86.01 | 1.27 |
| | | 6 | - | 9.19 | 89.84 | 0.97 |
| | 3.12 г | 7 | - | - | 100.00 | - |
| | | 8 | - | 15.39 | 83.10 | 1.51 |

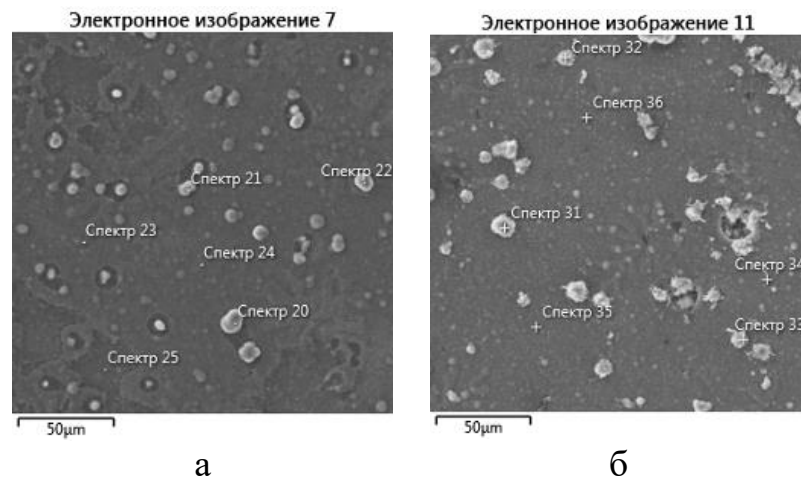


Рисунок 3.13 – СЭМ изображения поверхности образца 2

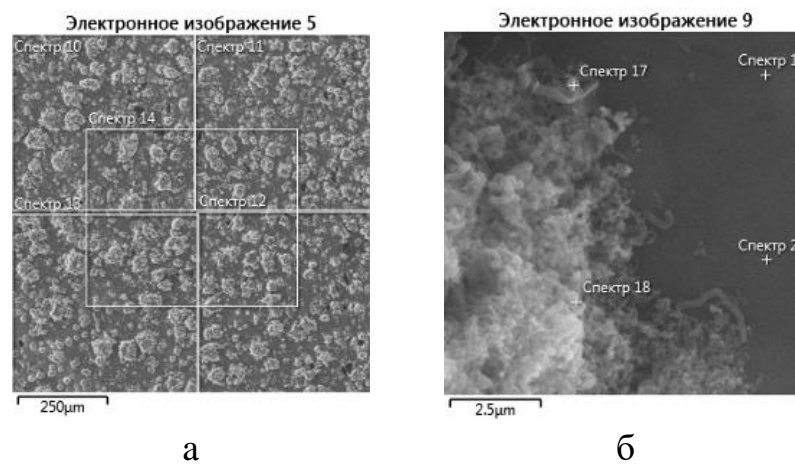


Рисунок 3.14 – СЭМ изображения поверхности образца 4

Таблица 3.5 – Данные СЭМ-МРСА поверхности образцов 2 и 4

| Образец | Рисунок | Спектр | Элемент, мас.% | | | |
|---------|---------|--------|----------------|-------|-------|------|
| | | | С | О | Si | К |
| 2 | 3.13 а | 20 | - | 9.81 | 88.70 | 1.49 |
| | | 21 | - | 15.57 | 83.12 | 1.32 |
| | | 22 | - | 9.32 | 89.06 | 1.62 |
| | | 23 | - | 6.70 | 91.70 | 1.59 |
| | | 24 | - | 8.09 | 90.39 | 1.52 |
| 2 | 3.13 б | 31 | - | 14.53 | 84.15 | 1.32 |
| | | 32 | - | 12.26 | 86.09 | 1.64 |
| | | 33 | - | 9.77 | 88.92 | 1.31 |
| | | 34 | - | 8.39 | 88.57 | 3.04 |

Продолжение таблицы 3.5

| Образец | Рисунок | Спектр | Элемент, мас.% | | | |
|---------|---------|--------|----------------|------|-------|------|
| | | | C | O | Si | K |
| 2 | 3.13 б | 35 | - | 8.32 | 88.33 | 3.35 |
| 4 | 3.14 а | 10 | - | 6.27 | 92.27 | 1.47 |
| | | 11 | - | 6.23 | 92.46 | 1.31 |
| | | 12 | - | 6.45 | 92.01 | 1.54 |
| | | 13 | - | 6.09 | 92.37 | 1.54 |
| | | 14 | - | 6.43 | 91.99 | 1.57 |
| 4 | 3.14 б | 17 | - | 9.45 | 88.64 | 1.91 |
| | | 18 | - | 7.45 | 90.85 | 1.70 |
| | | 19 | - | 3.85 | 94.29 | 1.86 |
| | | 20 | - | 5.60 | 92.74 | 1.66 |

По результатам СЭМ можно отметить, что полученные осадки представляют собой сплошные пленки. Наличие наростов кремния на этих пленках обусловлено увеличением времени электролиза. Осадки были светло-серыми без цветных вкраплений, не имели трещин, не отслаивались от подложки и не меняли цвет после промывания в дистиллированной воде. Таким образом, на данном этапе исследований показана принципиальная возможность получения тонких кремниевых пленок, в том числе без содержания нежелательных примесей, из расплавов KF-KCl (2/1)-75 мол.% KI-K₂SiF₆ на стеклоуглеродной подложке.

Данные СЭМ-МРСА для кремниевых осадков, полученных в электролитах KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) -K₂SiF₆ при разных концентрациях иодида калия в гальваностатическом режиме с варьированием катодной плотности тока и временем осаждения представлены в приложении Б.

3.3.3 Исследование кремниевых покрытий, полученных на стеклогуглеродной подложке из расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$

Для изучения кремниевых покрытий использовали методы, описанные в п.3.2.4, 3.2.5. Спектроскопией комбинационного рассеяния света получены данные подтверждающие наличие кремния в осадке (рисунок 3.15, 3.16). Так как для стеклоклогуглерода в первой серии опытов по получению кремния, описанной в п 3.3.2, были неудовлетворительные результаты, связанные с недостаточной чистотой СУ пластины для дальнейшего исследования использовали подготовленный СУ из второй серии опытов.

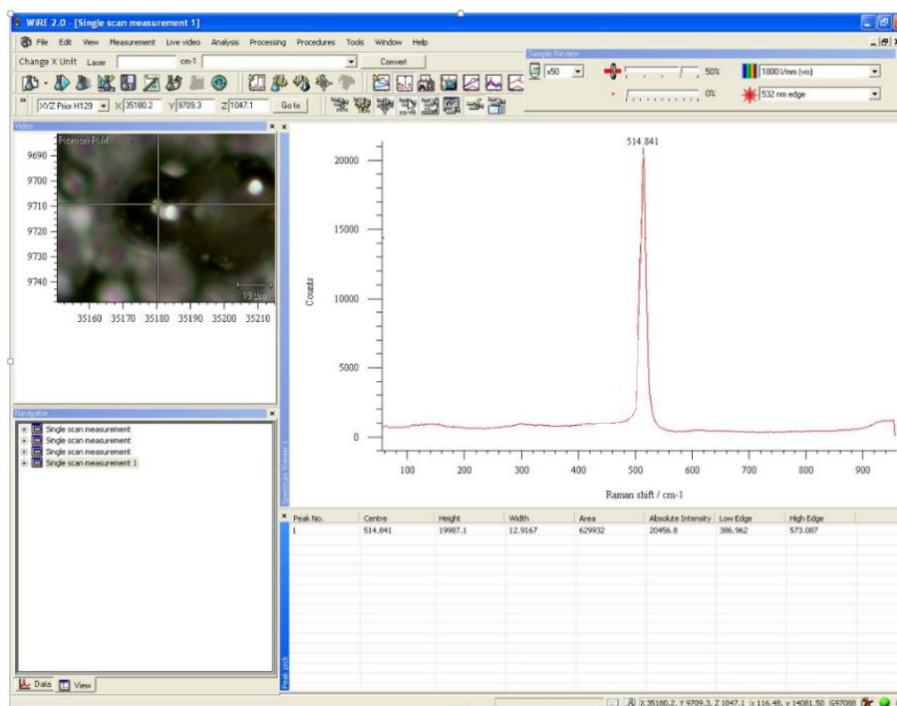


Рисунок 3.15 – Место съема КР спектроскопии для образца полученного на стеклогуглеродной подложке в потенциостатическом режиме при 0.3 В, $T=973$ К, время осаждения 300 с, электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6$ (0.23 мол.%)

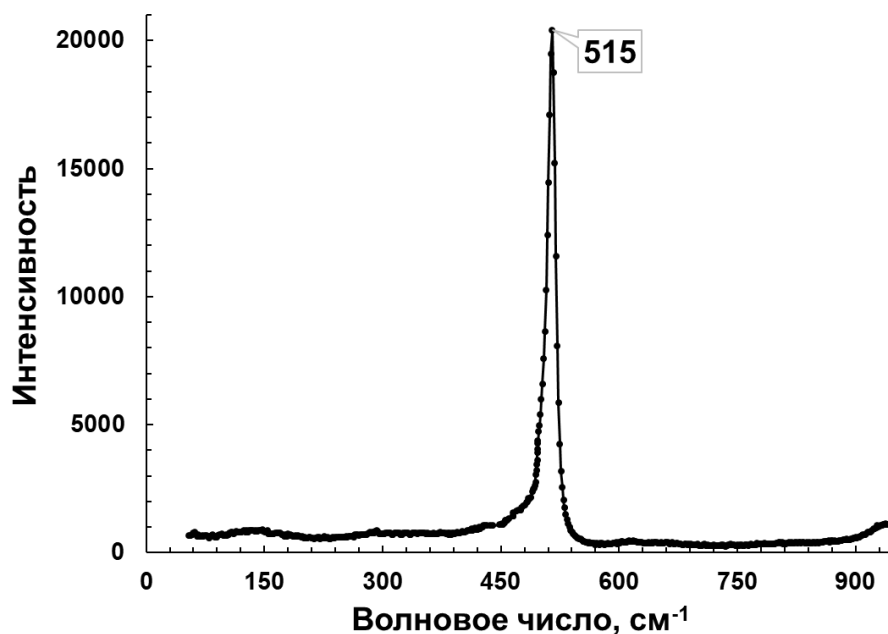


Рисунок 3.16 – Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния для образца полученного на стеклоуглеродной подложке в потенциостатическом режиме при 0.2 В, $T=973$ К, время осаждения 1800 с, электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (0.23 мол.\%)$

На спектре КР выявлена колебательная полоса около $512\text{-}515\text{ см}^{-1}$ характерная для колебаний связи Si-Si, вторичная колебательная полоса соответствует 925 см^{-1} . Других колебательных полос отмечено не было, что говорит об отсутствии на поверхности осадка диоксида кремния.

Далее исследование катодного осадка проводили методами полуконтактного рассогласования и отображения сопротивления растекания. Используя метод выделения локальных объектов на 2D-изображении была получена таблица размеров частиц. На полученном 2D-изображении (рисунок 3.17) можно отметить частицы сферической формы со средним диаметром 296 нм и средней областью 0.0769 мкм^2 . По данным полученным с 3D изображения (рисунок 3.18) определено, что высота частиц в среднем составляет 114 нм. Средний объем одного сферического кластера составил $5.924 \cdot 10^{-21}\text{ м}^3$.

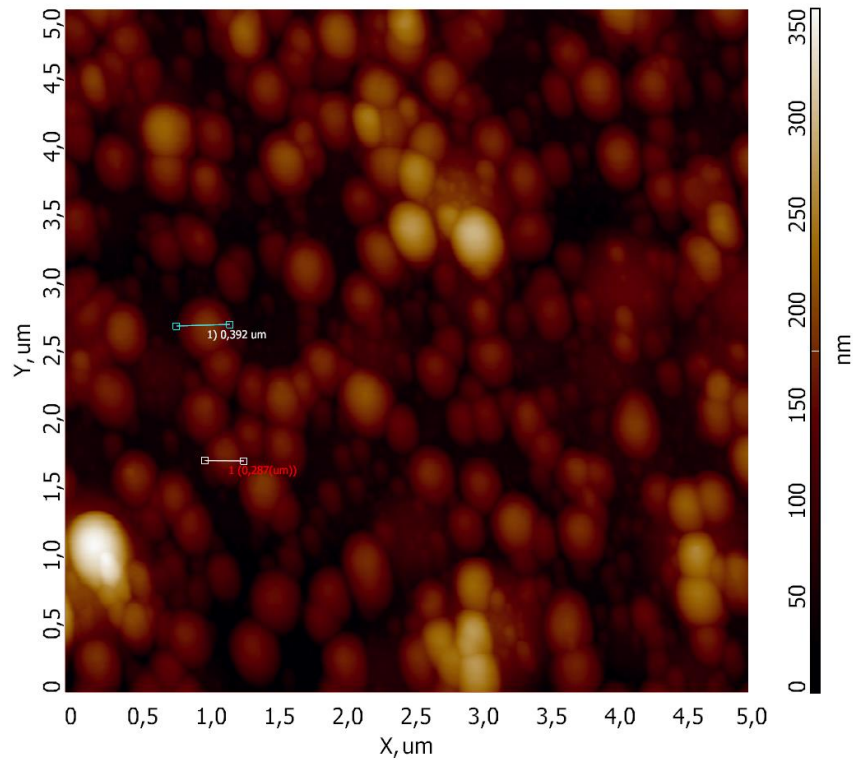


Рисунок 3.17 – Результаты атомно-силовой микроскопии для образца полученного при плотности тока 0.1 A/cm^2 , $T=973 \text{ K}$, время осаждения – 60 с, в расплаве $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%)-K_2\text{SiF}_6 (0.5 \text{ мол.}\%)$

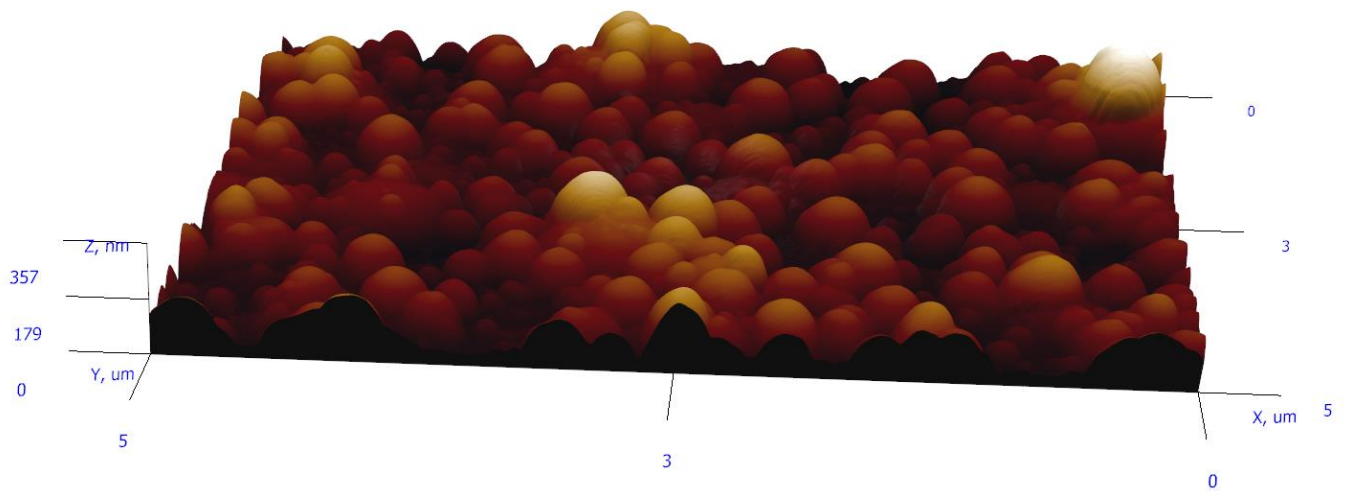


Рисунок 3.18 – Результаты атомно-силовой микроскопии для образца полученного при плотности тока 0.1 A/cm^2 , $T=973 \text{ K}$, время осаждения – 60 с, в расплаве $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%)-K_2\text{SiF}_6 (0.5 \text{ мол.}\%)$. средний диаметр кластера 296 нм, средняя высота кластера 114 нм

В таблице 3.6 представлены данные с атомно-силового микроскопа для кремниевых осадков полученных на стеклоуглеродной пластине.

Таблица 3.6 – Данные полученные при помощи атомно-силового микроскопа

| № | Состав, мол.% | Средний диаметр кластера, нм | Средняя высота кластера, нм | Средний объем кластера, м ³ | Условия осаждения | Подложка |
|---|---|------------------------------|-----------------------------|--|--|----------|
| 1 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 882 | 782 | 0.277·10 ⁻¹⁸ | E=0.05 В T=973 К t=1800 с | СУ |
| 2 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.23 мол.%) | 594 | 493 | 25.4·10 ⁻²¹ | E=0.170 В T=973 К t=30 с | СУ |
| 3 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 442 | 627 | 17.4·10 ⁻²¹ | E=0.2 В T=973 К t=60 с | СУ |
| 4 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1.5 мол.%) | 1368 | 941 | 0.545·10 ⁻¹⁸ | E=0.3 В T=973 К t=60 с | СУ |
| 5 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.5 мол.%) | 1488 | 791 | 0.871·10 ⁻¹⁸ | E=0.3 В T=973 К t=60 с | СУ |
| 6 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.23 мол.%) | 419 | 557 | 35.86·10 ⁻²¹ | E=0.2 В T=973 К t=1800 с | СУ |
| 7 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.5 мол.%) | 521 | 434 | 37.74·10 ⁻²¹ | E=0.4 В T=973 К t=300 с | СУ |
| 8 | KF-KCl (2/1)-KI (90 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 309 | 161 | 3.898·10 ⁻²¹ | i=0.1 А/см ² T=973 К t=60 с | СУ |

Продолжение таблицы 3.6

| № | Состав, мол.% | Средний диаметр кластера, нм | Средняя высота кластера, нм | Средний объем кластера, м ³ | Условия осаждения | Подложка |
|----|--|------------------------------|-----------------------------|--|---|----------|
| 9 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 296 | 114 | 5.924·10 ⁻²¹ | i=0.1 А/см ² T=973 К t=60 с | СУ |
| 10 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 3219 | 1015 | 10.5·10 ⁻¹⁸ | i=0.1 А/см ² T=973 К t=300 с | СУ |
| 11 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 847 | 315 | 67.16·10 ⁻²¹ | i=0.07 А/см ² T=973 К t=60 с | СУ |

Из таблицы можно оценить шероховатость осадка. Самая большая шероховатость осадка была получена при плотности тока 0.1 А/см² и времени электролиза 300 с, а самую низкую шероховатость имеют осадки при тех же условиях, но при меньшем времени осаждения – 60 с. На данном этапе исследования можно заключить, что сплошные кремниевые пленки можно получить при плотностях тока от 0.07 А/см² до 0.1 А/см² и времени осаждения 60 с. В потенциостатическом режиме можно получать тонкие кремниевые пленки при потенциалах от 0.170 В до 0.2 В и времени осаждения 30 – 60 с.

С помощью метода отображения сопротивления растекания были получены данные по распределению тока по поверхности кремниевой пленки. Результаты измерения представлены на рисунках 3.19-3.22.

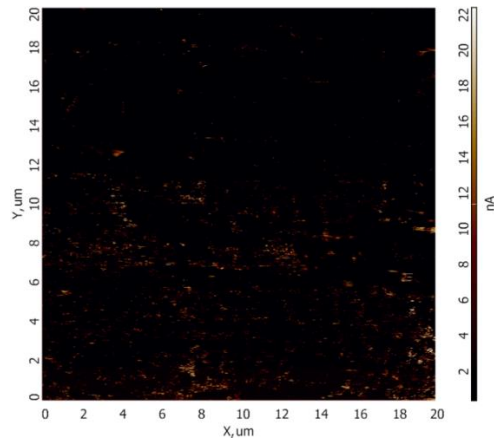


Рисунок 3.19 – АСМ-изображение поверхности кремниевой пленки, полученной на стеклоуглеродной подложке в гальваностатическом режиме при 0.07 A/cm^2 , $T=973 \text{ K}$, время осаждения 60 с, электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%)-K_2\text{SiF}_6 (0.5 \text{ мол.}\%)$

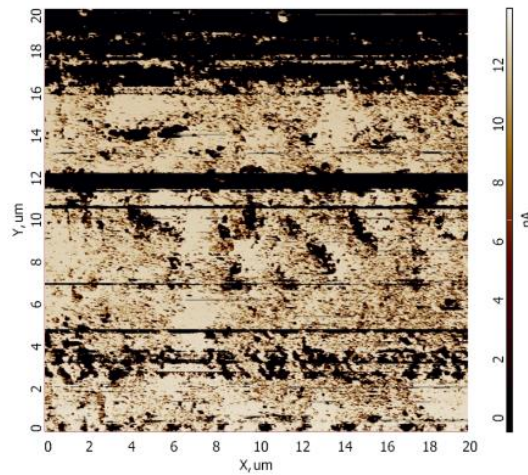


Рисунок 3.20 – АСМ-изображение поверхности кремниевой пленки, полученной на стеклоуглеродной подложке в гальваностатическом режиме при 0.1 A/cm^2 , $T=973 \text{ K}$, время осаждения 60 с, электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%)-K_2\text{SiF}_6 (0.5 \text{ мол.}\%)$

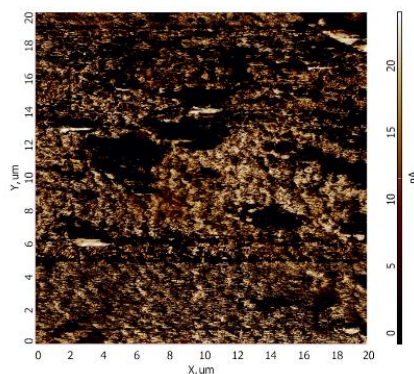


Рисунок 3.21 – АСМ-изображение поверхности кремниевой пленки, полученной на стеклоуглеродной подложке в потенциостатическом режиме при 0.2 В, $T=973$ К, время осаждения 60 с, электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6$ (1 мол.%)

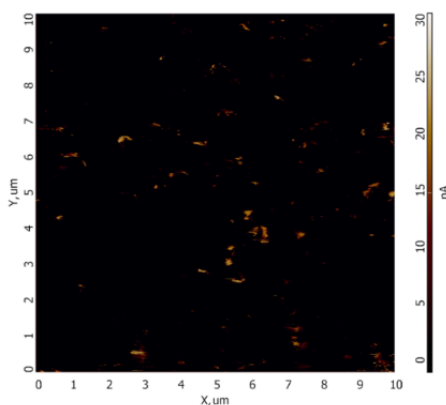


Рисунок 3.22 – АСМ-изображение поверхности кремниевой пленки, полученной на стеклоуглеродной подложке в потенциостатическом режиме при 0.4 В, $T=973$ К, время осаждения 300 с, электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6$ (0.5 мол.%)

По изображениям, полученным при помощи атомно-силового микроскопа можно оценить проводимость синтезированных кремниевых осадков. На рисунках 3.19-3.22 светлая область отражает проводящий слой, соответственно темная – мало проводящий. Ток растекания по поверхности исследуемых пенек составил от 10 до 20 нА, самое равномерное и сплошное растекание тока имеют осадки, полученные в гальваностатическом режиме при 0.1 А/см^2 и в потенциостатическом при 0.2 В, время осаждения 60 с. Увеличение времени

осаждения приводит к более неравномерному распределению растекания тока по поверхности осажденного кремния.

Перед измерением толщины пленки образцы заливали в эпоксидную смолу и измеряли на поперечном срезе пластины. В таблице 3.7 представлены толщины полученных кремниевых осадков в зависимости от условий электролиза. Измерения толщины пленки проводили на оптическом микроскопе Leica DM/LM ("Leica Microsystems Wetzlar GmbH", Германия) и на цифровом металлографическом микроскопе Альтами МЕТ 1М (ООО «Альтами», Россия).

Таблица 3.7 – Данные толщин кремниевых осадков на стеклоуглеродной пластине в зависимости от условий электролиза и состава электролита

| № | Состав, мол.% | ¹ Средняя толщина пленки, нм | ² Средняя толщина пленки, нм | Расчетная толщина пленки, нм | Условия осаждения |
|---|--|--|--|---------------------------------------|---|
| 1 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 1000 | <1000 | 492 | E=0.2 В T=973 К t=60 с |
| 2 | KF-KCl (2/1)-KI (90 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 2000 | <1000 | 1867 | i=0.1 А/см ² T=973 К t=60 с |
| 3 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 1000 | 1000 | 1308 | i=0.07 А/см ² T=973 К t=60 с |
| 4 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 1000 | 1000 | 1868 | i=0.1 А/см ² T=973 К t=60 с |
| 5 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.5 мол.%) | 2000 | 1000 | 934 | E=0.3 В T=973 К t=60 с |
| 6 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.23 мол.%) | 1000 | <1000 | 311 | E=0.170 В T=973 К t=30 с |

Продолжение таблицы 3.7

| № | Состав, мол.% | ¹ Средняя толщина пленки, нм | ² Средняя толщина пленки, нм | Расчетная толщина пленки, нм | Условия осаждения |
|--|--|--|--|---------------------------------------|--|
| 7 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1.5 мол.%) | 2000 | 2000-4000 | 1827 | E=0.3 В T=973 К t=60 с |
| 8 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.23 мол.%) | 7000 | 2000-5000 | 3736 | i=0.1 А/см ² T=973 К t=120 с |
| 9 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.5 мол.%) | 2000 | 2000-6000 | 3820 | E=0.4 В T=973 К t=300 с |
| 10 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 6000 | 3000-6000 | 4332 | E=0.05 В T=973 К t=1800 с |
| 11 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 16000 | 10000- 16000 | 10896 | E=0.05 В T=973 К t=3600 с |
| 12 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (1 мол.%) | 7000 | 6000- 15000 | 9340 | i=0.1 А/см ² T=973 К t=300 с |
| 13 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.23 мол.%) | 16000 | 10000- 30000 | 29755 | E=0.2 В T=973 К t=1800 с |
| 14 | KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K ₂ SiF ₆ (0.23 мол.%) | 35000 | 20000- 60000 | 37360 | i=0.1 А/см ² T=973 К t=1200 с |
| ¹ - данные с оптического микроскопа Leica DM/LM; | | | | | |
| ² - данные с цифрового металлографического микроскопа Альтами МЕТ 1М. | | | | | |

В некоторых случаях расчетная толщина осадка не совпадает с измеренной. Данные отклонения могут быть связаны с частичной потерей осадка при

отмывке, неравномерным ростом осадка по поверхности электрода, натеканием электролита на катод, шероховатостью катодного материала.

Распределение осадка по поверхности и толщины кремниевой пленки в зависимости от условий осаждения представлены на рисунках 3.23. Данные получены на металлографическом микроскопе Альтами МЕТ 1М в поперечном срезе.

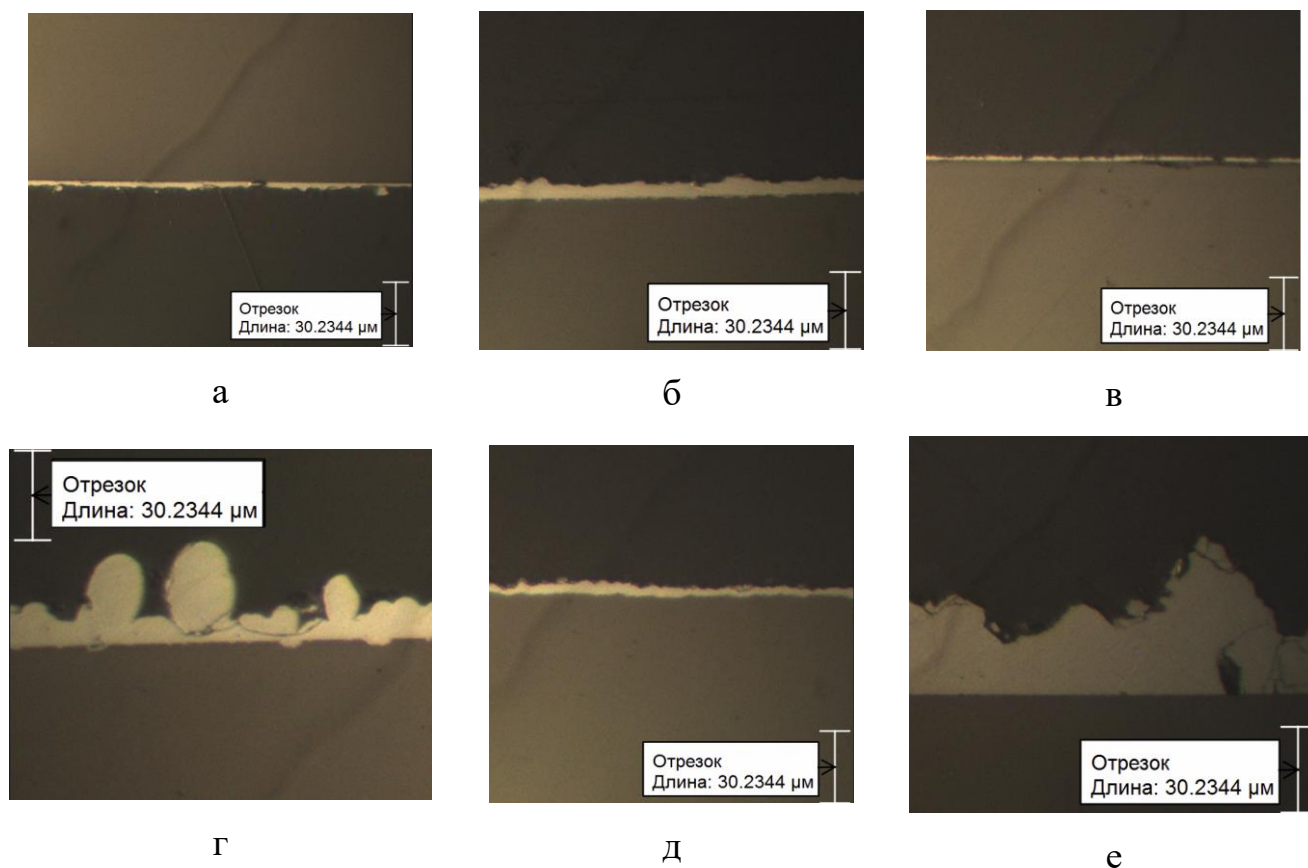


Рисунок 3.23 – Изображения с металлографического микроскопа Альтами МЕТ 1М, толщина кремниевого покрытия на СУ подложке в зависимости от условий получения: а – $i=0.1 \text{ A/cm}^2$, $T=973 \text{ K}$, $t=120 \text{ c}$; б – $i=0.1 \text{ A/cm}^2$, $T=973 \text{ K}$, $t=300 \text{ c}$; в – $E=0.3 \text{ В}$, $T=973 \text{ K}$, $t=60 \text{ c}$; г – $E=0.4 \text{ В}$, $T=973 \text{ K}$, $t=300 \text{ c}$; д – $E=0.05 \text{ В}$, $T=973 \text{ K}$, $t=1800 \text{ c}$; е – $i=0.1 \text{ A/cm}^2$, $T=973 \text{ K}$, $t=1200 \text{ c}$

На сканирующем электронном микроскопе Mira 3 LMU провели измерение толщины и состава пленки, результаты представлены на рисунке 3.24, 3.25, таблица 3.8. В таблице 3.7 данный образец находится под номером 4.

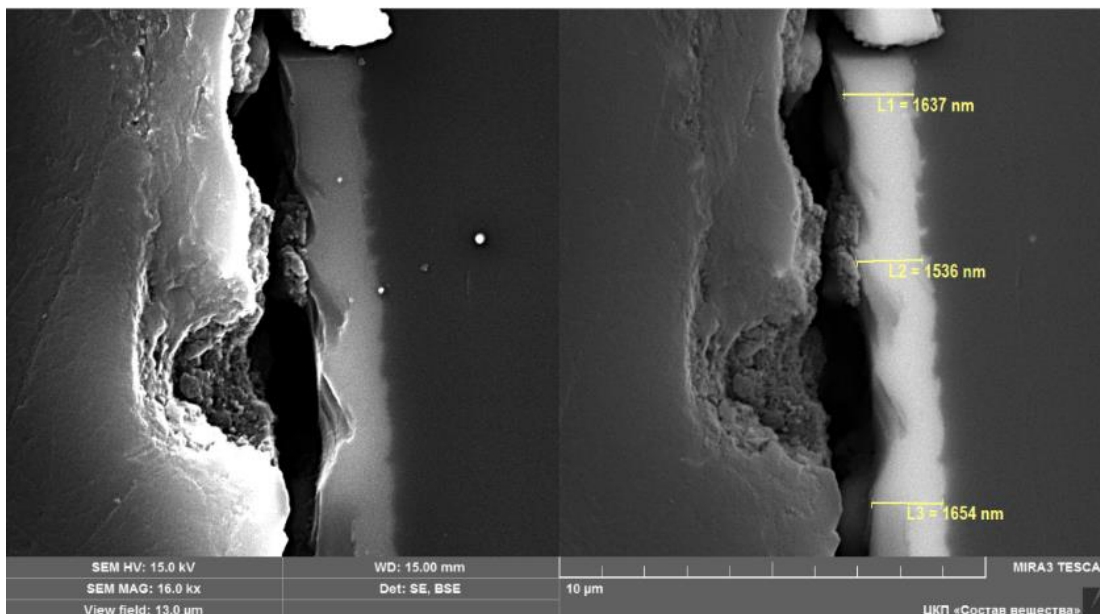


Рисунок 3.24 – Результаты измерения толщины кремниевой пленки полученной в гальваностатическом режиме при 0.1 A/cm^2 , $T=973 \text{ K}$, время осаждения 60 с, электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%)-K_2\text{SiF}_6 (0.5 \text{ мол.}\%)$

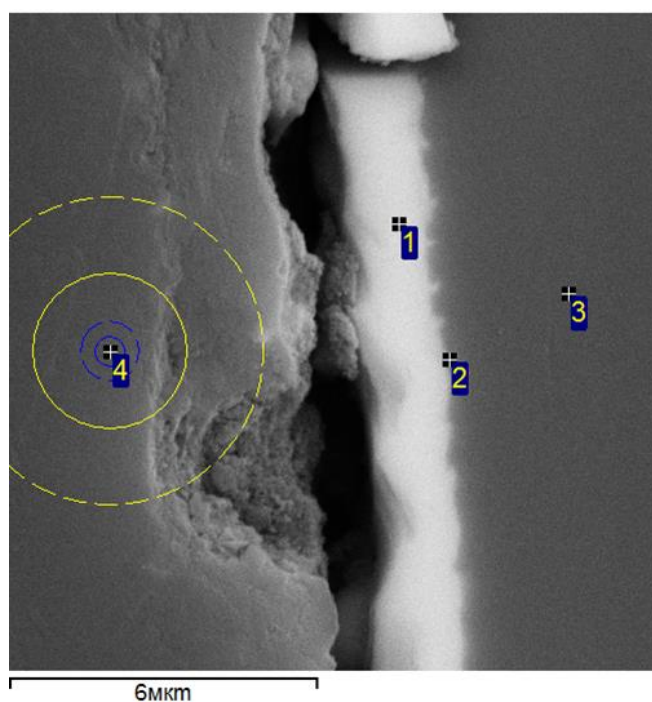


Рисунок 3.25 – СЭМ поперечного среза образца, 1 – кремниевая пленка; 2 – кремниевая пленка на границе кремний/стеклоуглерод; 3 – стеклоуглерод; 4 – эпоксидная смола

Таблица 3.8 – Данные СЭМ-МРСА для рисунка 3.25

| Спектр | Элемент, мас.% | | | | |
|--------|----------------|-------|-------|------|------|
| | С | О | Si | Cl | К |
| 1 | | 12.04 | 86.23 | - | 1.73 |
| 2 | | 16.79 | 79.97 | - | 3.24 |
| 3 | 89.99 | 8.43 | 0.76 | - | 0.82 |
| 4 | 78.11 | 21.11 | 0.39 | 0.39 | |

Следует отметить, что на поперечном срезе присутствует адсорбированный кислород. Данным методом, примесей кроме калия и кислорода, обнаружено не было. Кислород на поверхности кремниевого осадка появляется в результате очистки образца от электролита. Из-за неполного удаления электролита с поверхности пленки наблюдается незначительное количество калия.

3.4 Выводы по главе 3

Сплошные пленки кремния получены потенциостатическим и гальваностатическим электролизом расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ (0.23-1.5 мол.%) в атмосфере аргона марки «ос.ч.» на двух различных группах стеклоуглеродных подложек при потенциале от 0.1 В до 0.4 В (относительно Si-монокристалла) и плотности тока 0.07 А/см², 0.1 А/см². Время осаждения составило от 30 до 3600 с, при температурах 973, 993 К. Образцы, полученные на стеклоуглероде марки СУ-2000 без предварительной подготовки имели большое количество нежелательных примесей. Кремний, полученный на стеклоуглероде марки Sigradur G с предварительной подготовкой, описанной в п. 3.2.1 отличается хорошим качеством, пленки имели хорошую адгезию с поверхностью.

По спектрам КР выявлена колебательная полоса около 512-515 см⁻¹ характерная для колебаний связи Si-Si. Данным методом не обнаружено пиков соответствующих оксидам и диоксидам кремния. Таким образом, можно

предположить, что осадок представляет собой кремний и на поверхности не имеет оксидной пленки.

Измерена относительная шероховатость поверхности кремниевых осадков. Самую низкую имеют осадки, полученные при плотности тока 0.1 A/cm^2 и времени осаждения 60 с. Тонкие кремниевые пленки можно получить при плотностях тока от 0.07 A/cm^2 до 0.1 A/cm^2 и времени осаждения 60 с. В потенциостатическом режиме можно получать тонкие кремниевые пленки при потенциалах от 0.170 В до 0.2 В и времени осаждения 30 – 60 с.

Измерен ток растекания по поверхности кремниевых осадков. Равномерное растекание тока по поверхности имеют осадки, полученные в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.1 A/cm^2 и потенциостатическом режиме при 0.2 В и составляет от 10 до 20 нА.

Толщина пленок составила от <1000 нм до 60000 нм в зависимости от условий и времени осаждения. Самый тонкий кремниевый осадок получен при времени осаждения 30–60 с и потенциале 0.170–0.2 В, при времени 60 с и плотности тока $0.07\text{--}0.1 \text{ A/cm}^2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании экспериментальных данных построены фазовые диаграммы квазибинарных систем KF-KCl-KI с мольными отношениями KF/KCl 0.8 и 2 и установлено наличие в них эвтектических точек с координатами 44 мол.% KI и 761 К, 54 мол.% KI и 775 К для составов с KF-KCl (0.8) и KF-KCl (2/1) соответственно.

2. Показано, что последовательное введение в расплав KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) максимально возможного количества кремнийсодержащих соединений (1 мол.% K_2SiF_6 и 1 мол.% SiO_2) вызывает повышение температуры ликвидуса от 912 до 925 и затем до 934 К. При температуре выше 993 К растворенный гексафторсиликат калия разлагается с выделением тетрафторида кремния. Добавка диоксида кремния приводит к увеличению потери массы расплава за счет дополнительного выделения SiF_4 в результате образования фторсиликатных структурных единиц, что подтверждается термодинамическими расчетами. Каких-либо соединений иода в газовой фазе не обнаружено.

3. Измерена удельная электропроводность расплавленных смесей KF-KCl-KI- K_2SiF_6 - SiO_2 разных составов в диапазоне температур 860-1043 К. Выявлено, что увеличение концентрации иодида калия существенно снижает удельную электропроводность: в случае расплавов с KF-KCl (2/1), например, на 2.4% на каждые 10 мол.% KI. Введение в эту систему кремнийсодержащих соединений приводит к дальнейшему понижению электропроводности. Добавка 1 мол.% K_2SiF_6 уменьшает эту величину от 1.4 до 1.1 $См \cdot см^{-1}$, последующее введение в электролит 1 мол.% диоксида кремния приводит к понижению еще на 0.3 $См \cdot см^{-1}$.

4. Определены температурные зависимости плотности расплавов KF-KCl-KI с мольным отношением KF-KCl (2/1) во всем концентрационном интервале KI. Рассчитанные на основании полученных данных мольные объемы расплавленных смесей в зависимости от концентрации иодида калия изменяются аддитивно. Введение в расплав KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) гексафторсиликата в максимально возможном количестве приводит к незначительному увеличению плотности (от

2.32 до 2.36 г/см³ при 973 К), так же как и последующее добавление диоксида кремния.

5. Впервые измерено поверхностное натяжение расплавов KF-KCl (2/1)-KI в интервале концентраций 0–100 мол.% KI. В диапазоне температур 948–1073 К полученные данные аппроксимированы линейными уравнениями. Показано, что в изотермических условиях эта величина уменьшается с увеличением содержания иодида калия. Добавки гексафторсиликата калия и диоксида кремния незначительно увеличивают поверхностное натяжение.

6. На основе анализа физико-химических свойств изученных расплавов выбран состав, перспективный для электроосаждения кремниевых пленок. Это KF-KCl-KI-K₂SiF₆ с мольным отношением KF-KCl (2/1), содержащий 75 мол.% KI и 1 мол.% K₂SiF₆. При температуре выше 930 К он представляет собой гомогенную жидкость, термически устойчивую до 993 К. Относительно низкая электропроводность, поверхностное натяжение и вязкость электролита способствует сглаживанию поверхности осаждаемой пленки.

7. Определены условия электролиза выбранного расплава KF-KCl-KI-K₂SiF₆ для получения сплошных кремниевых пленок: температура 973 К, время осаждения 60 с, плотность тока от 0.07–0.1 А/см², потенциал 0.17–0.2 В (относительно Si-монокристалла).

8. Получены сплошные кремниевые покрытия серого цвета, имеющие хорошее сцепление со стеклоглеродной подложкой. Их толщина составила 0.5–1.5 мкм, а поверхность образована частицами сферической формы со средним диаметром 296 нм и средней высотой 114 нм. Содержание кремния в составе полученных пленок варьируется от 89 до 100 мас.%, в качестве примесей присутствует калий (0–3 мас.%) и кислород, адсорбированный на поверхности. Методом сканирующей зондовой микроскопии определен ток растекания, который имел максимальное значение для пленок, осажденных в течение 60 с при постоянной плотности тока 0.1 А/см² или при постоянном потенциале 0.2 В.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

DFT – методы, основанные на теории функционала плотности

АСМ – атомно-силовой микроскоп

ВЭ – вспомогательный электрод

ГЦК-структура-гранецентрированная кубическая

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ИВТЭ УРО РАН – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

мас.% – массовый процент

мол.% – мольный процент

МРСА – микрорентгеноспектральный анализ

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПВХ – поливинилхлорид

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭ – рабочий электрод

СТА – синхронный термический анализ

СУ – стеклоуглерод

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГ – термогравиметрия

термо-ЭДС – термическая электродвижущая сила, мВ

ФТИ – Физика. Технология. Инновации

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭДС – электродвижущая сила, мВ

ЭС – электрод сравнения

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miles, R.W. Inorganic photovoltaic cells / R.W. Miles, G. Zoppi., I. // *Forbes Materials today*. – 2007. – V. 10. – № 11. – P. 21–27.
2. Chan, C.K. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires / C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. M. Ilwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui // *Nature Nanotechnology*. – № 3. – 2008. – P. 31–35.
3. Meyyappan, M. Catalyzed chemical vapor deposition of one-dimentional nanostructures and their application / M. Meyyappan // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2009. – V 55. – P. 1–21.
4. Гиваргизов, Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Е.И. Гиваргизов. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
5. Yang, H. Effect of Current density on composition and microstructure of Si diffusion layer by electrodeposition / H. Yang, Y. Zhang, Y. Li, G. Tang, K. Jia // *Defects and diffusion forum “Defects and diffusion ceramics XI”*. – 2009. – Switzerland. – P. 33–37.
6. Kuznetsova, S.V. Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride-fluoride melt / S.V. Kuznetsova, V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2009. – 45(7). – P. 742–748.
7. Cai, Z. Electrochemical Behavior of Silicon in the (NaCl – KCl – NaF – SiO₂) Molten Salt / Z. Cai, Y. Li, X. He, J. Liang // *Metallurgical and materials transaction*. – 2010. – № 8. – V. 41 B. – P. 1033–1037.
8. Зайков, Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава KF-KCl-KI-K₂SiF₆ // Ю.П. Зайков, С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Грищенко, В.А. Исаев // *Расплавы*. – 2016. – 5. – С. 441–445.
9. Зими́на, Г.В. Калия галогениды / Г.В. Зими́на. – М: Большая российская энциклопедия, 2008. – Том 12. – 524 с.
10. Polmear, Y. Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals. / Y. Polmear, D. StJohn, J-F. Nie, M. Qian. – Berlin: Butterworth-Heinemann Ltd, – 2016. – 544 p.

11. Dolan, T.J. Molten Salt Reactors and Thorium Energy / T.J. Dolan. – Cambridge: Woodhead Publishing. – 2017. – 840 p.

12. Guo, S. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications / S. Guo, J. Zhang, W. Wu, W. Zhou // Progress in Materials Science, – 2018. – 97. – P. 448–487.

12. Zhou, Z. Molten salt electrolytic synthesis of silicon-copper composite nanowires with enhanced performances as lithium ion battery anode / Z. Zhou, Y. Zhang, Y. Hua, P. Dong, Y. Lin, M. Xu, D. Wang, X. Li, L. Han, J. Duan // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – 751. – P. 307–315.

14. Zhu, L. Effect of cathodic current density and temperature on morphology and microstructure of iridium coating prepared by electrodeposition in molten salt under the air atmosphere / L. Zhu, S. Bai, H. Zhang, Y. Ye // Applied Surface Science. – 2013. – 256. – P. 537–545.

15. Redkin, A.A. Electrical Conductivity of Molten Fluoride-Oxide Melts / A.A. Redkin, O.Yu. Tkacheva // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – 55. – P. 1930–1939.

16. Apisarov, A.P. Conductivity of Low-Temperature KF-AlF_3 Electrolytes Containing Lithium Fluoride and Alumina / A. P. Apisarov, V. A. Kryukovskii, Yu. P. Zaikov, A. A. Red'kin, O. Yu. Tkacheva, and V. A. Khokhlov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2007. – Vol. 43. – No. 8. – P. 870–874.

17. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем Часть III. Двойные системы с общим катионом / В.И. Посыпайко, Е. А. Алексеева, Н.А. Васина. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.

18. Isakov, A.V. Electrochemical obtaining of fine Si films in $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melts / A.V. Isakov, X. Zhang, S. Jiang, Yu.P. Zaykov // Tsvetnye Metally. – 2017. – 11. – P. 49–54.

19. Peng, J. Liquid-Tin-Assisted Molten Salt Electrodeposition of Photoresponsive n-Type Silicon Films / J. Peng, H. Yin, J. Zhao, X. Yang, A.J. Bard, D.R. Sadoway // Advanced functional materials. – 2018. – 28 (1703551). – P. 1–6.

20. Yang, X. Toward Cost-Effective Manufacturing of Silicon Solar Cells: Electrodeposition of High-Quality Si Films in a CaCl_2 -based Molten Salt / X. Yang, L.

Ji, X. Zou, T. Lim, J. Zhao, E.T. Yu, A.J. Bard // *Angewandte Chemie.* – 2017. – DOI 10.1002/anie.201707635

21. Laptev, M.V. Electrodeposition of Thin Silicon Films from the KF-KCl-KI-K₂SiF₆ Melt / M.V. Laptev, A.V. Isakov, O.V. Grishenkova, A.S. Vorob'ev, A.O. Khudorozhkova, L.A. Akashev, Yu.P. Zaikov // *Journal of The Electrochemical Society.* –2020. – 167–042506. – DOI 10.1149/1945–7111/ab7aec

22. Isakov, A.V. Electrodeposition of silicon onto copper substrate from KF-KCl-KI-K₂SiF₆ melt / A.V. Isakov, A.P. Apisarov, A.O. Khudorozhkova M.V. Laptev, Y.P. Zaikov // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2018. – 1134(1). – P. 012–021.

23. Нагорный, Г.И. Сложная взаимная система из фторидов, хлоридов и иодидов натрия и калия / Г.И. Нагорный // *Известия сектора физико-химического анализа* – Т. XI – С. 291–325.

24. Воскресенская, Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Том 2 / Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещетина. – М.: Издательство Академии Наук СССР, 1961. – 587 с.

25. Sangster, J.M. "Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salt Systems", Special Report to the Phase Equilibria Program, Part D: The 60 ternary common-ion systems involving (Li, Na, K, Rb, Cs) and (F, Cl, Br, I) / J.M. Sangster, A. D. Pelton // *American Ceramic Society.* – 1987. – Westerville Ohio. – P. 2–181.

26. Афанасьев, О.С. Расчет состава и температур трех- и четырехкомпонентных систем по известным характеристикам двухкомпонентных систем / О.С. Афанасьев, Г.Ф. Егорова // *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки.* – 2011. – 4(25). – С. 134–145.

27. Zaikov, Y.P. Silica solubility in molten fluoride-chloride electrolytes and density of KF-KCl-K₂SiF₆-SiO₂ melts / Y.P. Zaikov, A.A. Redkin, A.A. Apisarov, I.V. Korzun, N.P. Kulik, A.V. Isakov, A.A. Kataev, O.V. Chemezov // *Journal of Chemical and Engineering Data.* – 2013. – 58(4). – P. 932–937.

28. Смирнов, М.В. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей / М.В. Смирнов, В.А. Хохлов, А.А. Антонов. – М.: Наука, 1979. – P. 1 – 102.

29. Daněk, V. Viscosity of the System KF-KCl-KBF₄ / V. Daněk, D.K. Nguyen // Chem. Papers. – 1995. – 49 (2). – P. 64–67.

30. Smirnov, M. Density and Electrical Conductivity of Molten Potassium Halide Mixtures. / M. Smirnov, Yu. Shumov, V. Khokhlov, V. Stepanov, E. Noskevich, A. Antonenko // Trans. Inst. Electrochem. – 1973. – No. 20. – P. 8–12.

31. Delimarsky, Yu. Electrical Conductivity in Systems containing K₂SiF₆ / Yu. Delimarsky, A. Golov, R. Chernov // Ukr. Chem. J. – 1969. – 35. – P. 792–796.

32. Apisarov, Alexey A. Electrical Conductivity of Molten Fluoride Chloride Electrolytes Containing K₂SiF₆ and SiO₂ / Alexey A. Apisarov, Alexander A. Redkin, Yurii P. Zaikov, Oleg V. Chemezov, Andrey V. Isakov // J. Chem. Eng. Data. – 2011. – 56. – P. 4733–4735.

33. Korenko, M. Density, Viscosity and Electrical Conductivity of the Molten Cryolite Electrolytes (Na₃AlF₆–SiO₂) for Solar Grade Silicon (Si–SoG) / M. Korenko, Z. Vasková, J. Priščák // Electrowinning. Silicon. – 2015. – 7. – P. 261–267. – DOI 10.1007/s12633–014–9214–2.

34. Knacke, O. Thermochemical properties of inorganic substances / O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselman. – Berlin: 2nd ed., – Springer-Verlag, – 1991. – 1113 p.

35. Khudorozhkova, A. O. Liquidus Temperatures of KF–KCl–KI Melts / A. O. Khudorozhkova, A. V. Isakov, A. A. Red'kin, Y. P. Zaikov. // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – № 8. – P. 830–834. DOI:10.1134/s0036029519080081.

36. Khudorozhkova, A. Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of KF–KCl–KI system containing K₂SiF₆ / A Khudorozhkova, A Isakov, A Apisarov, A Redkin, Y Zaikov // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2020. – № 65 (5). P. 2505–2511. – DOI: 10.1021/acs.jced.9b01161.

37. Zaykov, Yu.P. Interaction between SiO_2 and a $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt / Yu.P. Zaykov, A.V. Isakov, I.D. Zakiryanova, O.V. Chemezov, A.A. Redkin // *J. Phys. Chem. B.* – 2014. – 118(6). – P. 1584–1588.

38. Исаков, А. В. Влияние КІ на взаимодействия в системах KF-KCl содержащих K_2SiF_6 и SiO_2 / А. В. Исаков, А. О. Худорожкова, Э. Г. Вовкотруб, А. С. Воробьев, А. А. Редькин, Ю. П. Зайков. // *Расплавы.* – 2021. – № 1 С. 65–78. – DOI: 10.31857/S0235010621010047.

39. Mysen, B.O. Interaction Between Fluorine and Silica in Quenched Melts on the Joins $\text{SiO}_2\text{-AlF}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-NaF}$ Determined by Raman Spectroscopy / B.O. Mysen, D. Virgo // *Phys Chem Minerals.* – 1985. – 12. – P. 77–85.

40. Чернов, Р.В. Изучение растворимости двуокиси кремния во фторидных расплавах щелочных металлов / Р.В. Чернов, В.М. Мошненко // *Украинский химический журнал.* – 1976. – Т. 42. – № 11. – С. 1137–1139.

41. Бойко, О.И. Диаграмма плавкости системы $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ / О.И. Бойко, Р.В. Чернов // *Украинский химический журнал.* – 1983. – Т. 49. – № 5. – С. 548–551.

42. Isakov, A. V. Rheological and thermal properties of the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ electrolyte for electrolytic production of silicon / A. V. Isakov, A. O. Khudorozhkova, A. A. Red'kin, Y. P. Zaikov // *Journal of Rheology.* – 2021. – № 65, issue 2. P. 171–177 DOI: 10.1122/8.0000083.

43. Rudenko, A. Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of Molten Eutectic CsCl-NaCl-KCl Containing ReCl_4 // A. Rudenko, A. Isakov, A. Apisarov, A. Chernyshev, O. Tkacheva, Yu. Zaikov // *J. Chem. Eng. Data.* – 2019. – 64 (2). – P. 567–573.

44. Janz, G. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts: Correlation Equations for Critically Evaluated Density, Surface Tension, Electrical Conductance, and Viscosity Data / G. Janz. *J. Phys.Chem. Ref. Data,* – 1988. – 17 – suppl. 2. – 309 p.

45. Van Artsdalen, E.R. Electrical conductance and density of molten salt systems: KCl-LiCl, KCl-NaCl and KCl-KI / E.R. Van Artsdalen, I.S. Yaff // – 1957 – vol. 59 – P. 118–127.

46. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавов солей / А.Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 280 с.

47. Трифонов, К.И. Объемные и транспортные свойства расплавов системы хлорид калия – гексафторсиликат калия / К.И. Трифонов, И.И. Постнов, В.Н. Десятник // Расплавы. – 1990. – № 5. – С. 116–118.

48. Минченко, М.В. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства / М.В. Минченко, В.П. Степанов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 338 с. – ISBN 5–7671–1929–2 С.

49. Xiaoping, Z. Surface tension of light rare earth fluoride molten salts electrolyte system / Z. Xiaoping, S. Shuchen, L. Shuidan, H. Xiaoxiao, L. Kuanhe, T. Ganfeng, H. Xiaowei, H. Shaodong // Thermochemica Acta. – 2016. – 636. – P. 42–47.

50. Smirnov, M.V. Density and surface tension of molten alkali halides and their binary mixtures / M.V. Smirnov, V.P. Stepanov // Electrochimica Acta. – 1982. – V. 27. – 11 – P. 1551–1563.

51. Степанов, В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах. / В.П. Степанов. – Екатеринбург: УИФ «Наука», 1993. – 316 с.

52. Voča, M. Surface Tension of Melts of the System KF–K₂MoO₄–SiO₂ / M. Voča, M. Kucharík, R. Vasiljev, V. Daněk // Chem. Pap. – 2003. – 57 (2). – P. 68–72.

53. Смирнов, М.В. Плотность и мольный объем расплавов в системе LiCl–CsCl / М.В. Смирнов, В.П. Степанов, В.А. Хохлов // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. – 1966. – Вып.9. – С. 9–13.

54. Смирнов, М.В. Плотность и электропроводность бинарных расплавленных смесей галогенидов калия / М.В. Смирнов, Ю.А. Шумов, В.А. Хохлов, В.П. Степанов, Е.В. Носкевич, А.П. Антоненко // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. – 1973. – Вып. 20. – С. 8–12.

55. Khudorozhkova, A. O. Density of KF–KCl–KI melts / A. O. Khudorozhkova, A. V. Isakov, A.A. Kataev, A. A. Red'kin, Yu. P. Zaikov // Russian Metallurgy Metally. – 2020. – № 8. – P. 918–924.

56. Смирнов, М.В. Структура расплавленных солей / М.В. Смирнов, О.М. Шабанов, А.П. Хайменов // Электрохимия. – 1966. – 2. – 11. – С. 1240–1248.

57. Смирнов, М.В. Электропроводность расплавленных фторидов щелочных металлов / М.В. Смирнов, Ю.А. Шумов, В.А. Хохлов // Труды Института Электрохимии. – 1972. – Вып. 18. – С. 3–9.

58. Bredbury, B.T. Surface tension measurements on binary phosphates / B.T. Bredbury, W.R. Maddocks // J. Soc. Glas. Tech. – 1959. – V. 43. – № 213. – P. 325–336.

59. Khudorozhkova, A. O. Surface Tension of KF–KCl–KI Melts / A. O. Khudorozhkova, M. V. Laptev, A. V. Isakov, A. A. Red'kin, N. P. Kulik & Yu. P. Zaikov // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – № 2. – P.148-152.

60. Исаев, В.А. Электрохимическое фазообразование / В.А. Исаев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – 122 с.

61. Zhuk, S.I. Silicon electrodeposition from chloride–fluoride melts containing K_2SiF_6 and SiO_2 / S.I. Zhuk, V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, Y.P. Zaikov // J. Serb. Chem. Soc. – 2017. – 82. – 1. – P. 51–62.

62. Зайков, Ю.П. Получение кремния электролизом галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов / Ю.П. Зайков, А.В. Исаков, А.П. Аписаров, О.В. Чемезов // Цветные металлы. – 2013. – № 2. – С. 58–62.

63. Xu, J. Electrodeposition of Solar Cell Grade Silicon in High Temperature Molten Salts / J. Xu, G.M. Haarberg // High Temperature Materials and Processes. – 2013. – 32. – P. 97–105.

64. Osen, K.S. Electrodeposition of crystalline silicon films from alkali fluoride mixtures / K.S. Osen, A.M. Martinez, S. Rolseth, H. Gudbrandsen, M. Juel, G.M. Haarberg // ECS Trans. – 2010. – 33. – 7. – P. 429–438.

65. S.I. Zhuk, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev, E.G. Vovkotrub, Y.P. Zaykov // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – 164 (8). – P. H5135–H5138.

66. Bieber, A.I. Silicon electrodeposition in molten fluorides. / A.I. Bieber, L. Massot, M. Gibilari, L. Cassayre, P. Taxil, P. Chamelot // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 62. – P. 282–289.

67. Gopalakrishna, M.Rao. Electrowinning of silicon from K_2SiF_6 -molten Fluoride Systems / M. Rao Gopalakrishna, Dennis Elwel, Robert S. Feigelson // *Electrochemical society: Electrochemical Science and Technology*. – 1980. – V.127. – №9. – P. 1940–1944.

68. Haaberg, G. M. Electrodeposition of silicon from fluoride melts / G. M. Haaberg, L. Famiyeh, A. M. Martinez, K. S. Osen // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V.100. – P. 226–228.

69. Rao, G.M., Electrowinning of silicon from K_2SiF_6 – molten fluoride systems / G.M. Rao, D. Elwell, R.S. Feigelson // *Electrochem science and technology*. – 1980. – V. 127. – № 9. – P. 1940–1944.

70. Elwell, D. Mechanism of electrodeposition of silicon from K_2SiF_6 – FLINAK / D. Elwell, G.M. Rao // *Electrochimica Acta*. – 1982. – V. 27. – № 6. – P. 673 – 676.

71. De Lepinay, J. Electroplating silicon and titanium in molten fluoride media / J. De Lepinay, J. Bouteillon, S. Traore, D. Renaud, M.J. Barbier // *J. Appl. Electrochem*. – 1987. – V. 17. – P. 294–302.

72. Rao, G.M. Electrodeposition of silicon onto graphite / G.M. Rao, D. Elwell, R.S. Feigelson // *Journal of Electrochemical Soc*. – 1981. – V. 128. – № 8. – P. 1708–1711.

73. Rao, G.M. Electrocoating of silicon and its dependence on the time of electrolysis / G.M. Rao, D. Elwell, R.S. Feigelson // *Surface technology*. – 1981. – V. 13. – P. 331–337.

74. Olson, J.M. A Semipermeable anode for silicon electrorefining / J.M. Olson, K.L. Carleton // *J. Electrochem. Soc*. – 1981. – V. 128. – № 12. – P. 2698–2699.

75. Бойко, О.И. Условия получения порошкообразного кремния электролизом фторидно-оксидных расплавов / О.И. Бойко, Ю.К. Делимарский, Р.В. Чернов // Порошковая металлургия. – 1982. – № 6. – С. 1 – 4

76. Sharma, I.G. A study on purification of metallurgical grade silicon by molten salt electrorefining / I.G. Sharma, T.K. Mukherjee // Metallurgical and material transaction B. – 1986. – V.17B. – P. 395 – 397.

77. Boen, R. The electrodeposition of silicon in fluoride melts / R. Boen, J. Bouteillon // Journal of applied electrochemistry. – 1983. – V.13. – P. 277 – 288.

78. Moore, J.T. Fused – salt electrodeposition of thin – layer silicon / J.T. Moore, T.H. Wang, M.J. Heben, K. Douglas, T.F. Ciszek // 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, September 29 – October 3, Anaheim. California, 1997.

79. Abbar, A.H. Electrodeposition of silicon from fluorsilicic acid produced in Iraqi Phosphate Fertilizer Plant / A.H. Abbar, S.H. Kareem, F.A. ALSaady // Journal of Electrochemical Science and Technology. – 2011. – V.2. – № 3. – P. 168–173.

80. Делимарский, Ю.К. Вольтамперометрические исследования расплавов, содержащих соединения кремния / Ю.К. Делимарский, А.Г. Голов, А.П. Низов, Р.В. Чернов // Украинский химический журнал. – 1968. – Т.34. – С. 1227–1234.

81. Делимарский, Ю.К. Исследование процесса электроосаждения кремния на твердых электродах / Ю.К. Делимарский, Н.Н. Сторчак, Р.В. Чернов // Электрохимия. – 1973. – Т.9. – № 10. – С. 1443–1447.

82. Devyatkin, S.V. Electrochemistry of silicon in chloro-fluoride and carbonate melts / S.V. Devyatkin // Journal of Mining and Metallurgy. – 2003. – V.39 (1 – 2). – P. 303–307.

83. Кушхов, Х.Б. Электровосстановление кремния (IV) на фоне расплава $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$ / Х.Б. Кушхов // Украинский химический журнал. – 1991. – Т.57. – №10. – С. 1097–1100.

84. Фроленко, Д. Б. Структура осадков кремния, полученных электролизом фторидно-хлоридного расплава / Д. Б. Фроленко, З. С. Мартемьянова, З. И. Валеев, А. Н. Барабошкин // Электрохимия. – 1992. – Т.28. – №12. – С. 1737–1745.

85. Фроленко, Д.Б. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов / Д.Б. Фроленко, З. С. Мартемьянова, А. Н. Барабошкин, С. В. Плаксин // *Расплавы*. – 1993. – № 5. – С. 42–49.

86. Чемезов, О.В. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов / О.В. Чемезов, А.В. Исаков, А.П. Аписаров, М. С. Брежестовский, О. В. Бушкова, Н. Н. Баталов, Ю. П. Зайков, А. П. Шашкин // *Электрохимическая энергетика*. – 2013. – Т.13, № 4. – С. 201–204.

87. Жук, С.И. Фазозарождение кремния на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ / С.И. Жук, Л.М. Минченко, О.В. Чемезов, В. Б. Малков, А. В. Исаков, Ю. П. Зайков // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – №1. – С. 43–51.

88. Жук, С.И. Влияние КI на зарождение кремния на стеклоуглероде при электроосаждении из расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ / С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Грищенко, В.Б. Малков, В.А. Исаев, Ю.П. Зайков // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2015. – С. 347–349.

89. Stelzner, Th. Silicon nanowires-based solar cells / Th. Stelzner, M. Pietsch, G. Andra, F. Falk, E. Ose, S. Christiansen // *Nanotechnology*. – 2008. – V.19. – P. 203–295.

90. Zhu, G. Molecular dynamics simulation of temperature effects on deposition of Cu film on Si by magnetron sputtering / G. Zhu, J. Sun, L. Zhang, Z. Gan // *Journal of Crystal Growth*. – 2018. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2018.04.002

91. Huang, T. Binder-free anode with porous Si/Cu architecture for lithium-ion batteries / T. Huang, D. Sun, W. Yang, H. Wang, Q. Wu, R. Xiao // *Scripta Materialia*. – 2018. – 146. – P. 304–307.

92. Brodova, I.G. Structure and phase composition of protective coatings on steel produced by methods of liquid-phase calorizing / I.G. Brodova, I.G. Shirinkina, Y.P. Zaikov, V.A. Kovrov, Y.M. Shtefanyuk, V.V. Pingin, D.A. Vinogradov, M.V. Golubev, T.I. Yablonskikh, V.V. Astaf'ev // *Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – V.116. – 9. – P. 879–887.

93. Илющенко, Н.Г. Взаимодействие металлов в ионных расплавах / Н.Г. Илющенко, А.И. Анфиногенов, Н.И. Шуров. – М.: Наука, 1991. – 176 р.

Методика измерения плотности расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ методом гидростатического взвешивания

Большинство исследований плотности расплавленных солей, в частности расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$, выполнено методом гидростатического взвешивания, основанном на законе Архимеда, согласно которому при погружении в жидкость тела его масса уменьшается на величину массы вытесненной этим телом жидкости.

Груз (поплавок) известного объема последовательно взвешивают в газовой атмосфере, а затем в исследуемом расплаве. Разность масс поплавка в газовой атмосфере и в расплаве, отнесенная к объему поплавка, позволяет найти плотность жидкой соли по уравнению (1):

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2)}{V} \quad \text{А.1)}$$

где ρ – плотность расплава, г/см^3 ; m_1 – масса не погруженного поплавка, г; m_2 – масса погруженного поплавка, г; V – объем вытесненного расплава (объем платинового груза), см^3 .

Поплавок изготавливают из благородных металлов (платина, золото) или их сплавов. Его подвешивают с помощью тонкой коррозионно-устойчивой проволоки (платина, платина-родий) к коромыслу электронных весов.

Преимущества метода заключаются:

- в возможности использования коррозионно-устойчивых материалов для изготовления ячейки и конструкционных материалов;
- в высокой точности измерения при использовании современных электронных весов высокой точности.

Схема установки для измерения плотности представлена на рисунке А.1.

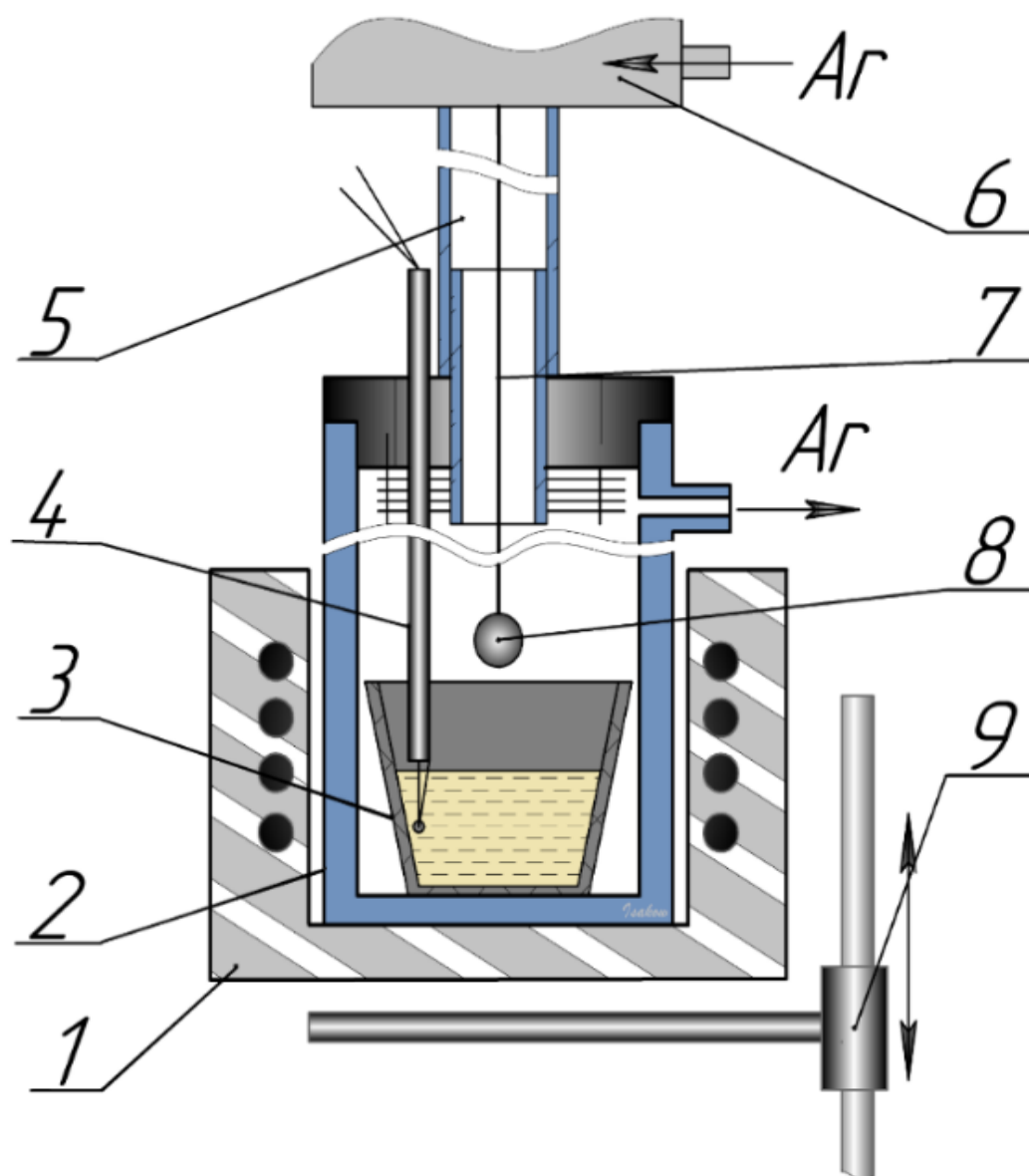


Рисунок А.1 – Схема установки для измерения плотности расплавов $\text{KF-KI-K}_2\text{SiF}_6$ методом гидростатического взвешивания

1 – печь сопротивления; 2 – кварцевый контейнер; 3 – тигель (стеклоуглерод) с расплавом; 4 – термопара; 5 – шлюз; 6 – весы; 7 – подвес (платина); 8 – груз (платина); 9 – подъемник

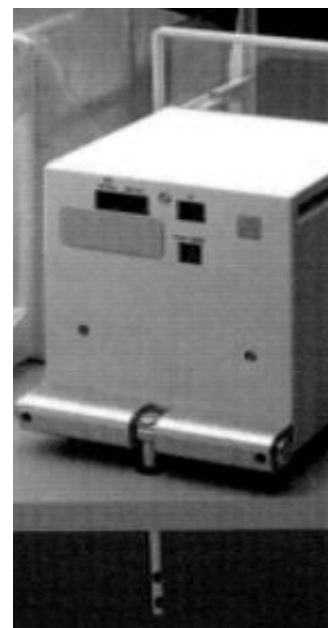
Общий вид установки для измерения плотности и установки с собранной экспериментальной ячейкой показан на рисунке А.2.



А



Б



В

Рисунок А.2 – Фотографии общего вида установки для измерения плотности (А), установки с собранной экспериментальной ячейкой (Б), весов «Mettler AT20» с подвесом (В)

Платиновый сферический груз подвешивали на платиновую проволоку длиной около 0.6 м и диаметром 0.5 мм, соединенную с электронными весами «Mettler AT20». Измерительный блок весов помещали в герметичный контейнер. Контейнер для весов соединялся с измерительной ячейкой с помощью вакуумного шлифа, через который пропусклась свободно висящая нить подвеса, что позволяло создавать одинаковую атмосферу во всех частях установки. Чтобы предотвратить конденсацию паров соли на нити подвеса, ее помещали внутрь кварцевой трубки, через которую продували чистый инертный газ (аргон) с минимальной скоростью. Погружение в расплав и извлечение из расплава платинового груза производили при помощи подъемника. На этом же подъемнике была установлена печь. Платиновый груз последовательно взвешивали в газовой атмосфере, а затем в исследуемой расплавленной соли. По разности масс груза в газовой атмосфере и в расплаве, отнесенной к объему груза, рассчитывали плотность расплава по уравнению (А.1). Перечень средств измерений и

испытательного оборудования, необходимых для проведения измерения плотности расплавов, приведен в таблице А.1.

Таблица А.1 – Перечень средств измерений, испытательного оборудования и материалов для измерения плотности расплавов

| № | Наименование, НД | Основные характеристики |
|---|--|--|
| 1 | Лабораторная печь сопротивления. ГОСТ 12.2.007.9 | объем: 30 л; масса: 30 кг; максимальная температура: 1150 °С; мощность: 2,0 кВт; напряжение: 360 В; габаритные размеры рабочей камеры: 37×37×60 мм; габаритные размеры печи: 105×80×110 мм; |
| 2 | Терморегулятор – измеритель программируемый ТП403. ГОСТ Р 52931 | габаритные размеры: 93х96х48 мм; масса: 0,4 кг; частота питающего тока: 50 Гц; интерфейс RS-232; питание: 220 В |
| 3 | Термопара платина – 10 % родий/платина (тип В). ГОСТ Р 8.585-2001 | диапазон измерения: 600-1800 °С; пределы допускаемой основной приведенной погрешности, % от диапазона измерений (с учетом погрешности схемы автоматической компенсации температуры свободных концов термопары): ± 0,25; пределы допускаемой дополнительной приведенной погрешности, % от диапазона измерений при температуре окружающего воздуха (10-15 °С), (25-40 °С): ± 0,25; состав: Pt – сплав 90 % Pt + 10 Rh и Pt – сплав 87 % Pt + 13 % Rh. Значение термо-ЭДС термопары при 1000 °С для платина/платинородиевой (10 %) термопары 9,57 мВ, а для платина/платинородиевой (13 %) термопары 10,47 мВ. |
| 4 | Мультиметр цифровой АРРА-109N. ГОСТ 22261 | измерение постоянного напряжения в пределах от 400 мВ до 1000 В; измерение переменного напряжения в пределах от 400 мВ до 750 В; измерение постоянного/переменного тока в пределах от 40 мА до 10 А; измерение сопротивления в пределах от 400 Ом до 40 МОм; измерение частоты в пределах от 4 кГц до 40 МГц; измерение ёмкости в пределах от 4 нФ до 40 мФ; испытание P-N; измерение частоты вращения; связь с ПК через последовательный порт RS-232 с оптической развязкой; автовыключение через 30 мин. с возможностью блокировки автовыключения; регистратор на 1600 значений; Min-max показания; True RMS; измерение скважности; измерение температуры; подсветка дисплея |

Продолжение таблицы А.1

| | | |
|----|---|--|
| 5 | Персональный компьютер IntelCore i5 4210M 2600 | MHz/17.3"/1920x1080/4.0Gb/500Gb/DVD-RW |
| 6 | Аналитические весы «MettlerAT20». ГОСТ 29329-92 | диапазон взвешивания: 0-22 г; воспроизводимость (с 0 до 20 г): 4 μg (мкг); линейность: $\pm 8 \mu\text{g}$ (мкг); период стабилизации: (стандартная установка): 10-14 с; калибровка внешними грузами: 20 г; чувствительность: (температурный дрейф 1.2): ± 1.5 ппм/°C; размеры (Ш x В x В): 43 x 24 x 29 см; нетто: 20.5 фунтов (9,3 кг) пределы допускаемой погрешности весов: ± 0.011 мг. |
| 7 | Тигель стеклоуглеродный марки СУ-2000. ТУ 48-20-117-92 | емкость: 40 мл; размеры: D = 60 мм, d = 37 мм, H = 49 мм; масса: 20 г; плотность: 1460-1510 кг/м ³ ; пористость: 1.0-2.0 %; коэффициент термического расширения при 20-15000 с: $3.5-4.0 \cdot 10^{-6}$ 1/град; удельное электросопротивление: 45-50 мкОм·м; коэффициент теплопроводности при 200 °C: 4.5-5.5 Вт/м·°C; максимальная рабочая температура в инертной, восстановительной среде и вакууме: 2000 °C, в воздушной среде: 500 °C (при длительной работе) |
| 8 | Контейнер кварцевый. ГОСТ 19908 | размеры: D = 68 мм, H = 350 мм |
| 9 | Вакуумметр Мерадат- ВИТ16Т3 с термо- преобразователем ПМТ 6-3М-1. ТУ 4212-012-12058217-2008 | рабочий диапазон давлений от $2,7 \cdot 10^{-1}$ Па до $1 \cdot 10^5$ Па (от $2 \cdot 10^{-3}$ до 750 мм. рт. ст.) в режиме постоянного сопротивления; сопротивление нагревателя: 75.0 Ом при T = 25 °C (72 ± 4.5 Ом); пределы допускаемой основной относительной погрешности измерений давления (δ , %) от измеряемой величины: ± 30 для диапазона давлений $1,33-1 \cdot 10^4$ Па ($1 \cdot 10^{-2}$ -75 мм. рт. ст.) и ± 50 – в остальном диапазоне давлений |
| 10 | Двухступенчатые вакуумный насос (Китай) VE 225 N | производительность: 70 л/мин; глубина вакуума: остаточное давление $2 \cdot 10^{-1}$ Па, остаточное давление 15 микрон; мощность/ напряжение: 245 Вт/ 220 В при 50 Гц; присоединительная резьба: 1/4"SAE; объем масла: 250 мл; габаритные размеры: 315 x 124 x 240 мм; масса: 8,5 кг |
| 11 | Аргон | 99.999 % Уралкриогаз |

Погрешность измерения плотности расплавов методом гидростатического взвешивания складывается из суммы неисключенных остатков систематической и случайной погрешностей.

Случайная погрешность обуславливается погрешностями, случайно изменяющимися при повторных измерениях одной и той же величины.

Неисключенная систематическая погрешность обуславливается:

- погрешностью взвешивания груза в газовой атмосфере;
- погрешностью взвешивания груза, погруженного в расплав;
- погрешностью измерения объема вытесненного расплава (объема платинового груза).

Для оценки случайной составляющей погрешности измерений провели расчет среднеквадратического отклонения (СКО):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i - \rho_{\text{средн}})^2}{N-1}} \quad (\text{A.2})$$

где ρ_i – плотность расплава в i -том опыте при соответствующей температуре расплава T , °C, г/см³; $\rho_{\text{средн}}$ – среднеарифметическое значение плотности расплава для N опытов при соответствующей температуре расплава T , °C, г/см³; N – число проведенных опытов измерения плотности расплава при соответствующей температуре расплава T , °C, $N=2$.

Относительное значение СКО ($S_{\text{отн}}$, %) рассчитали:

$$S_{\text{отн}} = \frac{S}{\rho_{\text{средн}}} \cdot 100\% \quad (\text{A.3})$$

Максимальное значение $S_{\text{отн}}$ для двух опытов составило:

$$S_{\text{отн}} = 0.286\% \approx 0.3\%.$$

Взвешивание груза проводили с использованием весов «MettlerAT20».

Относительную погрешность взвешивания груза (δ_{m1-m2}) рассчитали по формуле:

$$\delta_{m1-m2} = \frac{\sqrt{\Delta_g^2 + \Delta_g^2}}{m_1 - m_2} \cdot 100\% = \frac{\Delta_g \sqrt{2}}{m_1 - m_2} \cdot 100\% \quad (\text{A.4})$$

Максимальное значение из двух опытов измерения плотности расплава составило:

$$\delta_{m1-m2} = 0.0012\%.$$

Объем платинового груза рассчитывали по установленной температурной зависимости изменения объема платинового груза от температуры расплава:

$$V_{Pt} = 0.648196 + 7.77 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (A.5)$$

где V_{Pt} – объем платинового груза (вытесненного расплава), см³; T – температура расплава, °С. Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0.97$.

Уравнение температурной зависимости было установлено по результатам отдельного эксперимента: устанавливали изменение объема платинового груза в расплаве с хорошо известной плотностью и проводили верификацию этой зависимости при измерении плотности другой соли также с хорошо известной плотностью.

Температуру расплава контролировали термопарой с пределом допускаемой основной приведенной погрешности, которая составляет:

$$\delta_T = \pm 0.25\%.$$

Исходя из установленной температурной зависимости для V_{Pt} , можно принять:

$$\delta_{V_{Pt}} \approx \delta_T = \pm 0.25\%.$$

Суммарная относительная систематическая погрешность измерения плотности расплава δ_c складывается из суммы δ_{m1-m2} и $\delta_{V_{Pt}}$:

$$\delta_c = 1,1 \sqrt{\delta_{m1-m2}^2 + \delta_{V_{Pt}}^2} = 0.28\%.$$

Для расчета погрешности измерения плотности расплава δ_p оценили соотношение случайной и систематической составляющей погрешности $\frac{\delta_c}{S_{отн}}$.

В нашем случае $\frac{\delta_c}{S_{отн}} = \frac{0,28\%}{0,29\%} = 0,96$, т.е. выполняется условие (А.6):

$$0,8 < \frac{\delta_c}{S_{отн}} < 8 \quad (A.6)$$

Тогда границу погрешности результатов измерений находят по формуле:

$$\delta_{\rho} = K \cdot S_{\Sigma} \quad (\text{A.7})$$

где $S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\delta_c}{3} + S_{\text{отн}}} = 0.332\%$

K_{Σ} – коэффициент, зависящий от значений случайной и не исключенной систематической погрешности, который рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{2 \cdot S + \delta_c}{S + \sqrt{\frac{\delta_c^2}{3}}} = 1,9 \quad (\text{A.8})$$

$$\delta_{\rho} = K \cdot S_{\Sigma} = 1.9 \cdot 0,332 = 0.63\%. \quad (\text{A.9})$$

Вывод: относительная погрешность измерения плотности расплавов методом гравиметрического взвешивания не превышает 1%.

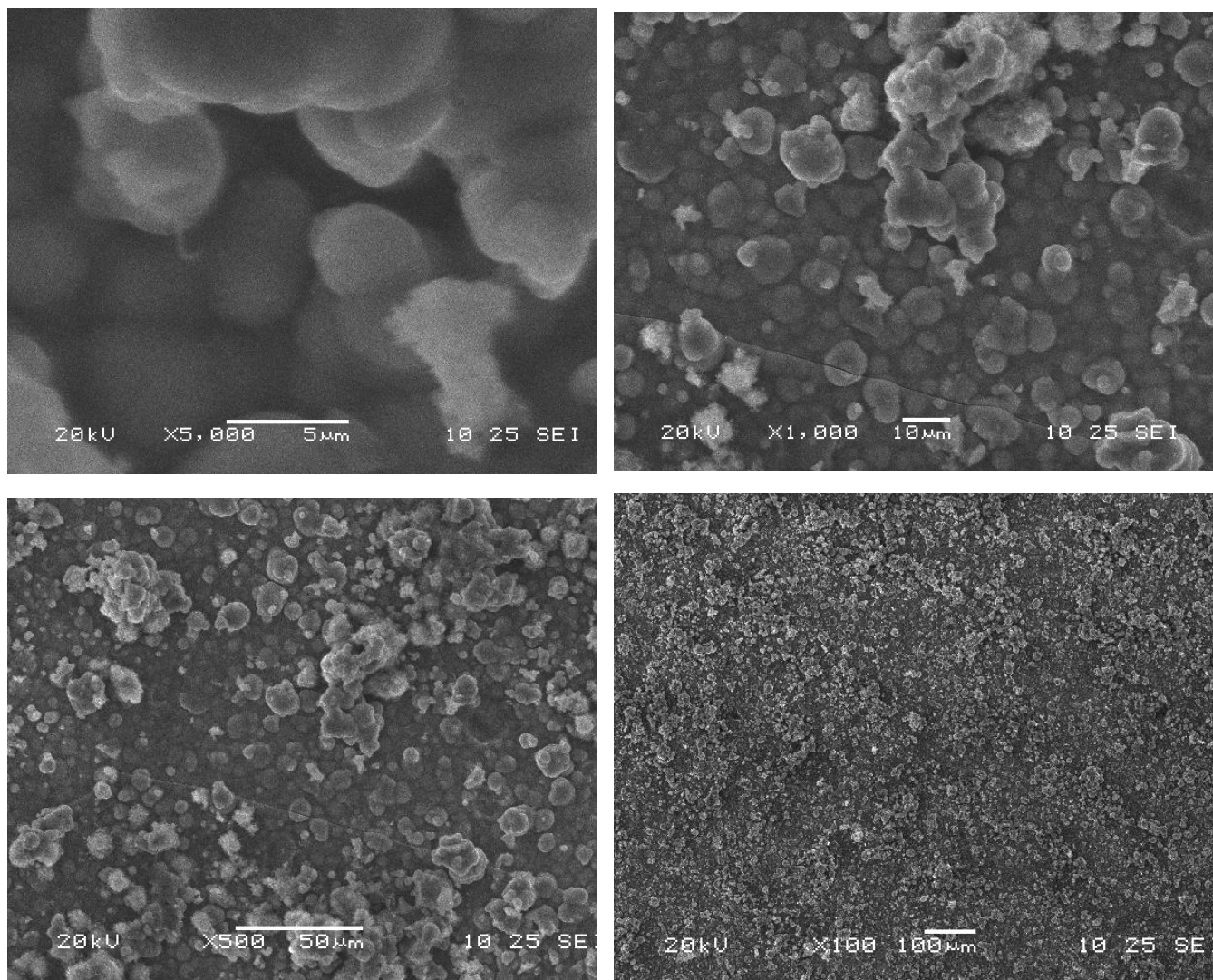


Рисунок Б.1 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-Kl (25 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол.\%)$ при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.1 A/cm^2 , время осаждения – 600 с, по данным МРСА осадок состоит из: $\text{Si}=92.59 \text{ мас.\%}$; $\text{O}=4.64 \text{ мас.\%}$; $\text{K}=2.77 \text{ мас.\%}$

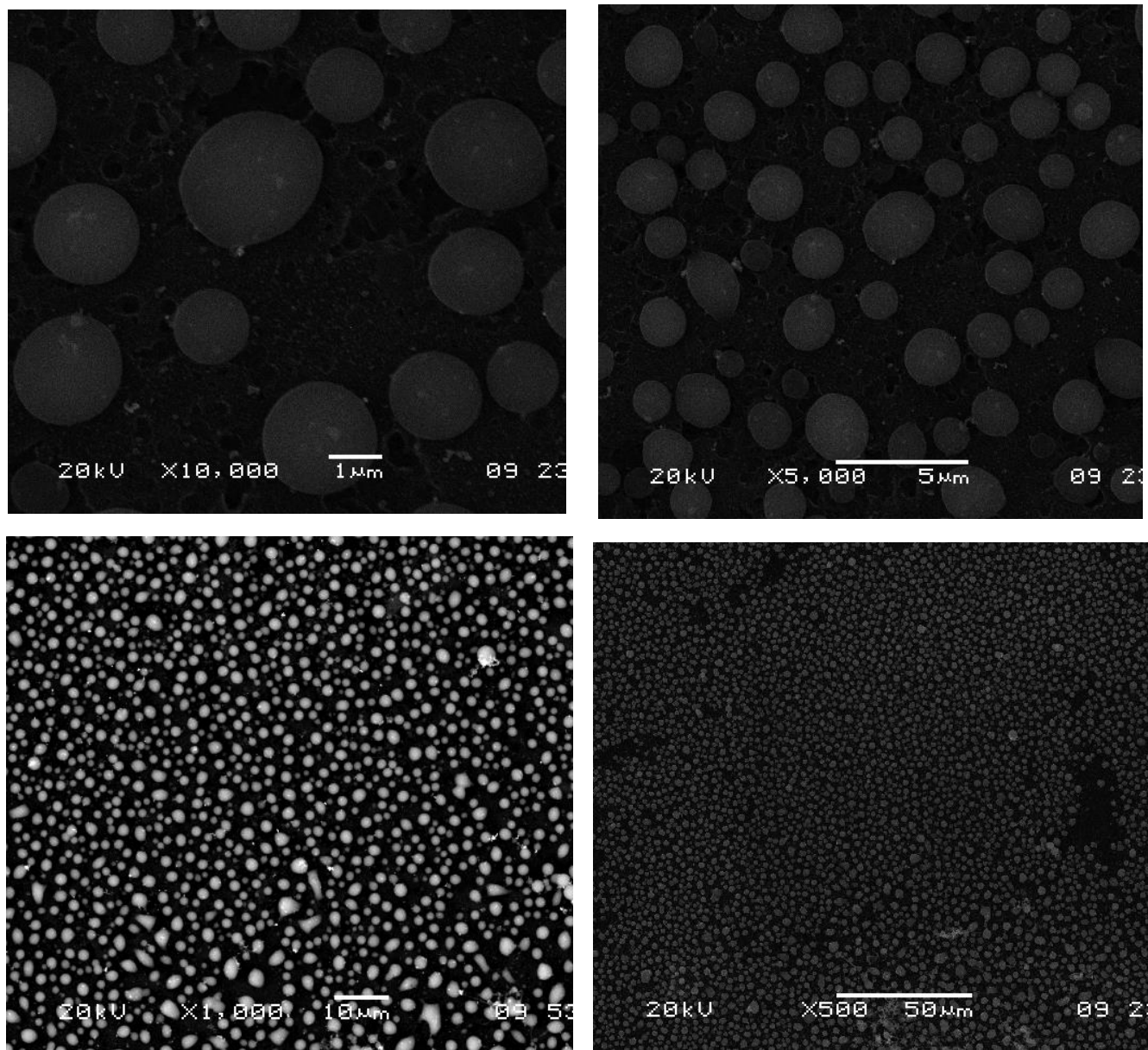


Рисунок Б.2 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава KF-KCl (2/1)- Kl (28 мол.%) - K_2SiF_6 (1 мол.%) при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.002 A/cm^2 , время осаждения – 1800 с, по данным

МРСА осадок содержит:

$\text{Si}=6.2 \text{ мас.}\%$; $\text{O}=25.14 \text{ мас.}\%$; $\text{K}=2.83 \text{ мас.}\%$; $\text{C}=65.83 \text{ мас.}\%$

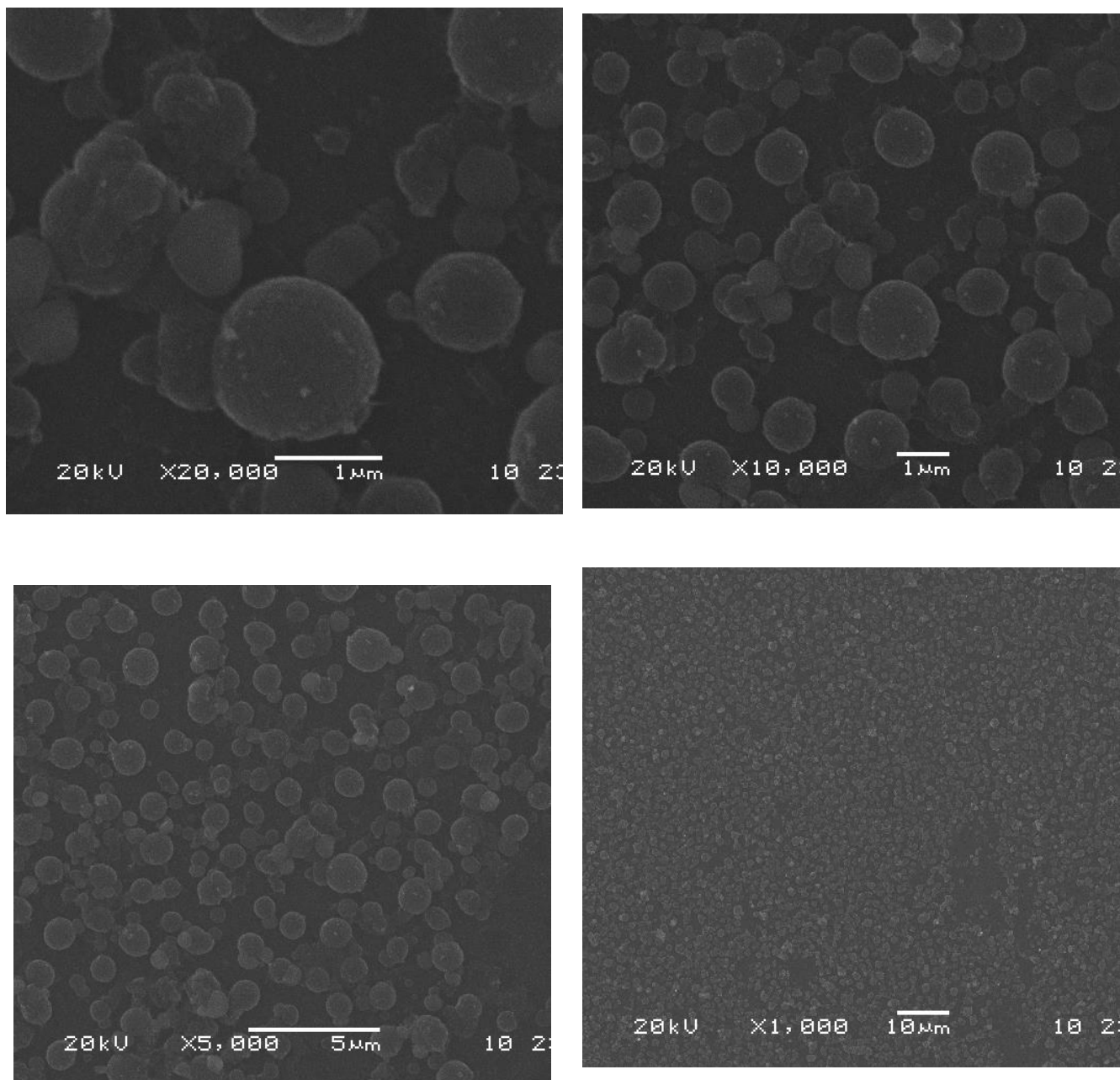


Рисунок Б.3 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава KF-KCl (2/1)- KI (46 мол.%) - K_2SiF_6 (1 мол.%) при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.0025 A/cm^2 , время осаждения – 1800 с, по данным

МРСА осадок содержит:

$\text{Si}=12.52 \text{ мас.}\%$; $\text{O}=22.18 \text{ мас.}\%$; $\text{K}=2.75 \text{ мас.}\%$; $\text{C}=62.55 \text{ мас.}\%$

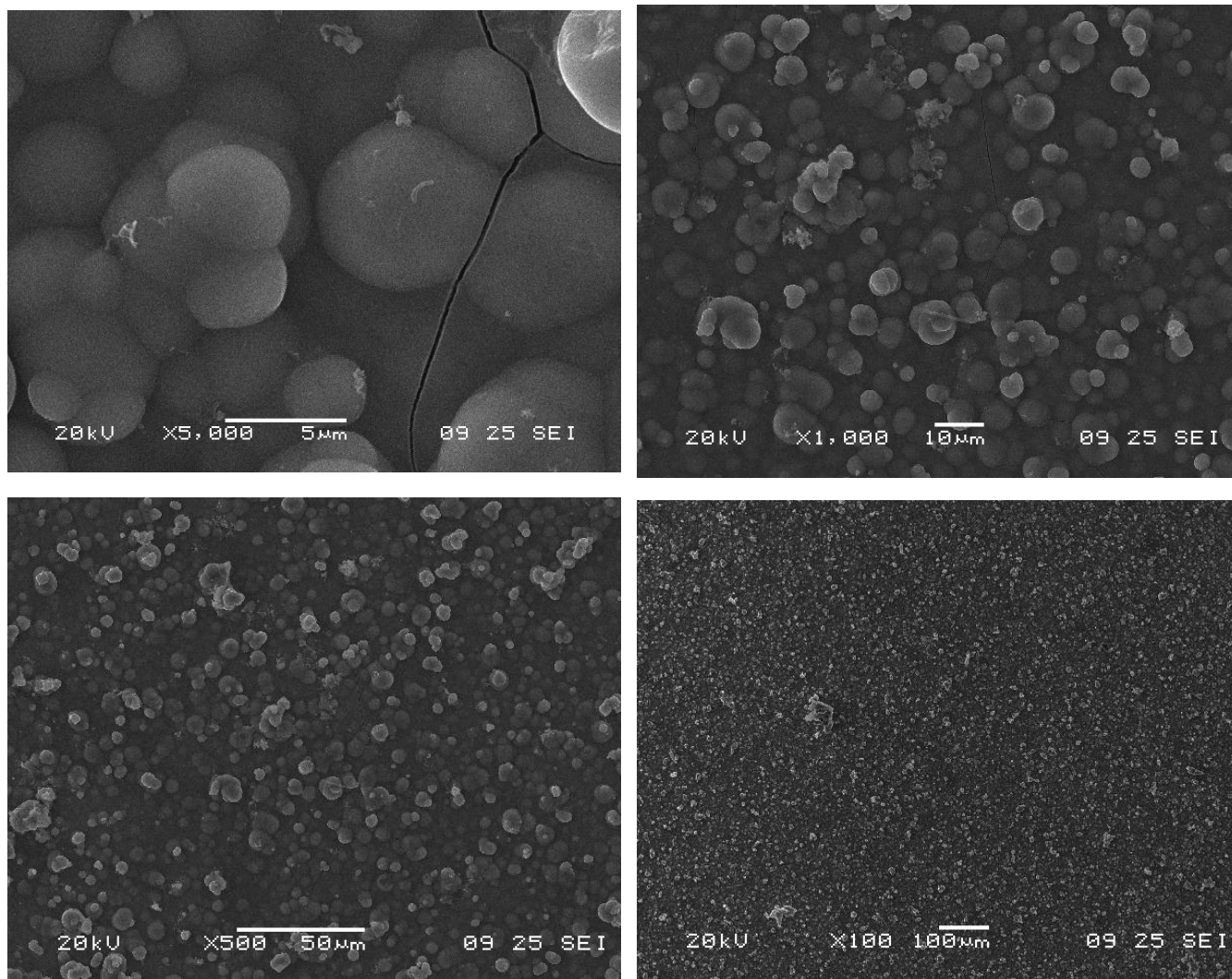


Рисунок Б.4 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-Kl (50 мол. \%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол. \%)$ при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.1 A/cm^2 , время осаждения – 180 с, по данным МРСА осадок состоит из: $\text{Si}=93.43 \text{ мас. \%}$; $\text{O}=1.23 \text{ мас. \%}$; $\text{K}=5.35 \text{ мас. \%}$

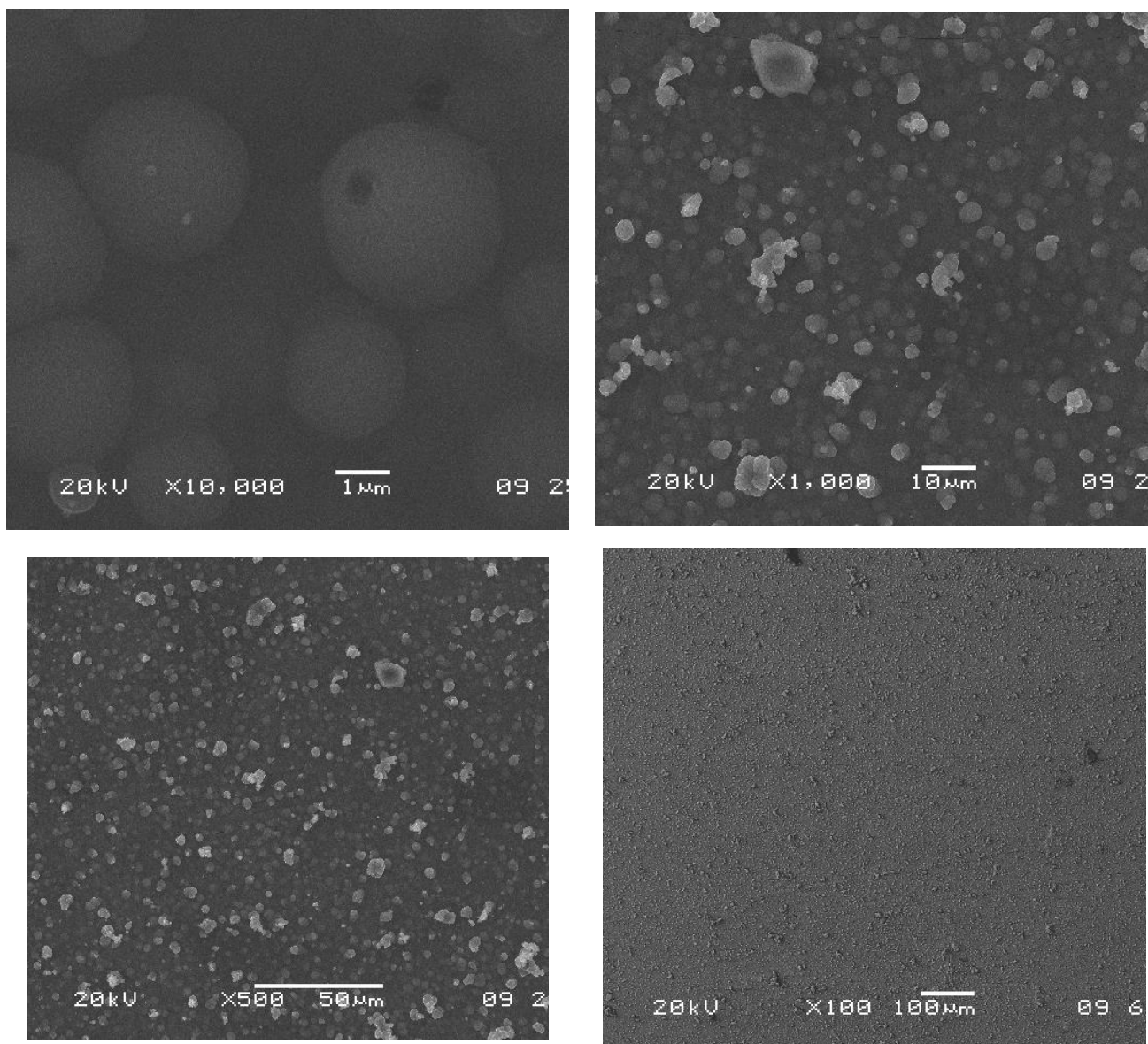


Рисунок Б.5 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-Kl (56 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол.\%)$ при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.1 A/cm^2 , время осаждения – 60 с, по данным МРСА осадок состоит из: Si=89.41 мас.%; O=7.71 мас.%; K=2.88 мас.%

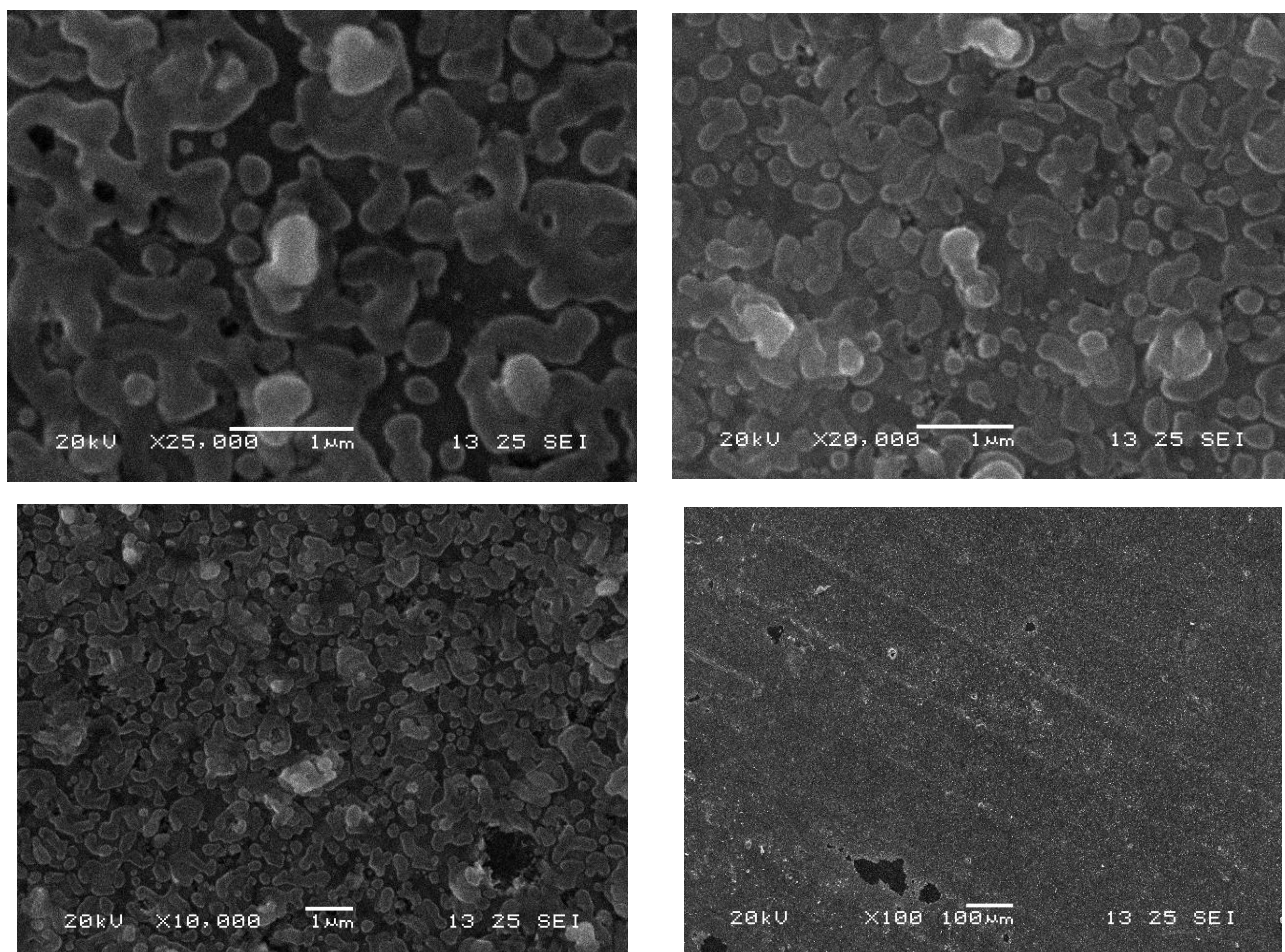


Рисунок Б.6 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%)-\text{K}_2\text{SiF}_6 (1 \text{ мол.}\%)$ при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.1 А/см^2 , время осаждения – 30 с, по данным МРСА осадок состоит из: Si=42.11 мас.%; O=10.28 мас.%; K=5.05 мас.%; C=42.56 мас.%

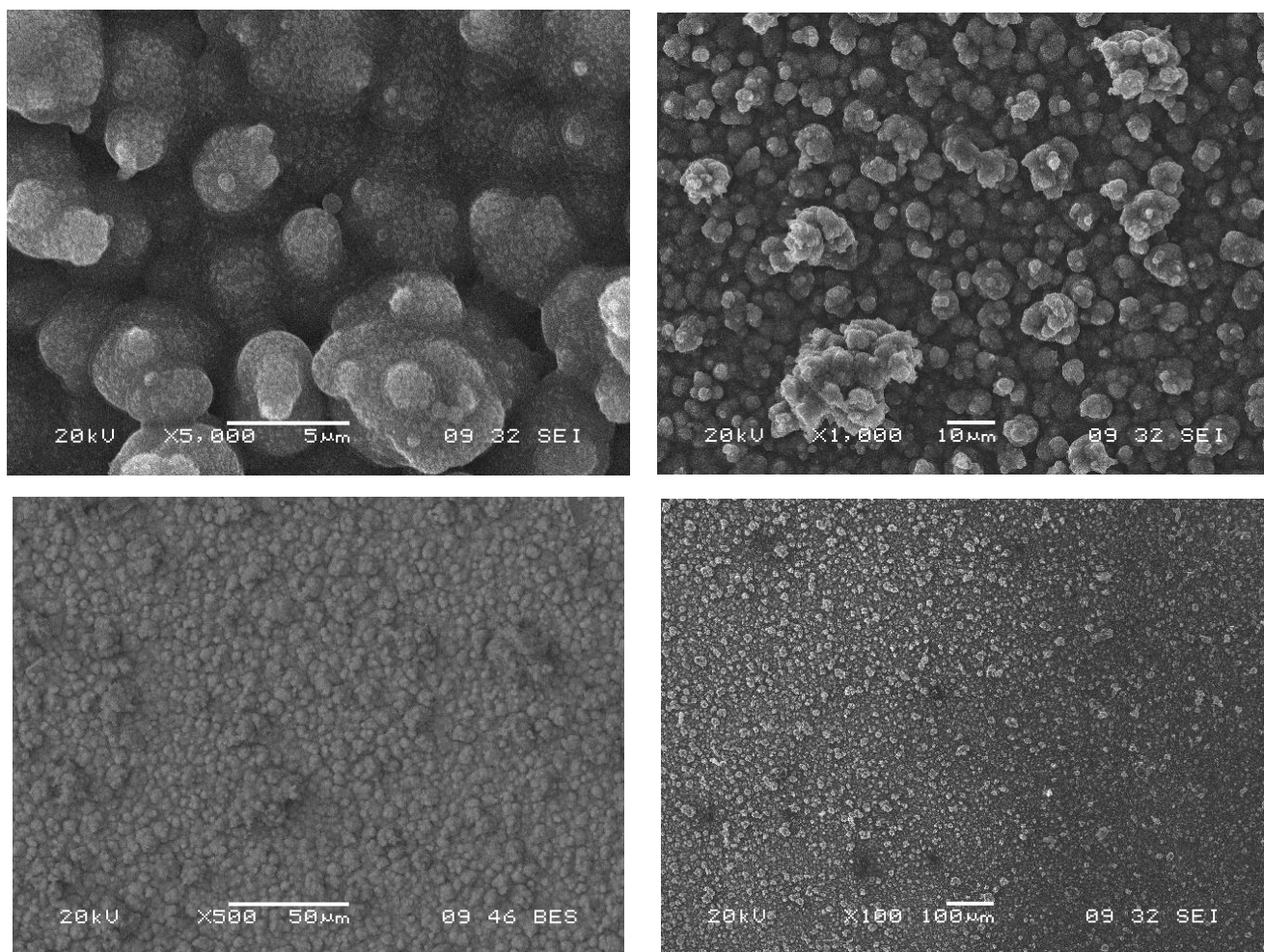


Рисунок Б.7 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-Kl (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол.\%)$ при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.1 A/cm^2 , время осаждения – 120 с, по данным МРСА осадок состоит из: $\text{Si}=94.54 \text{ мас.\%}$; $\text{O}=4.35 \text{ мас.\%}$; $\text{K}=1.12 \text{ мас.\%}$

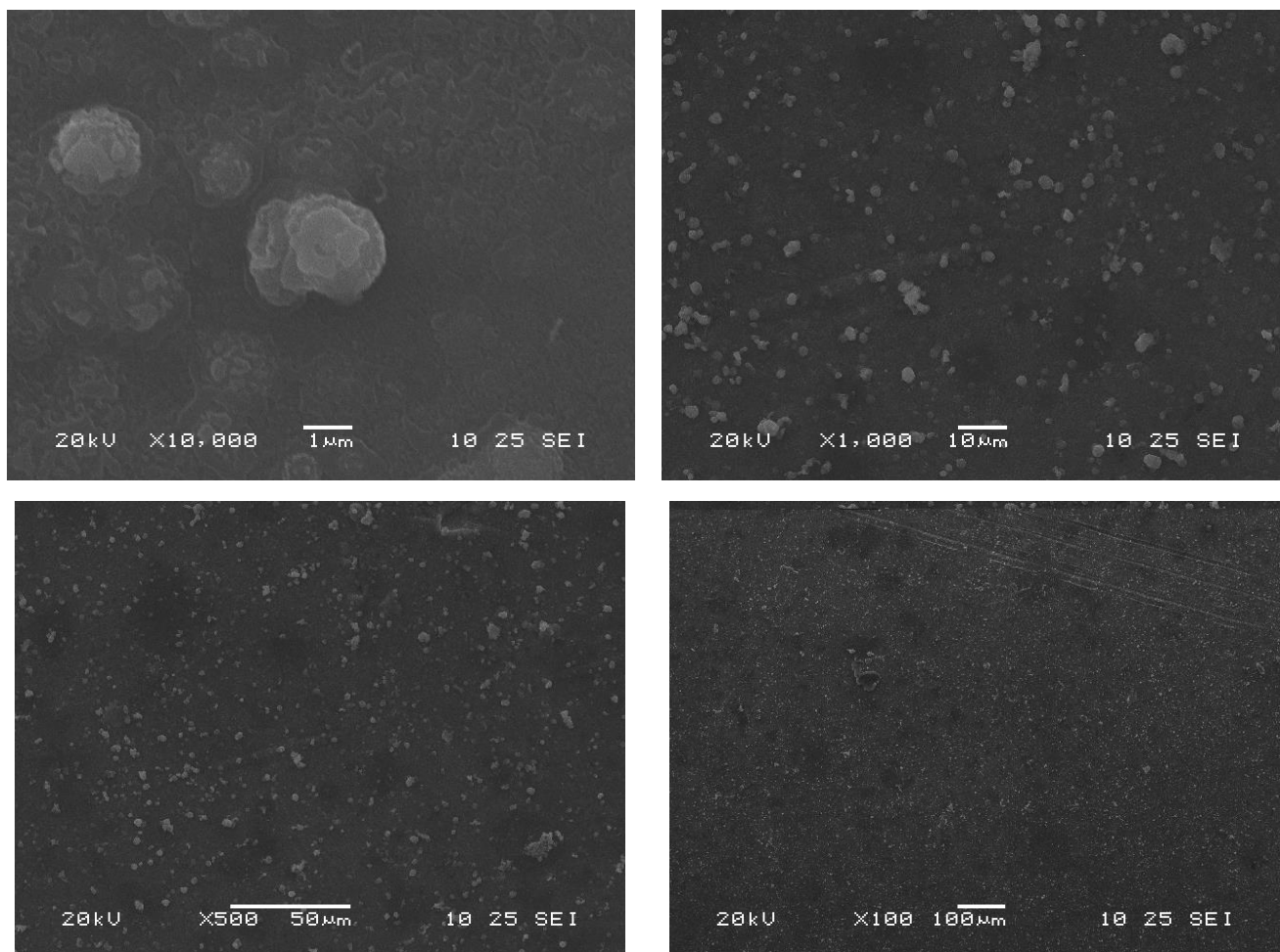


Рисунок Б.8 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-Kl (75 мол. \%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол. \%)$ при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.1 A/cm^2 , время осаждения – 180 с, по данным МРСА осадок состоит из: $\text{Si}=88.96 \text{ мас. \%}$; $\text{O}=8.39 \text{ мас. \%}$; $\text{K}=2.66 \text{ мас. \%}$

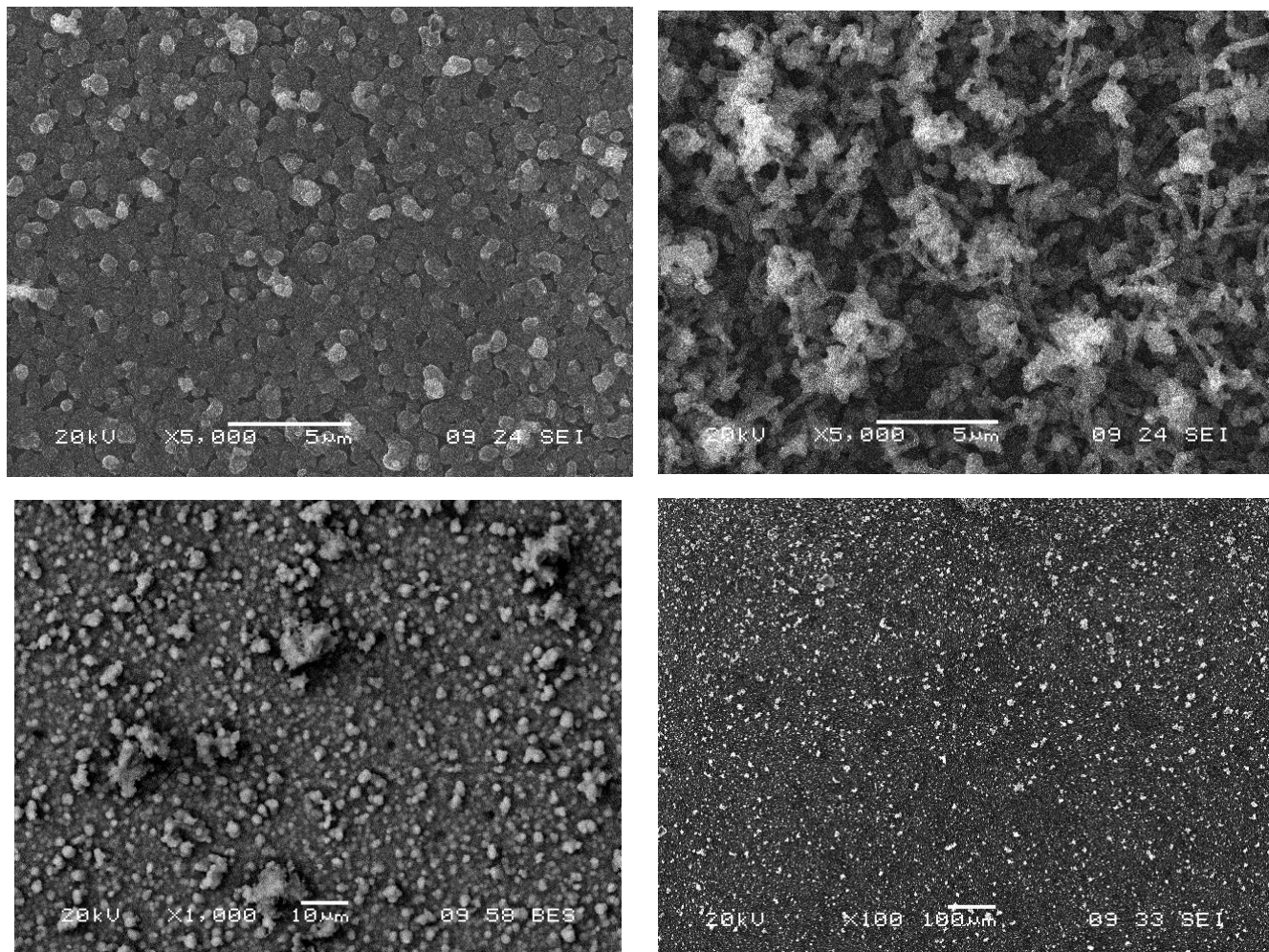


Рисунок Б.9 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-Kl (85 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол.\%)$ при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.05 A/cm^2 , время осаждения – 300 с, по данным МРСА осадок состоит из: $\text{Si}=92.11 \text{ мас.\%}$; $\text{O}=5.64 \text{ мас.\%}$; $\text{K}=2.25 \text{ мас.\%}$

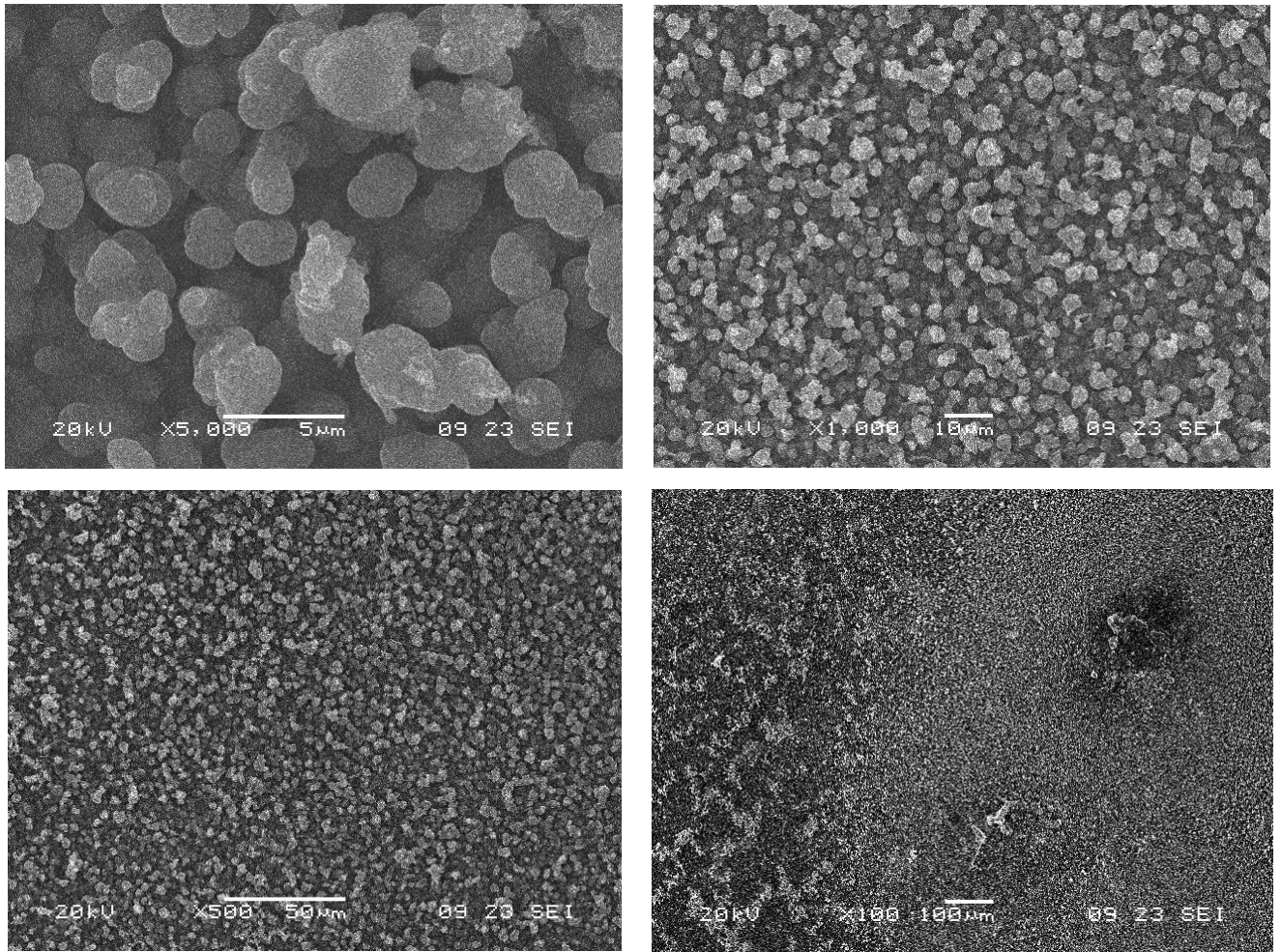


Рисунок Б.10 – Микрофотография осадка кремния, полученного из расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (85 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол.\%)$ при температуре 993 К при разных увеличениях, плотность тока 0.1 А/см^2 , время осаждения – 60 с, по данным МРСА осадок состоит из: $\text{Si}=96.47 \text{ мас.\%}$; $\text{O}=2.25 \text{ мас.\%}$; $\text{K}=1.18 \text{ мас.\%}$