

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ИЗ  
ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**по результатам подготовленной  
научно-квалификационной работы (диссертации)**

<b>ФИО</b>	Лаптев Михаил Вячеславович
<b>Направление подготовки</b>	18.06.01. Химические технологии
<b>Профиль (направленность) программы</b>	05.17.03. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии
<b>Структурное подразделение</b>	Лаборатория электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники

Аспирант \_\_\_\_\_ *Лаптев* \_\_\_\_\_ /Лаптев М.В./  
подпись

Научный руководитель \_\_\_\_\_ *Зайков* \_\_\_\_\_ /Зайков Ю.П./  
подпись

Руководитель структурного подразделения \_\_\_\_\_ *Исаков* \_\_\_\_\_ /Исаков А.В./  
подпись

**Екатеринбург, 2021**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В настоящее время в мире наблюдается увеличение доли распределенной энергетики. Это вызывает необходимость накопления и эффективного использования электрического заряда, что в свою очередь, требует создания новых энергетических накопителей. В связи с этим вырастает интерес к литий-ионным аккумуляторам, которые сегодня способны обеспечить эффективность и стабильность работы энергоустановок на возобновляемых источниках энергии, а также широко распространены в производстве портативных устройств, робототехнике и многом другом [1-3].

Широта использования литий-ионных аккумуляторов делает необходимым поиск новых электродных материалов, которые бы способствовали увеличению их емкости. Самым перспективным материалом для решения этой задачи видится кремний, поскольку он обладает самой большой емкостью при максимальной интеркаляции лития среди других элементов. Для сравнения, емкость образования соединений литий-кремний составляет 4200 мАч/г, в то время как емкость образования соединений лития с углеродом, который в основном используется для создания анодов в ЛИА, оценивается в 372 мАч/г [4-5]. Однако, кристаллический кремний в ходе зарядно-разрядных процессов колоссально расширяется, более чем на 300%. В результате этого в электроде возникают механические напряжения, ведущие к его разрушению при циклировании [6-7]. Как известно из литературы, преодолеть эту проблему возможно путем использования наноструктурного и аморфного кремния. Такой материал способен работать с высокой удельной емкостью и при этом не увеличиваться в размерах.

Перспективным способом получения кремния подобной структуры на различных подложках является электроосаждение из расплавленных солей [8-12]. С помощью этого метода можно управлять структурой, морфологией осадков, а также увеличить скорость роста новой фазы. Подходящим является, например, расплав  $KF-KCl-K_2SiF_6$ , так как он стабилен по концентрации

кремния, водорастворим и менее агрессивен, чем чисто фторидный [13], а частичная замена фторидно-хлоридного сплава на йодидный позволяет дополнительно снизить агрессивность расплава и получить компактные осадки кремния даже при низкой концентрации йодида калия [14]. На данный момент не имеется работ по изучению электроосаждения кремния из расплавов с высоким содержанием йодида калия.

Увеличение зарядовой емкости электрода и скорости зарядки обеспечивается использованием кремниевых наноструктур, содержащих дефекты вакансионного типа, главным образом моно- и бивакансии. Однако такие структуры в значительной степени утрачивают механическую прочность, имеют низкую электропроводность и после деинтеркаляции не приобретают свою начальную форму. Легирование сверхтонкого двумерного нано-образования тонких кремниевых пленок сложно выполнить традиционными методами, например, с помощью лазерного легирования неметаллическими компонентами. Для данной цели, вероятно, подходит ядерное легирование кремниевых пленок. Увеличение концентрации атомов фосфора, как допирующего элемента, позволит увеличить электропроводность образцов и использовать данный материал в качестве анода в составе литий-ионной батареи.

**Цель работы** разработать научные основы синтеза тонких пленок кремния заданной чистоты из расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1 мол.)- $\text{KI}$  (75% мол.)- $\text{K}_2\text{SiF}_6$  на стеклоуглеродной подложке, а провести ядерное легирование в ИЯР

**Указанная цель работы ставит следующие основные задачи:**

1. Установить механизм зарождения и роста кремниевых кластеров и пленок;
2. Синтезировать тонкие пленки кремния с низким содержанием нежелательных примесей
3. Установить зависимость свойств полученных осадков на различных подложках от условий проведения синтеза.

4. Провести ядерное легирование фосфором чистых пленок кремния в реакторе бассейного типа

**В качестве объекта исследования** был выбран электролит состава  $\text{KF} \cdot \text{KCl}$  (2/1 мол.) -  $\text{KI}$  (75% мол.) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,075-0,5 % мол.) при температурах 973-1023 К, стеклоуглеродная и вольфрамовая подложки, а также тонкие кремниевые пленки на стеклоуглеродной подложке

#### **Теоретические и методологические основы исследования.**

Эксперименты по исследованию электродных процессов и электроосаждению тонких пленок кремния проводили в трехэлектродной герметичной кварцевой ячейке в атмосфере высокочистого сухого аргона при 973 К (рисунок 1). Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель, помещенный в никелевый стакан. Для приготовления электролита использовали химически чистые  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{KI}$  и  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Гексафторсиликат калия дополнительно очищали от кислородсодержащих примесей фтористым аммонием в стеклоуглеродном тигле смешивали  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  с 2 мас.%  $\text{NH}_4\text{F}$  и выдерживали 6 ч при 673 К. С той же целью смесь йодида калия с йодом нагревали в стеклоуглеродном тигле до 673 К и выдерживали в течение 3 ч с постепенным повышением температуры до 1023 К. Хлорид калия сушили в стеклоуглеродном тигле под вакуумом при 923 К в течение 4 ч, затем плавил, выдерживали 1 ч при 1073 К и охлаждали. Подготовленный  $\text{KCl}$  непосредственно перед экспериментом смешивали с  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ , нагревали в стеклоуглеродном тигле до 973 К и выдерживали в течение 4 ч для полного удаления  $\text{HF}$ . Затем добавляли требуемое количество  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KI}$  и подвергали расплав гальваностатическому очистному электролизу при катодной плотности тока  $0,02 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  в течение 4 часов при 973 К.

В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали монокристаллический кремний. Рабочий стеклоуглеродный или вольфрамовый электрод перед экспериментом промывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом. Площадь катода составляла от 1.4 до 2.3  $\text{cm}^2$ .

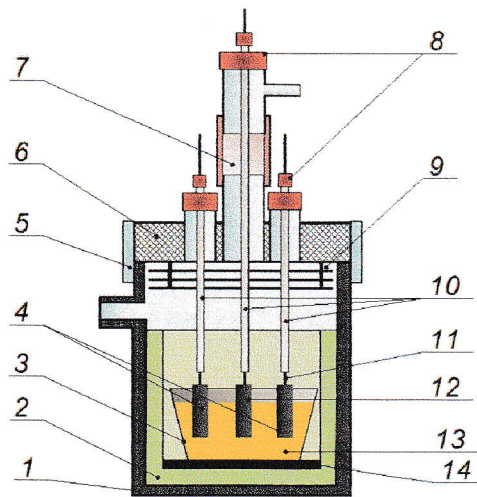


Рисунок 1 - Схема экспериментальной ячейки: 1-кварцевая ячейка; 2- никелевый экран; 3-стеклоуглеродный тигель; 4-электроды из монокристаллического кремния; 5-вакуумно-резиновая манжета; 6- фторопластовая крышка; 7-вакуумно-резиновый затвор; 8-резиновые уплотнители; 9-никелевые экраны; 10-кварцевые чехлы для токоподводов; 11-вольфрамовые токоподводы; 12-рабочий электрод; 13-расплав; 14-графитовая подставка

Для проведения ядерного легирования образцы помещались в пенал с закручивающейся крышкой, прилегающей к нему вплотную. Пенал выполнен из алюминия марки АД-1, путем проточки цельного цилиндра с внутренней стороны до толщины стенки 3,5 мм. Пенал с загруженными в него образцами, представлял собой облучательное устройство, внешний вид которого приведен на рисунке 2

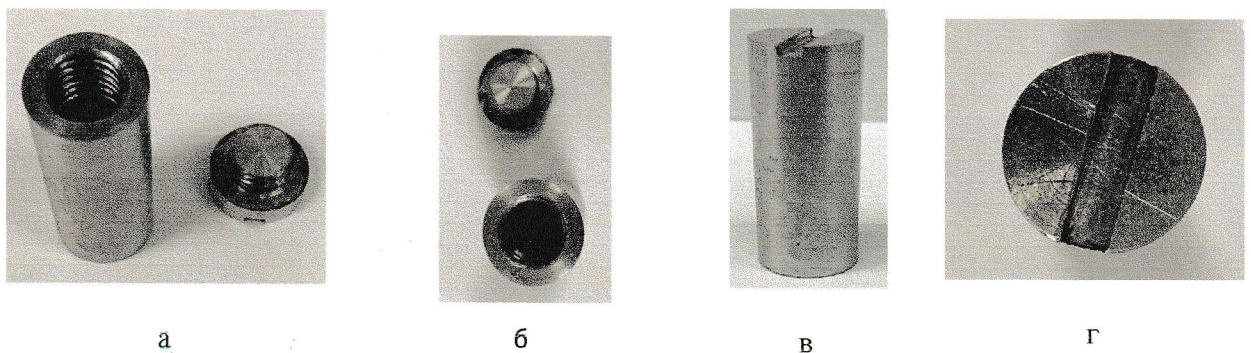


Рисунок 2 – Внешний вид пенала для облучения; а,б – пенал с открученной крышкой; в – пенал в сборе; г – вид крышки пенала сверху

Тепловая мощность реактора, определяемая по теплогидравлическим параметрам второго контура, составляла 15,0 МВт.

До облучения были проведены нейтронно-активационные измерения с целью определения плотности потока нейтронов в «сухом» канале АК-1 ИЯР

ИВВ-2М. Для измерения плотности потока нейтронов использовался кобальтовый активационный детектор из специализированного набора СН-75/18. Детектор был помещен в пластиковый пенал, который погружался в алюминиевой контейнер. Контейнер на время облучения помещался на дно «сухого» канала АК-1, яч. 12-14 активной зоны, а после облучения подтягивался на 3-4 м до снижения наведенной активности материала контейнера. Время облучения активационного детектора составило 30 минут. Время выдержки до измерения активности составило 48 часов.

Пенал опускался в алюминиевый контейнер диаметром  $45 \times 1,5$  мм и длиной 200 мм. Контейнер на время облучения опускался на тросике на дно «сухого» канала АК-1. После выдержки в канале, контейнер с облучательным устройством подтягивался на 3-4 м для снижения наведенной активности. Время облучения образцов составило 7 суток. Время выдержки до измерения активности составило 11 суток.

Для исследования процесса электроосаждения кремния использовали методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Электрохимические измерения были выполнены с помощью Autolab PGStat302N с программным обеспечением Nova 2.1.2. Морфологию и элементный анализ кремниевых осадков, исследовали на электронных микроскопах Jeol JSM-5900LV (Jeol, Япония) и TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с INCA Energy 350 системой микроанализа. Анализ структуры и морфологии полученных пленок изучали методом малоуглового рентгенофазового анализа с помощью прибора Bruker D8 Advance. Ионное травление осуществлялось на приборе Linda SEMprep 2. Толщину пленок кремния, осажденных на стеклоуглеродной и вольфрамовой подложках в гальваностатических условиях, определяли методами эллипсометрии с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М с точностью 0.1 нм и СЭМ с измерением среза поперечного сечения с помощью сканирующего электронного микроскопа AURIGA CrossBeam с точностью 5 нм. Химический состав пленок анализировали на рентгеновском

фотоэлектронном спектрометре K-ALPHA (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). Поверхность пленок исследовали с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR+

### **Обоснованность и достоверность результатов**

Результаты работы были доложены и обсуждены на Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), (г. Екатеринбург); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019), функциональные наноматериалы и высокочистые вещества – 2020 (г. Суздаль)

По результатам работы опубликовано 3 статьи, 3 тезиса докладов

### **Научная новизна исследования**

- установлен механизм фазообразования кремния из расплава KF-KCl (2/1 мол.)-KI (75% мол.)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,075-0,5 % мол.) на стеклоуглеродной и вольфрамовой подложках;
- рассчитаны коэффициенты диффузии кремния в указанном расплаве;
- впервые синтезированы тонкие пленки кремния с низким содержанием нежелательных примесей, таких как Fe, Ni, В, Р, Al;
- впервые определена структура тонких пленок кремния, полученных электролизом расплава KF-KCl (2/1 мол.)-KI (75% мол.)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,5% мол.);
- впервые установлена зависимость структуры полученных тонких пленок кремния от режима электролиза;
- проведено ядерное легирование тонких пленок кремния фосфором в реакторе ВВР.

**Структура работы.** Работа состоит из введения, литературного обзора, описания методики исследования, результатов исследования и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В первой части работы проводилось исследование механизма зарождения новой фазы кремния на стеклоуглеродной и вольфрамовой подложках из расплава KF-KCl (2/1 мол.)-KI (75% мол.)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,075 – 0,5% мол.)

Стеклоуглеродная подложка. Серия циклических вольтамперограмм, полученных в расплаве KF-KCl (2:1) – 75 мол.% KI – 0.5 мол.% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> на стеклоуглеродном электроде при скоростях развертки потенциала от 0.1 до 1 В/с представлена на рисунке 3.

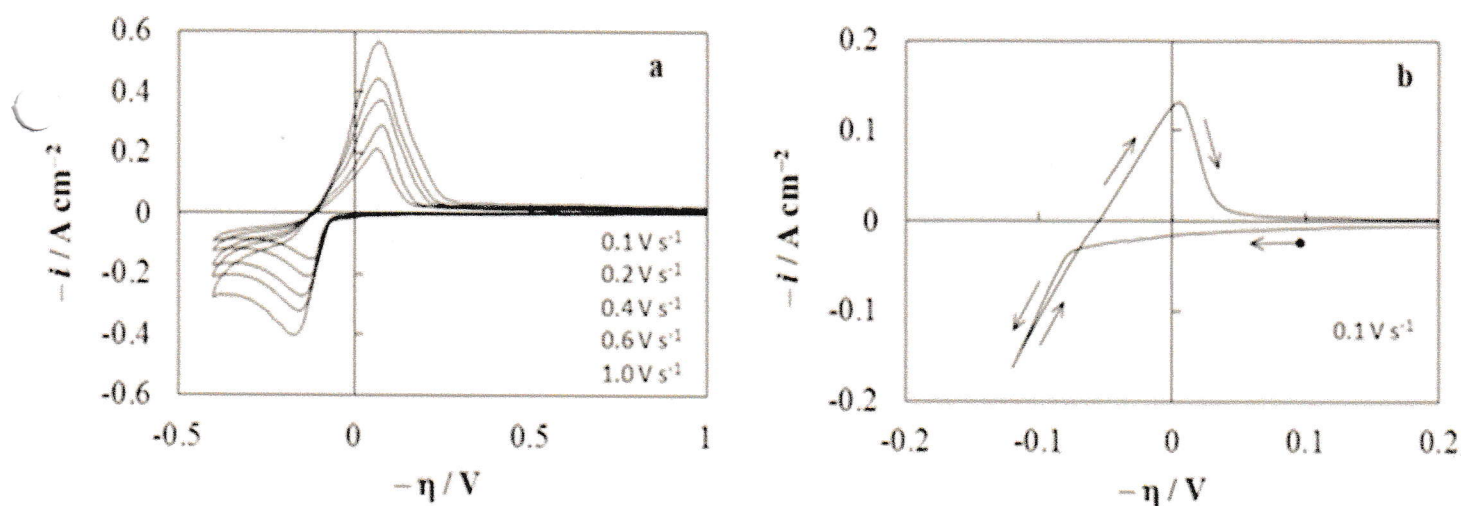


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы, полученных в расплаве KF-KCl (2/1 мол.) – KI (75% мол.) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,5% мол.) на стеклоуглеродном электроде при различных скоростях развертки

Только один катодный пик, связанный с диффузией к осажденному кремнию, и соответствующий анодный пик растворения осадка наблюдаются на ЦВА при достаточно больших значениях потенциала реверса, что указывает на одностадийный разряд Si(IV) до Si(0). При низких потенциалах реверса в катодной области наблюдается нуклеационная петля (рисунок 3b), характерная для наличия процессов нуклеации/роста [15]. Такая же закономерность наблюдается и в расплаве с 0.075 мол.% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Серия хроноамперограмм, полученных при электрокристаллизации кремния на



стеклоуглероде в расплаве KF-KCl (2/1 мол.) –KI (75% мол.) –K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,075 % мол.) приведена на рисунке 4а

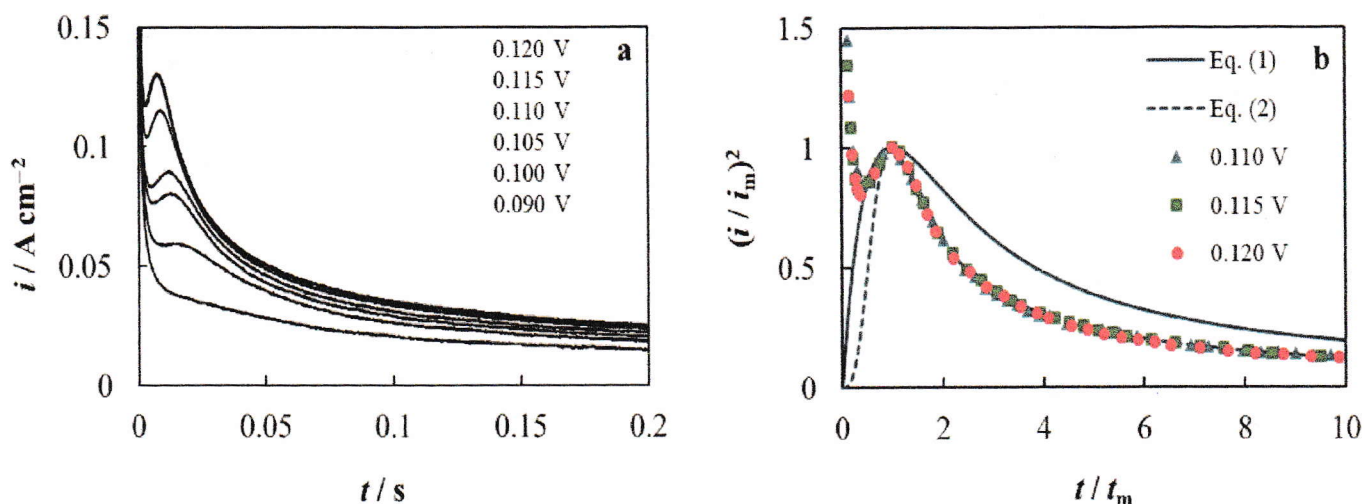


Рисунок 4 – Результаты хроноамперометрии, полученных в расплаве KF-KCl (2/1 мол.) –KI (75% мол.) –K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,075 % мол.) на стеклоуглероде

Рисунок 4б иллюстрирует сравнение экспериментальных кривых, представленных в виде  $(i/i_m)^2$  от  $(t/t_m)$ , с безразмерными теоретическими зависимостями модели Шариффера-Хиллза [16] для мгновенной и прогрессирующей нуклеации с последующим диффузионным контролем роста, соответственно. Данные зависимости отражены в уравнениях (1) и (2):

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2, \quad (1)$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (2)$$

где  $(t_m, i_m)$  координаты максимума плотностей тока. Можно видеть, что результаты эксперимента описываются уравнением (2). Сканирующая электронная микроскопия осадка (рисунок 5) также говорит о прогрессирующей нуклеации и диффузионном контроле роста, поскольку зародыши имеют разные размеры и степень заполнения электрода осадком при максимуме времени достаточно мала [17].

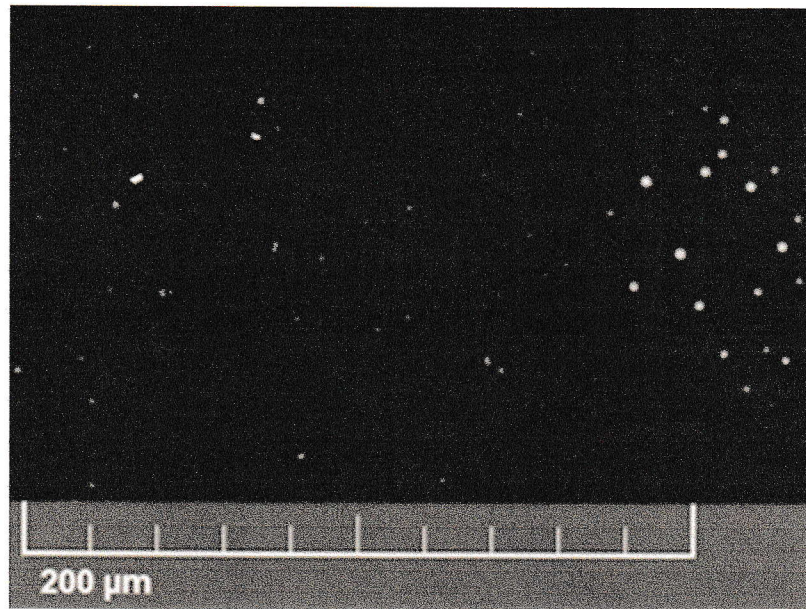


Рисунок 5 – Результаты сканирующей электронной микроскопии зародышей кремния на стеклоуглероде, полученных из расплава KF-KCl (2/1 мол.) –KI (75% мол.) –K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,075 % мол.) при E = -0.105 В; τ = 0,01 с.

Значения коэффициента диффузии ионов кремния в расплаве (D) и скорости нуклеации (J<sub>0</sub>) были рассчитаны по уравнениям (3) и (4) [16]:

$$i_m^2 t_m = 0.2598(zec_0)^2 D, \quad (3)$$

$$t_m^2 = 4.6733 / \pi k' J_0 D, \quad (4)$$

где z – валентность осаждаемых ионов;

e – элементарный электрический заряд, Кл;

c<sub>0</sub> – объемная концентрация осаждаемых ионов, см<sup>-3</sup>

$$k = (4/3)(8\pi c_0 v)^{1/2}$$

v – объем одного атома новой фазы, см<sup>3</sup>

В результате расчетов D составил  $(1.96 \pm 0.29) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>, а J<sub>0</sub> =  $(1.09 \pm 0.36) \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. Среднее значение коэффициента диффузии, рассчитанное по уравнению Коттрелла [21], составило  $(1.95 \pm 0.18) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>.

Общий вид зависимостей плотности тока от времени, полученных при электроосаждении кремния на стеклоуглероде из расплава KF-KCl (2/1 мол.) –KI (75% мол.) –K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,5% мол.) (рисунок 6а) также указывает на наличие процессов нуклеации/роста [16-18].

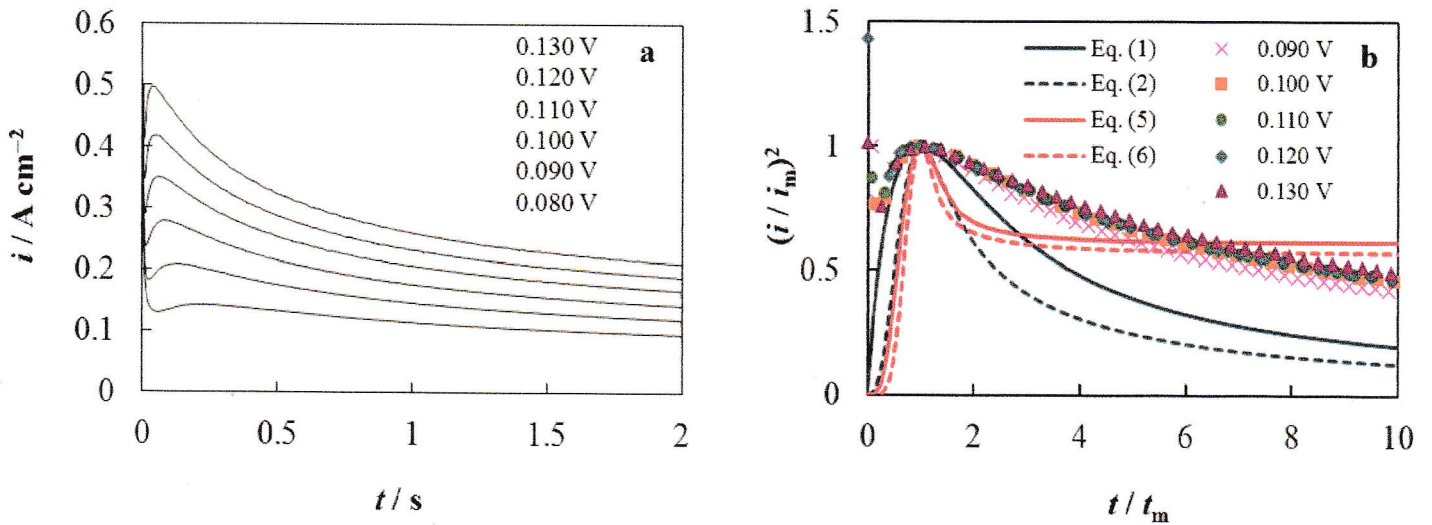


Рисунок 6 – Результаты хроноамперометрии на стеклоуглероде из расплава KF-KCl (2/1 мол.) –KI (75% мол.) –K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,5% мол.)

Однако, в отличие от данных, представленных на рисунке 3а, при больших временах кривые не спадают пропорционально  $t^{-1/2}$ , а проходят практически параллельно друг другу. Такое поведение не характерно для диффузионно-контролируемого роста [16]. Поэтому полученные экспериментальные результаты были сравнены (рисунок 6б) не только с зависимостями (1) и (2), но и с безразмерными зависимостями (5) и (6) модели Исаева и Барабошкина [18]:

$$\frac{i}{i_m} = 2.34 \frac{t}{t_m} \omega \left( 1.50 \frac{t}{t_m} \right), \quad (5)$$

$$\frac{i}{i_m} = 2.25 \omega_2 \left( 1.34 \frac{t}{t_m} \right), \quad (6)$$

где  $\omega(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(\xi^2) d\xi$  - интеграл Доусона;

значения  $\omega(x)$  и  $\omega_2(y)$  табулированы в [17-18].

Это сравнение указывает на смешанный контроль роста зародышей кремния [19-20].

*Вольфрамовая подложка.* На ЦВА, снятых на вольфрамовом электроде в расплаве KF-KCl (2/1 мол.) –KI (75% мол.) –K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,5% мол.), наблюдается один катодный и один анодный пики (рисунок 7а). При малых потенциалах реверса наблюдалась небольшая дополнительная волна, которая незначительно увеличивалась с возрастанием скорости развертки. Нуклеационные петли в этом случае не были обнаружены.

На хроноамперограммах после резкого всплеска, связанного с зарядением двойного электрического слоя, наблюдалось уменьшение плотности тока (рисунок 7б) из-за быстрого заполнения электрода осадком. Наклон зависимостей при большом времени существенно отличался от значения, предсказываемого уравнением Коттрелла [21] для диффузии к плоскому электроду, что говорит о смешанном контроле роста.

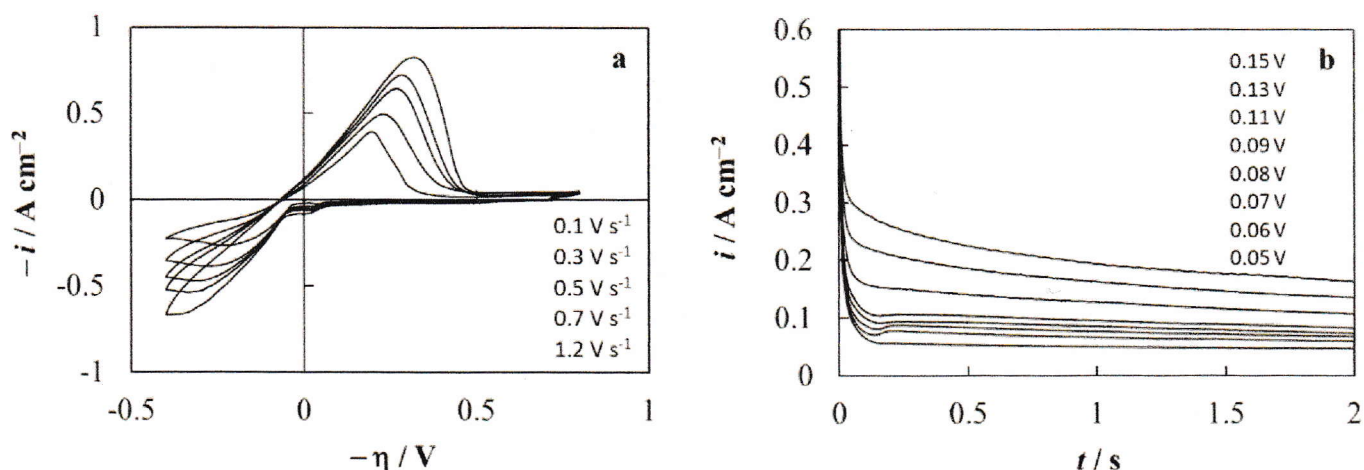


Рисунок 7 – Циклические вольтамперограммы, полученных на вольфраме из расплава KF-KCl (2/1 мол.) –KI (75% мол.) –K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,5% мол.) при различных скоростях развертки

Отсутствие выраженных пиков на хроноамперограммах, нуклеационных петель и наличие предварительной волны свидетельствует о большей активности вольфрамовой подложки по сравнению со стеклоуглеродной. Однако, исследования методом рентгеновской дифрактометрии не показали наличия промежуточных фаз на границе

вольфрам-кремний в интервале температур от 973 до 1023 К [22]. Это указывает на слабое взаимодействие электроосажденного кремния с вольфрамовой подложкой.

В ходе работы методом гальваностатического электролиза были синтезированы кремниевые пленки на стеклоуглероде и вольфраме (рисунок 8). СЭМ поверхности и среза пленки приведены на рисунке 9. Толщина полученных пленок варьируется от 300 до 500 нм.

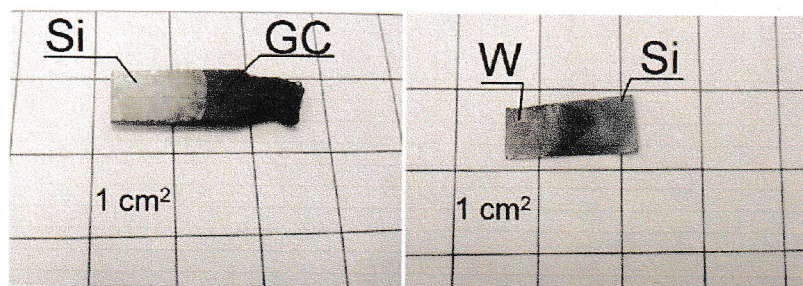


Рисунок 8 - Общий вид кремниевых пленок, полученных электролизом расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1 мол.) –  $\text{KI}$  (75% мол.) –  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,5% мол.) на стеклоуглеродной и вольфрамовой подложках

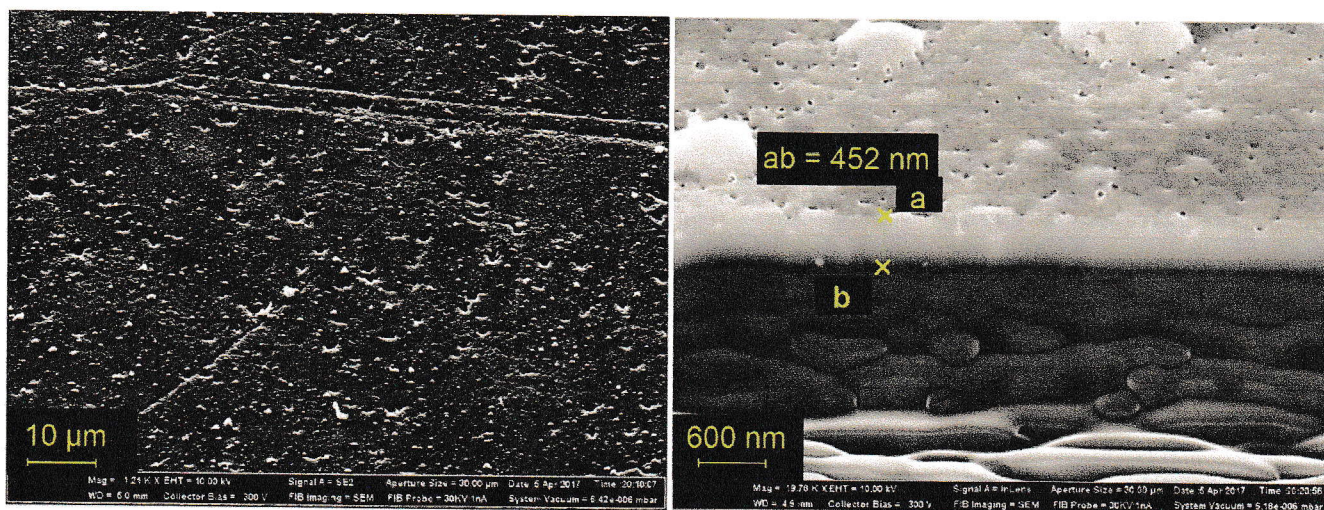


Рисунок 9 – СЭМ кремниевых поперечного среза тонких кремниевых пленок, полученных электролизом расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1 мол.) –  $\text{KI}$  (75% мол.) –  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,5% мол.) с указанием толщины осадка

Во второй части работы были синтезированы тонкие пленки кремния на стеклоуглеродной подложке по методике, описанной в начале доклада. Эксперименты проводились в закрытой трехэлектродной кварцевой ячейке (рисунок 1) в атмосфере высокочистого аргона при 973 К. Для предотвращения взаимодействия продуктов возгона расплава с материалом

ячейки внутри помещался никелевый экран. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель. Для удаления следов кислорода в атмосфере над расплавом использовался нагретый до 1000 К цирконий. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода (при проведении электрохимических измерений) использовались пластины из монокристаллического кремния. Рабочим электродом служила пластина из высококачественного стеклоуглерода. Перед экспериментом рабочие электроды помещались в стеклоуглеродный тигель и выдерживались 4 ч в расплаве KF-KCl (2:1). Затем электроды и тигель промывались в дистиллированной воде для удаления остатков электролита, сушились, отжигались под вакуумом при 1123 К в течение 4 ч, охлаждались до комнатной температуры, затем обезжиривались этанолом и сушились под вакуумом. Токоподводами служили вольфрамовые стержни, помещенные в кварцевые чехлы. Для смены рабочего электрода в ходе эксперимента было предусмотрено шлюзовое устройство [23].

Перед началом эксперимента проводился длительный очистной электролиз при  $E = -0,08$  В относительно монокристаллического кремния. Общее время очистки составляло примерно 5 часов. За счет присутствия в системе растворимого кремниевого анода концентрация электроактивного вещества сохранялась на нужном уровне в течение всего эксперимента.

Синтез тонких пленок кремния осуществлялся методом потенциостатического электролиза расплава KF-KCl (2/1 мол.) - KI (75 % мол.) -  $K_2SiF_6$  (1.5 % мол.) при  $E = -0.2$  В и  $\tau = 60$  с. Выбор именно таких параметров процесса был обусловлен результатами предварительных экспериментов. Сплошные осадки были светло-серыми без цветных вкраплений, не имели трещин, не отслаивались от подложки и не меняли цвет после промывания в дистиллированной воде

Результаты СЭМ и МРСА полученных осадков представлены на рисунке 10 и в таблице 1

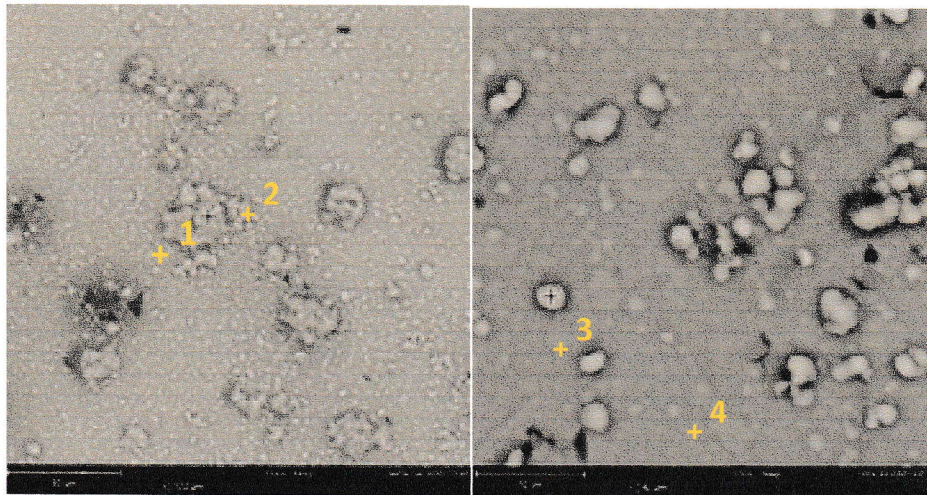


Рисунок 10 – Результаты СЭМ тонких пленок кремния, полученных электролизом расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1 мол.) -  $\text{KI}$  (75 % мол.) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0.5 % мол.) при  $E = -0.2$  В и  $\tau = 60$  с

Таблица 1 – Результаты МРСА кремниевых осадков

Спектр	Элемент, мас. %								
	C	O	Si	K	Al	Fe	Ni	B	P
1	0.62	14.36	85.01	-	-	-	-	-	-
2	-	20.08	76.37	3.55	-	-	-	-	-
3	-	24.24	73.61	2.16	-	-	-	-	-
4	-	18.38	78.69	2.93	-	-	-	-	-

Таким образом, в полученных пленках отсутствуют нежелательные примеси в виде Al, Ni, Fe, B, P, негативно влияющих на фотоэлектрические свойства осадков, которые и являются конечной целью получения подобных кремниевых пленок. Наличие в осадках кислорода объясняется окислением поверхности кремния на воздухе. Следы калия можно объяснить недостаточной промывкой образцов после эксперимента.

В третьей части работы исследовалась зависимость структуры и морфологии кремниевых пленок, полученных электроосаждением из расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1 мол.) -  $\text{KI}$  (75 % мол.) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,5 % мол.) при различных перенапряжениях относительно монокристаллического кремния (0,2-0,5 В/с).

Исследования проводили методами малоуглового рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и ионного травления. Для этих исследований были синтезированы образцы кремниевых пленок высокой толщины (примерно 5-7 мкм), поскольку прибор для малоуглового рентгенофазового анализа оказался неспособен различить тонкую пленку (300-500 нм) и материал подложки. Результаты исследований представлены на рисунке 11.

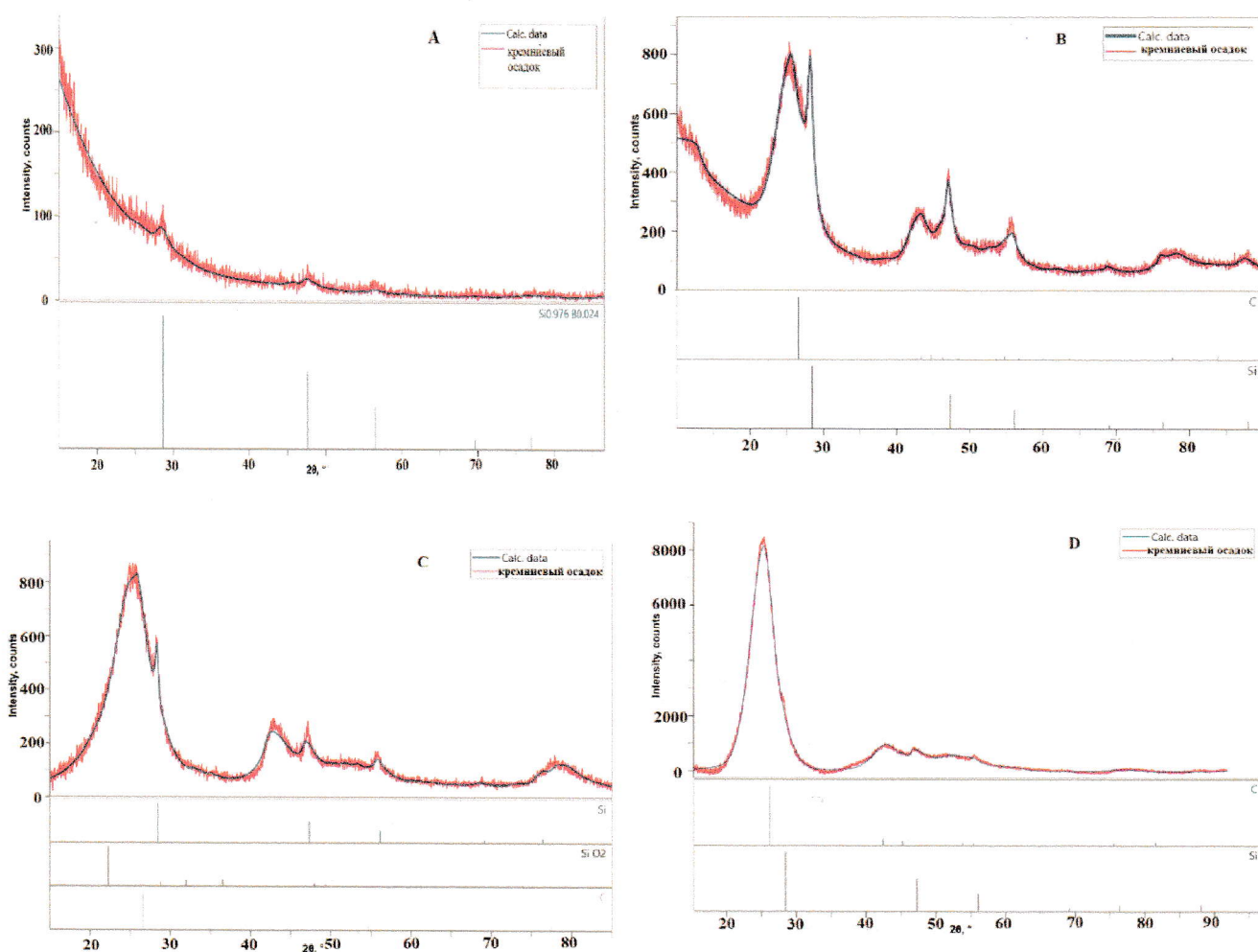


Рисунок 11 – Рентгенограммы малоуглового РФА, полученные на образцах кремния, осажденных электролизом расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1 мол.) -  $\text{KI}$  (75 % мол.) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0.5 % мол.) на стеклоуглероде при различных перенапряжениях; А: -0,1 В; В: -0,2 В; С: -0,3 В; D: -0,4 В

Из полученных результатов видно, что с увеличением перенапряжения на рентгенограммах увеличивается интенсивность пиков кремния, что, возможно, связано с увеличением количества фазы на образце и изменением степени кристаллизации [24]. Учитывая тот факт, что угол, под которым



наблюдается дифракция, не изменяется с увеличением перенапряжения, можно предположить, что изменение потенциала осаждения не влияет на структуру кристаллической решетки кремния [25].

Результаты исследования пленок кремния, полученных электролизом расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1 мол.) -  $\text{KI}$  (75 % мол.) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (1,5 % мол.) методом ионного травления представлены на рисунках 12-13

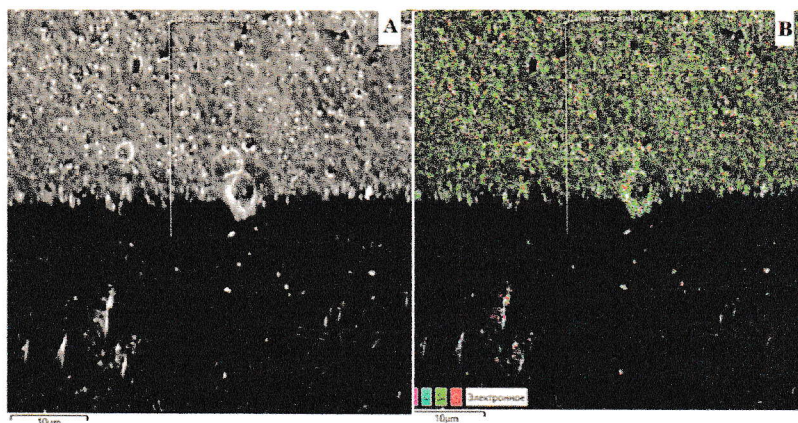


Рисунок 12 – Электронная микроскопия срезов кремниевой пленки, полученной электролизом расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1 мол.) -  $\text{KI}$  (75 % мол.) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (1,5 % мол.) при  $E = -0,2$  В и времени осаждения 5 мин, полученных методом ионного травления; А – СЭМ; В – МРСА

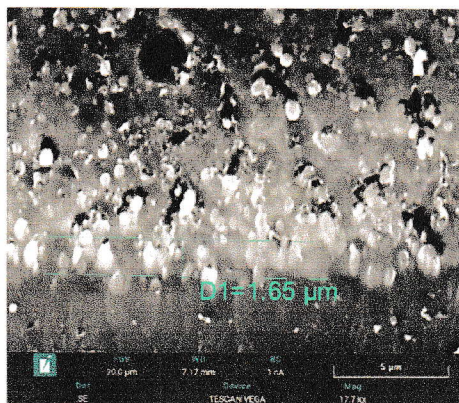


Рисунок 13 – Электронная микроскопия среза кремниевой пленки, полученной электролизом расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1 мол.) -  $\text{KI}$  (75 % мол.) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (1,5 % мол.) при  $E = -0,2$  В и времени осаждения 5 мин, на границе раздела кремний-стеклоуглерод;

На рисунке 14 и в таблице 2 представлены результаты спектрального анализа полученных пленок

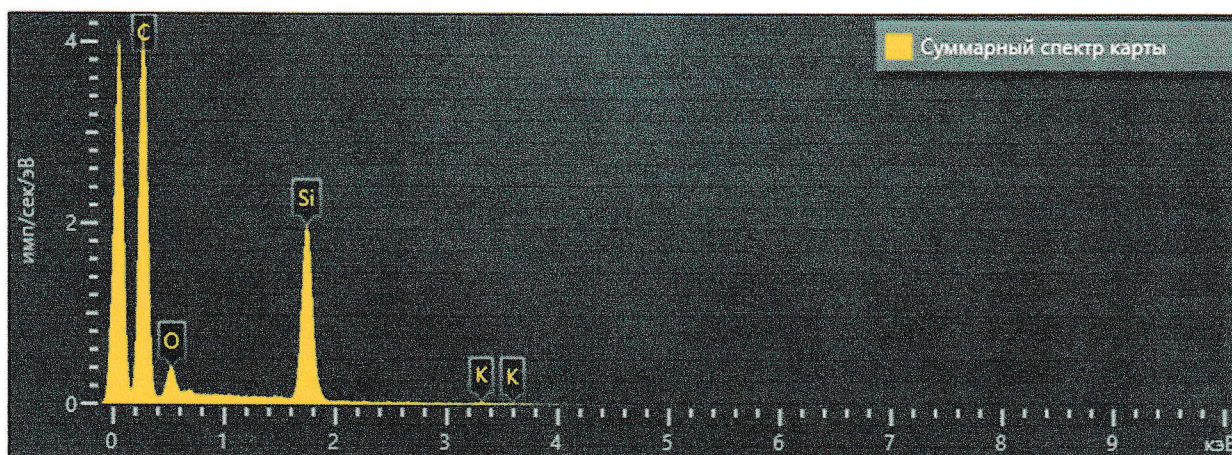


Рисунок 14 – Суммарный спектр образцов кремния полученных электролизом расплава KF-KCl (2/1 мол.) - KI (75 % мол.) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.5 % мол.) при E = -0,2 В

Таблица 2 – Содержание компонентов в кремниевом осадке

Элемент	Вес. %	Атом. %
Si	27,55	14,38
K	2,19	0,82
O	3,18	2,91
C	67,09	81,89
Всего	100	100

Из результатов ионного травления видно, что покрытие достаточно равномерное. Граница раздела кремний-стеклоуглерод видна не очень четко, ее местоположение определялось исключительно по искажению поверхности. Толщину покрытия составило примерно 3 мкм, что соответствует расчетным значениям, выполненным по закону Фарадея. Наличие примесей калия, кислорода объясняется недостаточной отмывкой образца от электролита и окислением поверхности на воздухе. По результатам МРСА можно утверждать, что вся поверхность пленки окисляется равномерно.

В четвертой части работы исследуется ядерное легирование тонких кремниевых пленок, полученных электролизом расплава KF-KCl (2/1 мол.) - KI (75 % мол.) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,5 % мол.) при E = -0,2 В. На рисунке 15 изображена схема установки «сухого» канала АК-1, в котором производилось легирование

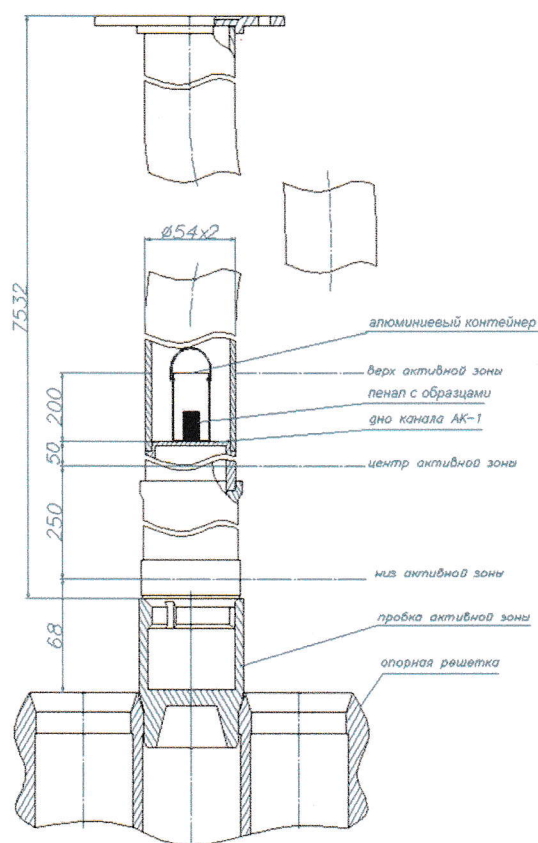


Рисунок 15 – Схема установки «сухого» канала АК-1 в опорную решетку активной зоны ИЯР ИВВ-2М

После выдержки образцов в канале ИЯР ИВВ-2М, форма образца не изменилась. Также не наблюдается отслоение пленок в результате радиационного облучения. Поверхность образцов с нанесенным слоем кремния сохранила свой цвет.

После облучения нейтронно-активационных детекторов в канале АК-1, проведены измерения наведенной активности. Наибольший вклад активности вносит радионуклиды  $^{59}\text{Fe}$  и  $^{51}\text{Cr}$ . Кроме того, данный радионуклид является продуктом активации, в результате коррозии конструкционных материалов, которые присутствуют в теплоносителе реактора. Наличие  $^{51}\text{Cr}$ , связано с образованием в стальной стенке корпуса реактора и в продуктах коррозии корпуса реактора и оборудования из стабильного изотопа  $^{50}\text{Cr}$  (4,31 %) по реакции  $^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$  при облучении нейтронами. При перемещении контейнера внутри «сухого» канала АК-1, вероятно, происходил механический контакт со стенками канала, в результате чего радионуклид  $^{51}\text{Cr}$

оказался на поверхности пенала и через небольшой зазор между крышкой и пеналом проникал внутрь на поверхности образцов. Корреляция значений активности в образцах свидетельствуют об одинаковых условиях облучения образцов. Отсутствие радионуклидов примесных компонентов в образцах тонких пленок кремния, за исключением Fe и Zn представляется возможным применение ядерного легирования.

После облучения образцов кремния в потоке тепловых нейтронов было проведено их масс-спектрометрическое исследование. Вид держателя с помещенными на него исследуемыми образцами приведен на рисунке 16. Типичный спектр кремния в исходном состоянии приведен на рисунке 17. Можно видеть, что при отсутствии в составе необлученного образца изотопа  $^{31}\text{P}$ , спектр содержит пик  $m/z=31$ , который принадлежит полиатомному иону  $^{30}\text{SiH}$ .

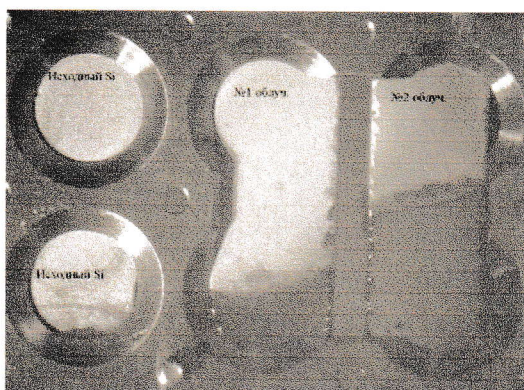


Рисунок 16 – Вид держателя с исследуемыми образцами

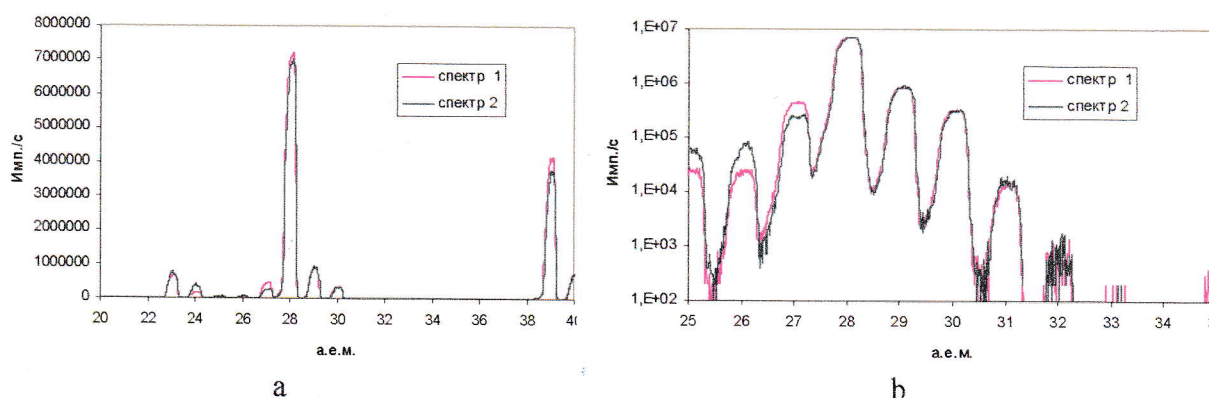


Рисунок 17 – Масс-спектр необлученного Si в обычном (a) и логарифмическом (b) масштабах

Из-за отсутствия стандартных образцов кремния, легированных фосфором, оценка количества фосфора проводилась по отношению ионных сигналов  $^{31}\text{P}/^{30}\text{Si}_{\text{обл.}}$ .

Результаты анализа исходного образца кремния и облученных образцов толщиной 15 и 5 мкм приведены в таблице 3

Таблица 3 – Результаты масс-спектрометрии образцов кремния

Номер измерения	Образец	Атомная концентрация, ат. %			$^{31}\text{P}/^{30}\text{Si}_{\text{обл.}}$	
		$^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}$	$^{30}\text{Si}$	Текущее	Среднее
1	Исходный	90,7	5,7	3,6	0	0,010
	№2 обл. 5 мкм	89,5	7,0	3,6	0,010	
2	Исходный	92,1	4,9	3,0	0	0,045
	№1 обл. 15 мкм	89,5	7,8	2,7	0,049	
3	Исходный	92,1	5,0	2,9	0	
	№1 обл. 15 мкм	90,2	7,0	2,8	0,038	
4	Исходный	92,3	4,8	2,9	0	
	№1 обл. 15 мкм	89,4	8,0	2,6	0,050	

По данным таблицы 3 можно сделать вывод об изменении содержания атомов  $^{31}\text{P}$  в составе образцов тонких пленок кремния до и после облучения. При этом в результате облучения происходит снижение концентрации атомов  $^{28}\text{Si}$  и увеличение атомов  $^{29}\text{Si}$ . Нароботка атомов  $^{29}\text{Si}$  в облученных образцах происходит за счет реакции  $^{28}\text{Si}(n,\gamma)^{29}\text{Si}$ . Кроме этого наблюдается снижение концентрации атомов  $^{30}\text{Si}$  за счет образования нестабильного изотопа  $^{31}\text{Si}$ , который за счет  $\beta$ -распада переходит в стабильный изотоп  $^{31}\text{P}$ . Отличие количества изотопа  $^{31}\text{P}$  в образцах может быть связано с толщиной пленки кремния на его поверхности, а также положением образцов в пенале при облучении. Незначительный прирост легирующей примеси изотопа  $^{31}\text{P}$  в образцах обусловлен тем, что его наработка в основном происходит за счет реакции  $^{30}\text{Si}(n,\gamma)^{31}\text{P}$ , которая наиболее интенсивно протекает на тепловых нейтронах.

В ядерном легировании кремния добавленная концентрация  $^{31}\text{P}$  пропорциональна облученному флюенсу нейтронов, который является произведением нейтронного потока, времени облучения с постоянным

нейтронным потоком и сечения реакции. Поскольку нейтронное сечение изменяется с энергией нейтронов, на него влияет нейтронный спектр в месте облучения. С учетом распада ядер  $^{31}\text{Si}$  распределение легирующей примеси по объему легируемого образца прямо пропорционально распределению флюенса нейтронов в этом образце за время облучения.

Для оценки способности облученных кремниевых пленок проводить электрический ток была выполнена теоретическая оценка их удельного сопротивления.

Удельное сопротивление  $\rho$  определяется плотностью собственных носителей заряда и их подвижностью. В общем случае его можно определить как:

$$\rho = \frac{AV}{It} \quad (7)$$

где  $A$  – площадь поверхности плиты полупроводника;  $V$  – напряжение, приложенное к плите полупроводника;  $I$  – ток;  $t$  – толщина плиты полупроводника.

В случае кремния, легированного фосфором, удельное сопротивление можно оценить по следующему выражению:

$$\rho = \frac{1}{\varepsilon N_D \mu_e} \quad (8)$$

где  $\varepsilon$  – заряд электрона;  $N_D$  – ядерная плотность доноров;  $\mu_e$  – подвижность электронов в кремниевой кристаллической решетке.

Таким образом, удельное электрическое сопротивление облученного кремния обратно пропорционально концентрации легирующей примеси. Как видно из рисунка 18 концентрация фосфора прямо пропорциональна значению плотности потока нейтронов.

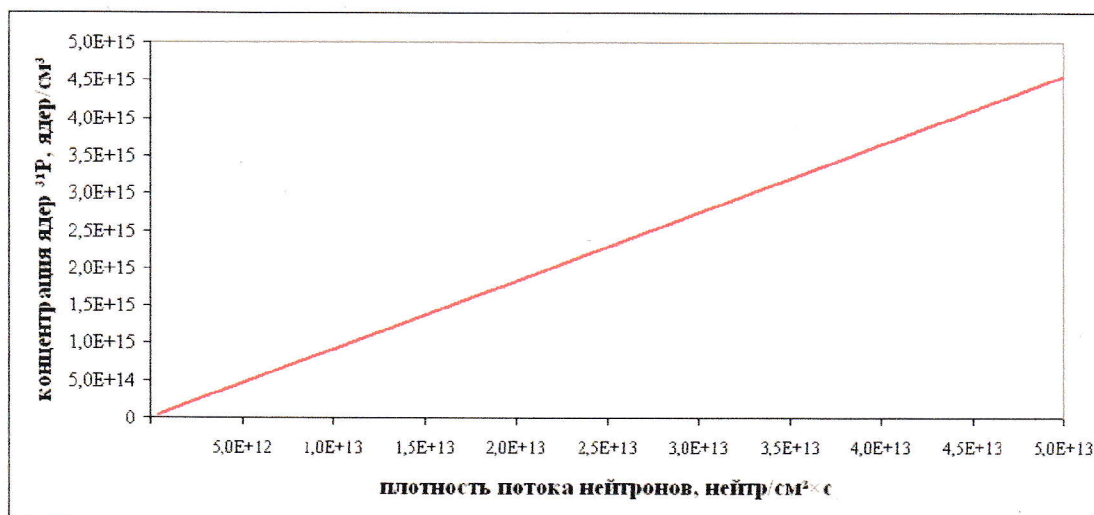


Рисунок 18 – Зависимость концентрации ядер <sup>31</sup>P от плотности потока нейтронов

Исходя из вышеописанных расчетов ядерную плотность доноров, в данном случае, ядер <sup>31</sup>P можно принять равной  $1,1 \cdot 10^{14}$  ядер/см<sup>3</sup>. Подвижность электронов является функцией от температуры и равна примерно 1220~1500 см<sup>2</sup>/В·с. В случае 300 К ее значение будет составлять 1350 см<sup>2</sup>/В·с для кремния. Тогда расчетное удельное электрическое сопротивление кремниевой пленки соответствует ~36,6 Ом·см.

Рассчитанное значение удельного электрического сопротивление дает представление о потенциально возможной проводимости образцов тонких пленок кремния. При расчетах не учитывалось влияние быстрых нейтронов на облучаемые образцы, которые приводят к радиационному повреждению кристаллической решетки. В случае чрезмерного повреждения кристалла обширные ловушки вызывают поведение, подобное собственному полупроводнику, и удельное сопротивление облученного кремния неизмеримо высоко[26].

## ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛАМ

В результате работы установлено, что процесс электровосстановления Si(IV) является одностадийным (с одновременным переносом 4 электронов). Данные циклической вольтамперометрии, сканирующей электронной микроскопии, а также сравнение экспериментальных потенциостатических

транзиентов плотности тока с теоретическими зависимостями указывают на механизм трехмерной нуклеации/роста кремния на индифферентной стеклоуглеродной подложке. В расплаве с 0.075 мол.%  $K_2SiF_6$  наблюдалась прогрессирующая нуклеация с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Рост кремниевого осадка при электроосаждении из расплава с 0.5 мол.%  $K_2SiF_6$  происходил в условиях смешанного контроля. Тонкие сплошные пленки кремния с хорошей адгезией были получены на стеклоуглеродной и вольфрамовой подложках в гальваностатических условиях при 998 К. Отмечено, что причиной благоприятного влияния иодида калия на формирование кремниевых пленок может быть как смешанный контроль роста, так и увеличение удельного электросопротивления расплава.

Получены тонкие пленки кремния без содержания нежелательных примесей потенциостатическим электролизом расплава  $KF-KCl$  (2/1 мол.) -  $KI$  (75 % мол.) -  $K_2SiF_6$  (0.5 % мол.). Методами СЭМ и МРСА удалось подтвердить отсутствие примесей железа, никеля, фосфора, бора и алюминия, негативно влияющих на процессы интеркаляции/деинтеркаляции и фотоотклик кремния.

Исследована зависимость структуры и морфологии кремниевых пленок в зависимости от условий осаждения. Установлено, что с увеличением перенапряжения увеличивается содержание кристаллической фазы в осадке без особого изменения структуры кристаллической решетки кремния. Методом ионного травления удалось определить, что толщина полученных покрытий соответствует расчетным значениям. Удалось определить ширину границы раздела стеклоуглерод – кремний. Она составила 1,6 мкм. Распределение примесей кислорода по поверхности образцов показывает, что вся поверхность окисляется на воздухе равномерно.

Проведено ядерное легирование фосфором тонких пленок кремния, полученных электролизом расплава  $KF-KCl$  (2/1 мол.) -  $KI$  (75 % мол.) -  $K_2SiF_6$  (0.5 % мол.). Изучено влияние радиационного облучения на исследуемые



образцы тонких пленок кремния в процессе ядерного легирования с целью создания в них примеси стабильного изотопа  $^{31}\text{P}$  для улучшения электрофизических свойств. Определено, что удельное электрическое сопротивление облученного кремния обратно пропорционально концентрации легирующей примеси. Установлено, что после легирования наблюдалось увеличение сопротивления кремниевой пленки, что говорит о большей проводимости легированных пленок. Таким образом, тонкие пленки кремния потенциально подходят для использования их в химических источниках тока и других электрических устройствах

Дальнейшая работа может быть направлена на создание еще более чистых кремниевых пленок для изучения фотоэффекта. Также полученные кремниевые пленки могут быть использованы для изучения электродных процессов в химических источниках тока и для получения анодов высокой емкости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ackermann T., Andersson G., Söder L. Distributed generation: a definition // *Electric Power Systems Res.* 2001. 57. P. 195–204.
2. Singh B., Sharma J. A review on distributed generation planning. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. 76. P. 529–544.
3. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *J. Power Sources.* 2010. 195. P. 2419–2430.
4. Wen C.J., Huggins R.A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system // *J. Solid State Chem.* 1981. 37. P. 271–278.
5. Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // *Nature Nanotechnology.* 2008. 3. P. 31–35
6. Liang B., Liu Y., Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2014. 267. P. 469–490.
7. Lee S.-J., Lee J.-K., Chung S.-H., Lee H.-Y., Lee S.-M., Baik H.-K. Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode // *J. Power Sources.* 2001. 97–98. P. 191–193
8. Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шашкин А.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава  $KCl-KF-K_2SiF_6-SiO_2$  для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2013. 13, № 4. С. 201–204.
9. Чемезов О.В., Виноградов-Жабров О.Н. Батухтин В.П., Аписаров А.П., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Способ получения кремния нано- или микроволокнистой структуры // Пат. РФ 2399698. Оpubл: 20.09.2010. Бюл. № 26.

10. Stern K.H., McCollum M.E. Electrodeposition of silicon from molten salts // *Thin Solid Films*. 1985. 124. P. 129–134.
11. Osen K.S., Martinez A.M., Rolseth S., Gudbrandsen H., Juel M., Haarberg G.M. Electrodeposition of crystalline silicon films from alkali fluoride mixtures // *ECS Trans*. 2010. 33. P. 429–438.
12. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // *J. Electrochem. Soc.* 2016. 163. P. D95–D99
13. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // *J. Electrochem. Soc.* 2016. 163. P. D95–D99.
14. Zaykov Y.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Silicon Electrodeposition from the KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt (rus) // *Raspilavy*. 2016. № 5. P. 441–445
15. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential // *J. Electroanal. Chem.* 1983. 159. P. 267–285.
16. Scharifker B.R., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta*. 1983. 28. P. 879–889
17. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth // *J. Electroanal. Chem.* 2018. 818. P. 265–269
18. Isaev V.A., Baraboshkin A.N. Three-dimensional electrochemical phase formation // *J. Electroanal. Chem.* 1994. 377. P. 33–37
19. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Analysis of the geometrical–probabilistic models of electrocrystallization // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. 2016. P. 776–784.

20. Milchev A., Zapryanova T. Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations: Part I // *Electrochim. Acta*. 2006. 51. P. 2926–2933.

21. Cottrell, F. G. (1903-01-01). "Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem". *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (in German). Walter de Gruyter GmbH

22. Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Yu.P. Electrodeposition of Continuous Silicon Coatings from the  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  Melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. 164. P. H5135–H5138.

23. M. V. Laptev et al 2020 *J. Electrochem. Soc.* 167 042506

24. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ // Новосибирск: Наука, 1986.

25. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно - оптический анализ // М.: Metallurgy, 1970.

26. Smith, T.G.G., "Future reactor capacity for the irradiation of silicon", from Reference. P. 83.

## ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ НАУЧНО- КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

### Статьи

1. **Laptev, M.V.** Electrodeposition of thin silicon films from the  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  melt / **M. V. Laptev**, A.V. Isakov, O. V. Grishenkova etc. // *Journal of The Electrochemical Society*, 2020 167 042506

2. Isaev, V.A. Formation of an Electrode Deposit under Galvanostatic Conditions / O.V. Grishenkova, **M.V. Laptev**, A.V. Isakov, Y.P. Zaikov. // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, 2018(8), PP 763–766

3. Isakov, A.V. Neutron transmutation doping of thin silicon films electrodeposited from the  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  melt / A. Isakov, S Khvostov, E. Kinev, **M. Laptev**, A. Khudorozhkova, O. Grishenkova, V. Rychkov, Y. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society, 2020 167 082515

#### Тезисы докладов

1. **Лаптев, М.В.** Электрохимический синтез тонких пленок кремния электролизом расплавов / **М.В. Лаптев**, С.И. Жук, А.В. Исаков и др. // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) – Екатеринбург, Россия. – 2017. – С. 426-427

2. **Лаптев, М.В.** Электроосаждение кремния из расплава  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  на вольфрамовую подложку / **М.В. Лаптев**, С.И. Жук, Л.М. Минченко, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сборник тезисов докладов. Том 26 – Санкт-Петербург. – 2019 – с. 293

3. Исаков, А.В. Синтез и поведение тонких пленок кремния электроосажденных из  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  при трансмутационном легировании / А.В. Исаков, С. Хвостов, Е. Кинев, **М.В. Лаптев**, О.В. Гришенкова, Ю.П. Зайков // VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА». Суздаль. 5-9 октября 2020 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2020, с. 62-64