

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

*На правах рукописи*

**ЖУК СЕРГЕЙ ИВАНОВИЧ**

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ  
В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

Специальность 1.4.6. Электрохимия

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
**ЗАЙКОВ ЮРИЙ ПАВЛОВИЧ**

Екатеринбург

2023

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВАХ KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> И KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>11</b>
1.1 Поведение кремния в катодном процессе в расплавах галогенидов щелочных металлов .....	11
1.2 Методика эксперимента по изучению механизма и кинетики электрокристаллизации кремния.....	18
1.2.1 Электролиты	18
1.2.2 Схема экспериментальной ячейки	20
1.2.3 Порядок проведения эксперимента	22
1.2.4 Влияние трехфазной границы на вольтамперометрические зависимости	25
1.3 Исследование механизма и кинетики электровосстановления кремния	25
1.3.1 Вольтамперометрические зависимости в расплаве KF-KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	25
1.3.2 Механизм и кинетика электровосстановления кремния в расплавах KF-KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> -SiO <sub>2</sub> и KF-KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> -KOH	31
1.3.4 Вольтамперометрические зависимости в расплаве KF-KCl-KF-KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> -KI	39
1.4 Выводы по главе 1.....	42
<b>ГЛАВА 2. НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВАХ KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> И KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> .....</b>	<b>43</b>
2.1 Анализ и выбор подходов к изучению электрохимической нуклеации и роста новой фазы.....	43
2.2 Литературные данные о процессах нуклеации и роста кремния в расплавах.....	50
2.3 Исследование закономерностей нуклеации и роста кремния на стеклоуглероде .....	52
2.3.1 Изучение механизма зарождения и роста в расплаве KF-KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	52

2.3.2 Изучение механизма зарождения и роста в расплаве KF-KCl-KI-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	57
2.4 Выводы по главе 2.....	66
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ РАСПЛАВОВ KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.....</b>	<b>67</b>
3.1 Анализ литературных источников по электроосаждению кремния из фторидно-хлоридных расплавов .....	68
3.2 Экспериментальная часть .....	79
3.2.1 Подготовка солей и электролитов	79
3.2.2 Схема экспериментальной ячейки	80
3.2.3 Методы исследования	82
3.3 Электрохимическое осаждение кремния в расплаве KF-KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> на графите, стеклоуглероде, серебре, вольфраме и никеле.....	83
3.4 Выводы по главе 3.....	93
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>94</b>
<b>СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....</b>	<b>96</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>98</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Кремний находит широкое применение в энергетике, электротехнике, металлургии и многих других отраслях промышленности. В частности, он является основным материалом элементов солнечных батарей, а кремниевые наноматериалы могут быть использованы для изготовления высокоэффективных анодов литий-ионных аккумуляторов [1-3].

Традиционные способы получения кремния и наноматериалов на его основе достаточно энергоемки и сложны в технологическом исполнении. Основной промышленный метод производства высокочистого кремния, Сименс-процесс, основан на восстановлении газообразного трихлорсилана водородом. В настоящее время по Сименс-технологии производится около 90% кремния солнечного качества [1].

Электрохимический метод получения кремния в расплавах солей имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными [2-7]. Относительно простое аппаратное оформление, низкие расходы на подготовку сырья и материалов, относительно невысокие температуры процесса позволяют прогнозировать высокую экономическую эффективность этого подхода. Кроме того, важно, что управление параметрами процесса дает возможность получать кремниевые осадки различной структуры и морфологии – от сплошных покрытий до наноразмерных волокон и порошков.

Проблема контролируемого электрохимического синтеза кремниевых материалов с заданными свойствами, безусловно, актуальна. Для эффективного ее решения необходимы данные о механизме и кинетике электродных процессов, аспектах фазообразования и влиянии параметров электролиза (температуры, состава расплава) на структуру и морфологию осадка. В рамках настоящей работы исследованы закономерности электрокристаллизации кремния при электроосаждении на стеклоуглероде и серебре из расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ ,  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ -

КОН и  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-KI}$  в потенциодинамических, потенцио- и гальваностатических условиях, что обуславливает ее актуальность.

На сегодняшний день закономерности электрокристаллизации кремния исследованы недостаточно. Имеется ряд работ, посвященных изучению электрохимического поведения кремния в расплавах [9-20], в которых есть разрозненные сведения о механизме и кинетике электроосаждения кремния из галогенидных расплавов.

Известно, что перспективными расплавами для электрохимического синтеза кремния и материалов на его основе являются электролиты на основе  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  [2–7], т.к. они водорастворимы, достаточно термически устойчивы и менее агрессивны, чем чисто фторидные. Ранее в работах Исакова А.В. с соавторами были исследованы физико-химические свойства системы  $\text{KF-KCl}$  и прямым (*in situ*) методом КР спектроскопии взаимодействие соединений кремния ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ) с расплавом [8]. Была выявлена зависимости основных физико-химических свойств этого расплава от температуры и состава. Была показана принципиальная возможность его использования для получения сплошных покрытий кремния и материалов на его основе.

Механизм электрокристаллизации кремния, процессы зарождения и роста кремния на чужеродных подложках, закономерности формирования микроструктуры кремниевых осадков при электроосаждении из кремнийсодержащих галогенидных расплавов изучены недостаточно.

### **Цель работы**

Целью работы является установление закономерностей катодного процесса и начальных стадий электрокристаллизации кремния из расплавов на основе  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ , а также получение сплошных кремниевых осадков на металлических и углеродных подложках.

### **Задачи исследования:**

- изучение катодной реакции и определение кинетических параметров катодного процесса в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ ;
- установление закономерностей и параметров процесса нуклеации/роста кремния на стеклоуглероде при электрокристаллизации из расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ ;
- получение осадков кремния на стеклоуглероде, серебре, графите, вольфраме и никеле и анализ влияния условий электролиза на морфологию получаемых материалов.

### **Научная новизна и теоретическая значимость**

Установлен механизм электровосстановления кремния на стеклоуглероде и серебре в расплавах на основе  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Впервые выявлено влияние добавок диоксида кремния и гидроксида калия на кинетику катодного процесса в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ . Установлен механизм нуклеации/роста кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ . Определен коэффициент диффузии кремнийсодержащих ионов в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  при 1023 К.

### **Практическая значимость работы**

Получены сплошные поликристаллические однофазные кремниевые покрытия на графите, стеклоуглероде, серебре и вольфраме при электроосаждении из  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Подтверждено отсутствие взаимодействия кремниевого осадка с углеродной подложкой при температурах от 943 до 1103 К. Выявлено влияние добавок KI на морфологию кремниевых осадков.

### **Методология и методы исследования**

Для определения закономерностей катодного процесса и начальных стадий электрокристаллизации кремния из расплавов на основе  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  необходимо установить механизм и кинетику процесса

электрохимического восстановления кремния, а так же влияние на них материала электрода, температуры и состава расплава. Для изучения кинетики и механизма катодного процесса в расплавах использовали метод циклической вольтамперометрии. Вольтамперограммы получали с помощью потенциостата/гальваностата AUTOLAB 302N (Metrohm, Нидерланды) с пакетом прикладных программ Nova 1.11. Начальные стадии процесса электроосаждения кремния на стеклоуглеродной подложке изучали методом хроноамперометрии. Были получены сплошные осадки кремния на стеклоуглероде, графите, серебре и вольфраме. Растворимость кислородсодержащих соединений в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с молярным соотношением KF к KCl равным 2/1 выше, чем в расплаве с молярным соотношением KF к KCl равным 9/11. Поэтому для изучения кинетики и механизма электрохимического восстановления кремния использовали расплав  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с молярным соотношением KF к KCl равным 2/1, а для получения сплошных осадков кремния - с молярным соотношением KF к KCl равным 9/11. Морфологию и элементарный состав осадков кремния исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, сопряженной с микрорентгеноспектральным анализом на приборе JSM-5900LV (Jeol, Япония) и методом рентгенофазового анализа на автоматическом рентгеновском дифрактометре RigakuD/MAX-2200VL/PC. Химический состав электролита до и после опыта контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре OPTIMA 4300 DV (PerkinElmer, США). Взаимодействие осажденного кремния с графитовой и серебряной подложками анализировали методом спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью микроскопа-спектрометра RENISHAW-1000 (Renishaw, Великобритания) с конфокальным микроскопом Leica DML (объектив 50×, 100×).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Механизм катодного восстановления кремния из расплавов на основе KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>;
2. Закономерности влияния кислородсодержащих (SiO<sub>2</sub>, KOH) и йодида калия на механизм и кинетику электровосстановления кремния на стеклоуглероде;
3. Механизм и кинетические параметры нуклеации/роста кремния на стеклоуглероде в расплавах KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>;
4. Условия получения сплошных слоев Si в расплавах KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> на подложках из стеклоуглерода, графита, вольфрама и серебра.

### **Личный вклад автора**

Участие в постановке задач, создание установки для исследования механизма и кинетики электровосстановления кремния, непосредственное проведение экспериментов, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка научных публикаций.

**Достоверность полученных результатов** диссертации подтверждена воспроизводимостью и взаимосогласованностью результатов, использованием сертифицированных приборов, современных методик измерений и расчетов и обработки экспериментальных данных.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы представлены на конференциях:

- XVI и XVII Российские конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2013, 2017);
- II и IV Всероссийские научные конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2015, 2023);



- XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, С.-Петербург, 2016);
- Первый Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Нальчик, 2022);

### **Публикации**

Основное содержание диссертации отражено в 12 печатных работах, в том числе 6 статьях в журналах из Перечня ВАК, 6 публикациях в материалах конференций и тезисах докладов на международных и российских конференциях.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 108 страницах, включает 4 таблицы и 40 рисунков. Библиографический список содержит 89 ссылок.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертации, определены научная новизна и положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость результатов, их достоверность, перечислены методы исследования, указан личный вклад автора в работу.

Обзор литературы представлен в каждой главе применительно к задаче исследования.

**Первая глава** посвящена изучению механизма катодной реакции восстановления кремния в расплавах на основе  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и выявлению влияния на него йодида калия и кислородсодержащих добавок.

**Во второй главе** проанализированы подходы к исследованию процессов нуклеации/роста и представлены результаты изучения начальных

стадий электрокристаллизации кремния на стеклоуглероде в  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ , а также в расплавах, содержащих до 4 мол. %  $\text{KI}$ .

**В третьей главе** исследовано получение сплошных осадков кремния на различных подложках из расплавов на основе  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Проанализировано влияние условий электролиза на морфологию, структуру и фазовый состав кремниевых осадков.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

# ГЛАВА 1. МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВАХ KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>

## 1.1 Поведение кремния в катодном процессе в расплавах галогенидов щелочных металлов

Перспективными электролитами для синтеза материалов на основе кремния являются расплавы галогенидов щелочных металлов, содержащие соединения кремния [2–7]. Осадки кремния различной структуры и морфологии могут быть получены во фторидных, хлоридных, фторидно-хлоридных расплавах, где в качестве источника кремния использованы K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [3–6, 9–16] или SiO<sub>2</sub> [7, 17-20]. К примеру, имеются литературные данные о принципиальной возможности получения наноматериалов (нановолокон и пленок) [2, 3] и сплошных покрытий кремния [5, 6] при электроосаждении из расплавов KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Для эффективного управления структурой и морфологией электролитических осадков и покрытий кремния необходимы сведения о влиянии условий электролиза и материала подложки на механизм катодного процесса [9, 20]. Однако, имеющиеся данные о кинетике электродных процессов в расплавах галогенидов щелочных металлов, отрывочны и довольно противоречивы.

Выводы о механизме катодного процесса, сделанные разными авторами [8–20], можно условно разделить на 2 группы. В работах [9-11, 19] был предложен двухстадийный механизм электровосстановления кремния:



В работах [9, 13-15, 18, 20] было показано, что электровосстановление кремния протекает в одну стадию:



В работе [9] A.L. Bieber с соавторами методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии исследовали электровосстановление Si в расплаве NaF(40 мол. %)-KF(60 мол. %)-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при 1093–1223 К на Ag подложке. Эксперименты проводили в закрытой ячейке из нержавеющей стали в атмосфере аргона. Вспомогательным электродом и электродом сравнения служила кремниевая пластина. При анализе циклических вольтамперограмм, хроноамперограмм и критериальных зависимостей тока пика от корня квадратного скорости развертки,  $I_p - v^{1/2}$ , был сделан вывод об обратимом электровосстановлении кремния по реакции (1.3). Коэффициент диффузии ионов кремния в расплаве был рассчитан по уравнению Берзинса–Делахея, выведенном для случая образования электродного осадка:

$$I_p = 0,611(zF)^{3/2}(RT)^{-1/2}ScD^{1/2}v^{1/2}, \quad (1.4)$$

где  $z$  – валентность осаждаемых ионов;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);  $T$  – температура, К;  $S$  – площадь электрода, см<sup>2</sup>;  $c$  – концентрация осаждаемых ионов в объеме электролита, см<sup>-3</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии осаждаемых ионов, см<sup>2</sup>/с;  $v$  – скорость развертки, В/с. Его значение при 1093 К составило  $2.9 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Кроме того, были получены кремниевые осадки на Ag, Ni, стеклоуглероде и графите. Взаимодействия Ag с осадком кремния, как и ожидалось, обнаружено не было. Авторы отметили образование плотного слоя карбида кремния на графите, что являлось результатом взаимодействия кремниевого осадка и графитовой подложки. На никеле обнаружено образование Ni<sub>2</sub>Si.

В работе [10] Кузнецов С.А. с соавторами изучили механизм электровосстановления кремния в расплаве NaCl(40,5 мас. %)-KCl(40,5 мас. %)-NaF(9 мас. %)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10 мас. %) методом вольтамперометрии на Ag подложке при 1023 К. Эксперименты проводили в закрытой металлической ячейке в атмосфере инертного газа, в качестве электрода сравнения использовали стеклоуглеродный стержень. Авторы сделали вывод о

двухстадийном характере электровосстановления Si. Коэффициенты диффузии определили по уравнениям Рэндлса-Шевчика

$$I_p = 0,4463(zF)^{3/2}(RT)^{-1/2}ScD^{1/2}v^{1/2} \quad (1.5)$$

и Мацуды-Аябэ

$$I_p = 0,496z_\alpha F(\alpha z_\alpha F)^{1/2}(RT)^{-1/2}ScD^{1/2}v^{1/2}, \quad (1.6)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса заряда. Для ионов  $Si^{2+}$  и  $Si^{4+}$  эти значения составили  $1.64 \cdot 10^{-5}$  и  $2.21 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, соответственно.

В работе [11] Naaberg G.M. с соавторами изучили электроосаждение кремния в расплаве LiF-KF<sub>(эвт.)</sub>-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (5-20 мол. %) при 823–1073 К. Эксперименты проводили в закрытой металлической ячейке в атмосфере аргона. Электродом сравнения служила Pt проволока. На вольтамперометрических кривых наблюдали пик электровосстановления Si при –1.0 В. Авторы показали, что Ag и W не взаимодействуют с кремниевым осадком. Авторы сделали вывод о двухстадийном диффузионно-контролируемом характере процесса электровосстановления Si. На серебре в ходе гальваностатического электролиза из расплава с 5 мол. % K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> получили высокочистые осадки Si с хорошей адгезией (выход по току до 95 %).

В работе [12] J. De Lerpinau с соавторами методом циклической вольтамперометрии исследовали механизм электровосстановления кремния из расплава LiF-KF и LiF-KF-NaF с добавлением  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, а также получили осадки кремния на вольфраме и серебре. Анализируя полученные вольтамперограммы, авторы пришли к выводу, что электроосаждение кремния из исследуемых расплавов протекает в две стадии по реакциям (1.1) и (1.2), при этом вторая реакция осложнена параллельной реакцией диспропорционирования  $2Si^{2+} \rightarrow Si^0 + Si^{4+}$ . Авторы утверждают, что реакция (1.1) является обратимой, а (1.2) – квазиобратимой.

В работе [13] Yasuda K. с соавторами исследовали электроосаждение кремния на Ag из расплава KF-KCl (45:55 (мол. %)) – (0.5-5 мол. %) K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

при 923 К. Эксперименты проводили в закрытой металлической ячейке в атмосфере аргона. Электродом сравнения служила платина. В качестве вспомогательного электрода использовали стеклоуглерод. Авторы пришли к выводу, что разряд ионов кремния протекает в одну стадию по уравнению (1.3) в условиях смешанного контроля. Коэффициент диффузии кремнийсодержащих ионов оценили из данных хроноамперометрии по уравнению Коттрелла

$$I = zecS (D / \pi t)^{1/2}, \quad (1.7)$$

где  $e$  – заряд электрона, Кл. Найденное значение коэффициента диффузии кремнийсодержащих ионов составило  $3.2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Для подтверждения того, что наблюдаемые на ЦВА окислительно-восстановительные пики соответствуют осаждению и растворению Si, авторы провели гальваностатический электролиз в расплаве KF-KCl - (2 мол. %) K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и получили компактные, гладкие кремниевые пленки.

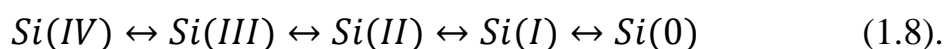
В работе [14] Cai Z. с соавторами исследовали электровосстановление кремния в расплаве NaCl-KCl-NaF(1:1:2)-SiO<sub>2</sub> ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) на молибденовой электроде в атмосфере аргона при 1073 К. Электродом сравнения служил платиновый электрод, вспомогательным – графитовый стержень. Для изучения механизма электровосстановления кремния использовали методы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Авторы определили, что электроосаждение Si происходит в одну стадию и лимитируется разрядом. Коэффициент диффузии ионов кремния в расплаве, рассчитанный по уравнению (1.6) составил  $1.32 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, что на два порядка превышает значения, полученные другими авторами. Были получены осадки, состоящие из MoSi<sub>2</sub> и Si.

В работе [15] Делимарский Ю.К. с соавторами показали, что в расплаве NaCl-KCl-NaF-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при 973 К платина не является индифферентной подложкой. При электролизе получили осадки, содержащие Pt<sub>2</sub>Si.

В работе [16] Cai Z. с соавторами методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии изучили электрохимическое

восстановление кремния на электротехнической стали в расплаве  $\text{LiF-NaF-KF}_{(\text{эвт.})}-\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (6 мол. %) при 1023 К. Эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона. Вспомогательным электродом служил графитовый стержень, электродом сравнения – платиновая проволока. Авторы сделали вывод о диффузионном контроле катодного процесса, выявили наличие взаимодействия кремния с подложкой. Результаты электролиза показали, что при потенциале  $-0,64$  В образуется пленка  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . По уравнению Санда рассчитали коэффициент диффузии кремнийсодержащих ионов, который составил  $5.42 \cdot 10^{-7}$   $\text{см}^2/\text{с}$ , что на 2 порядка меньше обычных значений коэффициента диффузии.

В работе [17] Бойко О.И. и др. методами хронопотенциометрии и циклической вольтамперометрии изучили механизм процесса электровосстановления кремния в расплаве  $(\text{KF-KCl})_{\text{эвт}} - 0.4$  мол. %  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  на серебре при 933 К. Авторы сделали вывод, что процесс электровосстановления кремния протекает по схеме



В работе [18] Li J. с соавторами методами линейной и квадратно-волновой вольтамперометрии исследовали электрохимическое поведение кремния в расплавленном  $\text{CaCl}_2(73.9 \text{ мас. \%})-\text{CaF}_2(18.5 \text{ мас. \%})-\text{CaO}(3.68 \text{ мас. \%})-\text{SiO}_2(4 \text{ мас. \%})$  при 1023 К. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали молибденовую и вольфрамовую проволоки, в качестве электрода сравнения – платиновую проволоку. Авторы установили, что восстановление  $\text{Si(IV)}$  происходит в одну стадию по реакции (1.3) и контролируется массопереносом. Коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению (1.4), составил  $1.11 \cdot 10^{-4}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . Осадок, полученный на молибденовой подложке в ходе потенциостатического электролиза, состоял из кремния и  $\text{MoSi}_2$ .

В работе [19] Кушхов Х.Б. с соавторами методом вольтамперометрии изучили поведение  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в расплаве  $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$  в атмосфере воздуха и аргона на стеклоуглеродной и платиновой подложках в интервале

температур 1123–1173 К. В качестве электрода сравнения использовали Pt проволоку, вспомогательным электродом служил стеклоуглеродный контейнер для электролита. Авторы отметили, что платиновая подложка взаимодействует с кремнием в исследованном интервале температур. Было установлено, что растворимость  $\text{SiO}_2$  в расплаве  $\text{NaCl}(50 \text{ мас. \%})\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  (50 мас. %) при 1173 К составляет 1 мас. %. На циклических вольтамперограммах (ЦВА) регистрировали пик электровосстановления кремния в интервалах потенциалов от  $-1.5$  до  $-1.9$  В в расплаве  $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$  и от  $-1.6$  до  $-1.9$  В в расплаве  $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_2\text{SiF}_6$ . Катодный пик имел тенденцию к раздвоению, на обратном ходе ЦВА были зафиксированы 2 пика электрохимического окисления, что позволило авторам сделать вывод об электрохимическом восстановлении кремния в 2 стадии по реакциям (1.1) и (1.2), как в расплаве с  $\text{SiO}_2$ , так и в расплаве с  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . В подтверждение были представлены результаты гальваностатического электролиза в интервале плотностей тока  $0.01\text{--}0.08$  А/см<sup>2</sup>.

В работе [20] Делимарский Ю.К. с соавторами изучили электроосаждение кремния на молибдене при температурах 923–1023 К из расплавов  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NaCl-K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{SiF}_6$ . В качестве электрода сравнения использовали свинцовый электрод. Было показано, что электровосстановление Si на Mo протекает в одну стадию в условиях замедленного разряда. Было рассчитано значение коэффициента переноса заряда, при 1023 К оно варьировалось от 0.266 до 0.298 при содержаниях  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в интервале от 0.65 до 1.07 мол. %.

Следует отметить, что в схожих по химическому составу расплавах  $\text{NaF-KF-Na}_2\text{SiF}_6$  [9],  $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{SiF}_6$  [10],  $\text{LiF-KF-K}_2\text{SiF}_6$  [11],  $\text{LiF-NaF-KF-K}_2\text{SiF}_6$  [12],  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  [13, 17],  $\text{LiF-NaF-KF-Na}_2\text{SiF}_6$  [16] и  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  [20] наблюдалась разная форма циклических вольтамперограмм (ЦВА), позволяющая по-разному трактовать не только стадийность реакции электровосстановления кремния, но и лимитирующую стадию процесса.



Среди причин этих отличий, в первую очередь, стоит назвать неудачный выбор электрода сравнения в ряде работ и пренебрежение влиянием взаимодействия кремния с подложкой. Например, в работах [11, 13, 14, 16, 18, 19] для проведения электрохимических измерений в галогенидных расплавах, содержащих ионы кремния, в том числе в  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ , в качестве электрода сравнения использовали платину. Этот электрод при определенных условиях имеет кислородную термодинамическую функцию, вследствие чего его потенциал определяется активностью кислородных соединений в расплаве и парциальным давлением кислорода в газовой атмосфере [21]. В условиях инертной атмосферы платиновый электрод имеет нестабильный потенциал, что сказывается на результатах. В работах [14, 16, 18, 20] электрохимическое восстановление кремния изучали на электродах, материал которых взаимодействует с кремнием при выбранной температуре. Еще одной из возможных причин расхождений выводов работ [11-13, 16-17], по-видимому, является использование  $\text{KF}$  в качестве компонента электролита, который требует тщательной подготовки расплава перед началом эксперимента.

Таким образом, имеющиеся литературные данные не позволяют прогнозировать параметры процесса электровосстановления  $\text{Si}$  и оптимальные условия электрохимического синтеза материалов на его основе. Остается необходимость изучения механизма и кинетики электроосаждения кремния на индифферентных подложках в расплавах различного анионного состава, в том числе исследования влияния кислородсодержащих ионов на закономерности катодного процесса.

## 1.2 Методика эксперимента по изучению механизма и кинетики электрокристаллизации кремния

### 1.2.1 Электролиты

На основании анализа литературных источников в качестве фонового электролита для проведения исследований предпочтение было отдано расплаву KF-KCl (рисунок 1.1) [22], т.к. он термически стабилен, менее агрессивен, чем чисто фторидный, позволяет вести электролиз при относительно невысоких температурах (993–1023К) и получать разные типы осадков и покрытий.

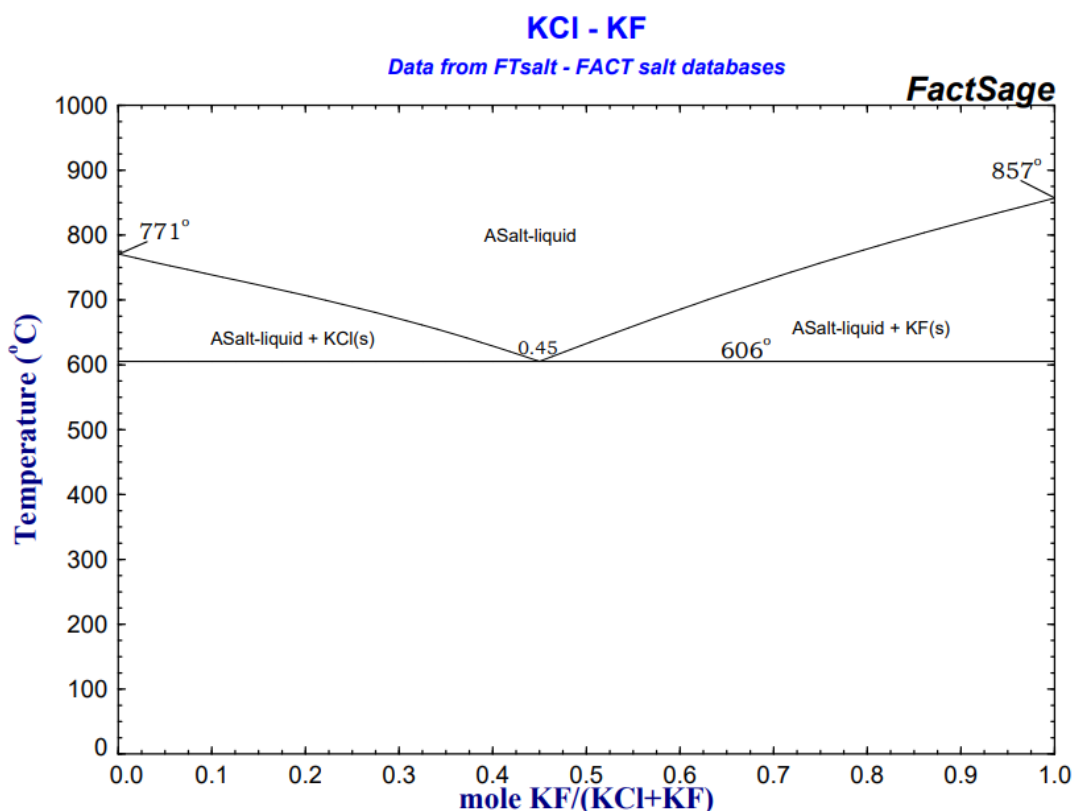


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма расплава KCl-KF.

В качестве кремнийсодержащих компонентов применяли  $K_2SiF_6$  и  $SiO_2$ . Для изучения механизма влияния кислородсодержащих ионов на кинетику катодного процесса использовали расплав  $KF-KCl-K_2SiF_6-KOH$ .

Электролиты для исследований готовили из индивидуальных солей  $KF \cdot HF$  марки "ХЧ",  $KCl$  марки "ОСЧ",  $K_2SiF_6$  марки "ЧДА",  $SiO_2$  и  $KOH$  марки "ЧДА".

Подготовка фонового электролита проводилась в следующей последовательности. Реактив  $KF \cdot HF$  помещали в стеклоуглеродный стакан, нагревали до 573 К, выдерживали в течение 2 ч до удаления  $HF$ , затем оставшийся  $KF$  плавил при 1173 К и сливали в графитовую изложницу.

Смесь  $KF$  и  $KCl$  помещали в стеклоуглеродный стакан, нагревали на воздухе и выдерживали 1 ч при 373 К, 1 ч при 573 К для удаления следов  $HF$  и предварительного удаления  $H_2O$ , затем расплавляли при 1023 К. Полученный расплав сливали в графитовую изложницу, замораживали и помещали в эксикатор.

Гексафторсиликат калия очищали от кислородсодержащих примесей фторированием. Для этого  $K_2SiF_6$  смешивали с фторидом аммония и выдерживали при 673 К до полного разложения фторирующего агента. Отсутствие  $HF$  в отходящих парах при подготовке электролитов определяли при помощи смоченной водой индикаторной бумаги.

Диоксид кремния и гидроксид калия предварительной обработке не подвергали.

При приготовлении электролита заданного состава подготовленную смесь  $KF-KCl$  в мольном соотношении 2:1 плавил при 1023 К в атмосфере аргона и выдерживали в течение 2 ч. Затем добавляли  $K_2SiF_6$  и  $SiO_2$  или  $KOH$  в требуемом количестве. Навески предварительно взвешивали на аналитических весах ВЛ 210. Далее расплав замораживали и хранили в эксикаторе.

Составы электролитов, использованных для электрохимических измерений, даны в таблице 1.1.

Образцы электролита анализировали (до и после опыта) на содержание кремния и примесей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США). Было установлено что за время эксперимента содержание кремния в расплаве уменьшалось на 2%.

Таблица 1.1 – Составы расплавов для изучения электрохимического восстановления кремния

	Компоненты расплава, мол. %					
	KF	KCl	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	SiO <sub>2</sub>	KOH	KI
Расплав 1 (гл. 1, 2)	66,51	33,26	0,23	-	-	
Расплав 2 (гл. 1)	66,41	33,20	0,39	-	-	
Расплав 3 (гл. 1)	66,24	33,12	0,64	-	-	
Расплав 4 (гл. 1)	66,36	33,18	0,23	0,23	-	
Расплав 5 (гл. 1)	65,85	32,92	0,23	1,00	-	
Расплав 6 (гл. 1)	65,00	32,50	0,23	-	2,27	
Расплав 7 (гл. 1, 2)	65,18	32,59	0,23	-	-	2,00
Расплав 8 (гл. 1, 2)	63,85	31,92	0,23	-	-	4,00

### 1.2.2 Схема экспериментальной ячейки

Для проведения экспериментов использовали закрытую трехэлектродную ячейку из нержавеющей стали, схема которой приведена на рисунке 1.2. Реторта 1 была снабжена водоохлаждаемым контуром 4 и газоходными каналами 10. В крышке ячейки имелись шлюзовое устройство 8 и снабженные резиновыми уплотнениями 5 отверстия для вольфрамовых токоподводов.

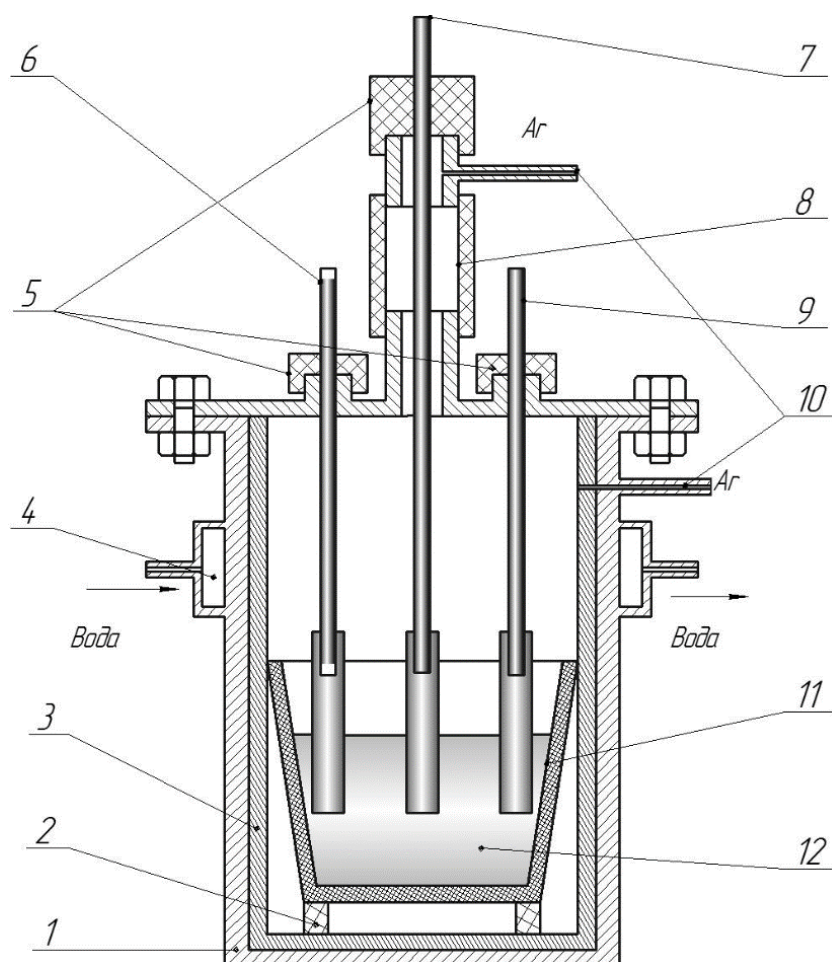


Рисунок 1.2 – Схема экспериментальной ячейки для электрохимических измерений: 1 – реторта из нержавеющей стали марки ХН65ВМТЮ; 2 – графитовая подставка; 3 – никелевый стакан; 4 – рубашка охлаждения; 5 – резиновые уплотнения; 6 – электрод сравнения; 7 – рабочий электрод; 8 – шлюз; 9 – вспомогательный электрод; 10 – газоходные каналы; 11 – стеклоуглеродный тигель; 12 – расплав.

Шлюзовое устройство было предусмотрено для сохранения инертной атмосферы над расплавом при смене электрода. Контейнером для расплава 12 служил стеклоуглеродный тигель 11. Тигель с электролитом располагали на графитовой подставке 2 внутри никелевого стакана 3, который использовали для предотвращения взаимодействия продуктов возгонки расплава со стенками реторты ( $\text{SiF}_4$  и  $\text{HF}$ ). Для контроля температуры расплава использовали хромель-алюмелевую термопару в печи, предварительно откалиброванную по Pt/Pt-Rh термопаре, опущенной в

расплав в кварцевом чехле. Интервал колебаний температуры составлял  $\pm 1$  град. В качестве электрода сравнения 6 и вспомогательного электрода 9 использовали монокристаллический кремний n-типа ( $40 \times 6 \times 3$  мм,  $\rho = 0.5$  Ом·см). Выбор электрода сравнения был обусловлен наличием в расплаве кремнийсодержащих ионов. По сравнению с серебряным или платиновым квазиэлектродами сравнения, не имеющими определенной термодинамической функции, потенциал кремниевого электрода определяется равновесием Si(0)/Si(IV). Электрод сравнения погружали в электролит без диафрагмы. Стабильность потенциала электрода сравнения оценивали по положению анодного пика выделения фреонов. Стабильность потенциала кремниевого электрода сравнения удовлетворяла задачам исследований, так как требовалось знание величины перенапряжения кремниевого электрода. Стеклоуглеродные (СУ2000,  $25 \times 6 \times 1$  мм) или серебряные ( $30 \times 6 \times 1$  мм) пластинки использовали в качестве рабочего электрода 7 при проведении электрохимических измерений, т.к. эти подложки можно считать индифферентными. Глубина погружения рабочего электрода в расплав составляла 10 мм.

### 1.2.3 Порядок проведения эксперимента

Перед началом каждого эксперимента проводили ряд предварительных процедур. Стеклоуглеродный тигель с подготовленным электролитом (составы 1–3 в таблице 1) помещали в экспериментальную ячейку, ее герметизировали и выдерживали под вакуумом при 373 К в течение 1 ч и при 573 К (для удаления остатков HF) в течение 2 ч. После этого ячейку заполняли аргоном, очищенным от примеси кислорода с помощью нагретой до 1073 К циркониевой стружки. В ходе эксперимента в ячейке поддерживали избыточное давление аргона на уровне 0,05 бар. Расплав

выдерживали при 1023 К в течение часа, затем проводили очистной электролиз с анодом из графита при потенциале +1.3 В относительно кремниевого электрода сравнения. Потенциал +1,3 В на 0,05-0,10 В положительнее потенциала анодного пика 2, приведенного на рисунке 1.3, соответствующего электрохимическому процессу  $O^{2-}-2e=1/2O_2+C=CO/CO_2$ , что позволяло удалять кислородсодержащие примеси из расплава.

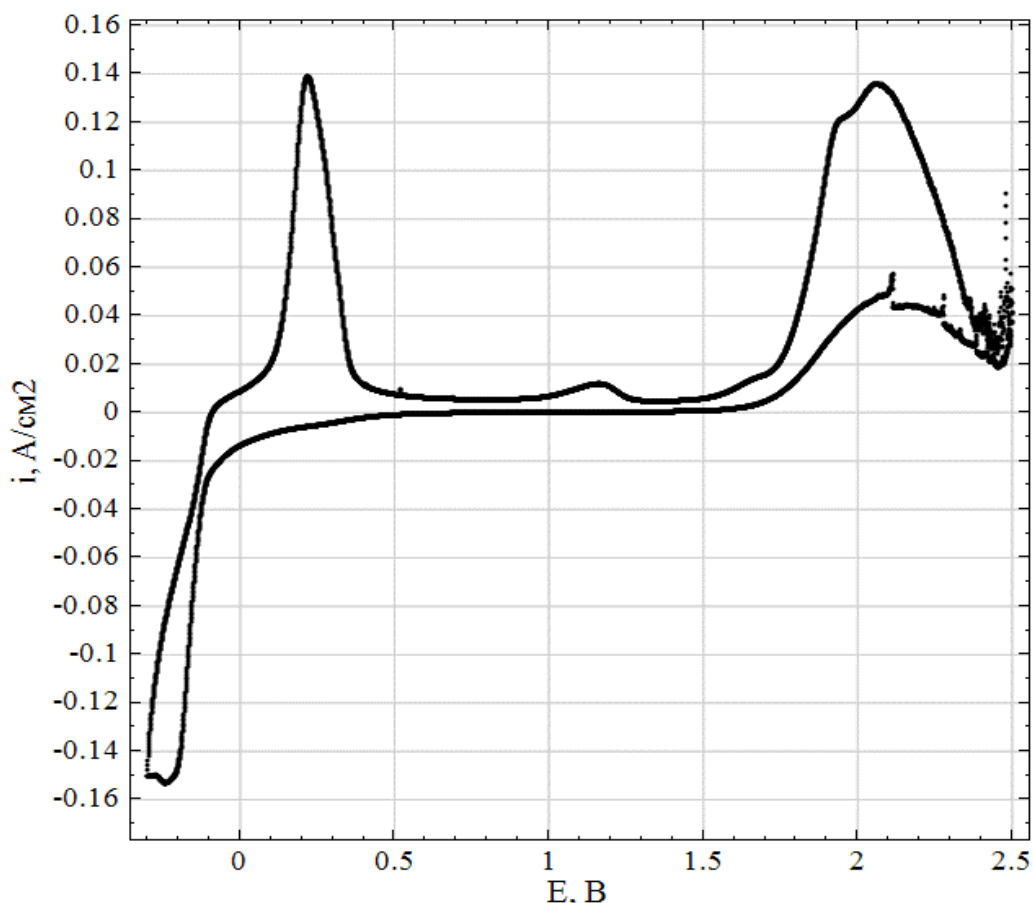


Рисунок 1.3 – Вольтамперограмма, полученная на графитовом электроде до проработки электролита

Электролиз прекращали при достижении плотности анодного тока 1  $mA/cm^2$  (время проработки составляло от 2 до 4 ч). Далее проводили гальваностатический электролиз при катодной плотности тока 20  $mA/cm^2$  в течение 1 ч. Критерием эффективности предварительной проработки электролита считали отсутствие анодного пика в области потенциала +1.2 В.

После этого графитовый электрод заменяли на рабочий стеклоуглеродный. Для проверки отсутствия замыкания электродов регистрировали циклическую вольтамперограмму (ЦВА) с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB 302N с программным обеспечением Nova 1.5 без IR-компенсации. Далее определяли сопротивление электролита методом импеданса и компенсировали его с помощью Nova 1.5.

Регистрацию циклических вольтамперограмм проводили в интервале скоростей развертки от 0.01 до 1.5 В/с. Для получения нуклеационной петли потенциал реверса последовательно сдвигали в анодном направлении. Промежуток между снятием ЦВА кривых составлял 10 мин для релаксации изменений в расплаве.

Далее регистрировали серию хроноамперограмм (потенциостатических транзиентов тока) в широком интервале перенапряжений. Перед регистрацией каждой кривой рабочий электрод поляризовали в потенциостатическом режиме при потенциале 1.2 В в течение 2 с для растворения осажденного кремния. Если эксперимент проводили в расплавах состава 1–3, то после электрохимических измерений получали осадки кремния при выбранных условиях (перенапряжении и времени) для последующего микроскопического анализа.

В экспериментах по изучению влияния кислородсодержащих примесей на закономерности катодного процесса после регистрации циклических вольтамперограмм в расплаве 1 в него добавляли требуемое количество  $\text{SiO}_2$  или КОН. Затем снимали ЦВА кривые при скорости развертки 0.1 В/с и разном времени выдержки, через 3 часа после введения добавки регистрировали серию кривых с различными скоростями развертки.

При исследовании влияния иодида калия на механизм и кинетику электрокристаллизации кремния после регистрации ЦВА кривых и хроноамперограмм в расплаве 1 в него добавляли необходимое количество KI, выдерживали расплав в течение 1 ч и повторяли указанные электрохимические измерения.



## 1.2.4 Влияние трехфазной границы на вольтамперометрические зависимости

Так как изучение катодных процессов вели на полупогруженных электродах, на полученные результаты оказывала влияние трехфазная граница расплав/электрод/газ. Оценку влияния мениска на трехфазной границе на вольтамперометрические кривые осуществляли путем регистрации вольтамперометрических кривых при разных погружениях рабочего электрода и последующей оценки вклада мениска на трехфазной границе путем расчета по формулам:

$$\frac{I_{p1}}{S_1 + \Delta S} = \frac{I_{p2}}{S_2 + \Delta S} = \frac{I_{p3}}{S_3 + \Delta S} \quad (1.9)$$

$$\Delta S = \frac{I_{p2} \cdot S_1 - I_{p1} \cdot S_2}{I_{p1} - I_{p2}} = \frac{I_{p3} \cdot S_1 - I_{p1} \cdot S_3}{I_{p1} - I_{p3}} = \frac{I_{p2} \cdot S_3 - I_{p3} \cdot S_2}{I_{p3} - I_{p2}}. \quad (1.10)$$

где  $I_{p1}$ ,  $I_{p2}$ ,  $I_{p3}$  – величина пика катодного тока при погружениях электрода 0.5, 1.0 и 1.5 см,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  – расчетная площадь электрода при погружениях электрода 0.5, 1.0 и 1.5 см,  $\Delta S$  – изменение площади за счет вклада мениска на трехфазной границе электрод/электролит/газовая фаза. При расчетах плотности тока использовали значение площади электрода, скорректированное на  $\Delta S$ .

## 1.3 Исследование механизма и кинетики электровосстановления кремния

### 1.3.1 Вольтамперометрические зависимости в расплаве KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

Типичные вольтамперометрические кривые, полученные на стеклоуглероде и серебре при разных скоростях развертки в расплаве KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, представлены на рисунке 1.4 [23].

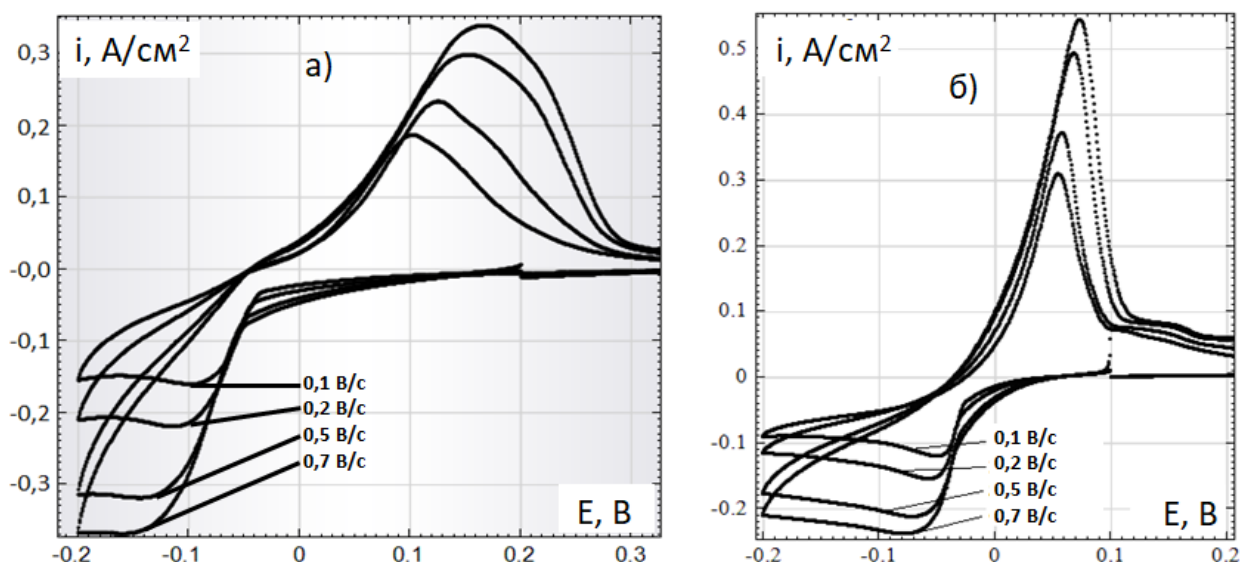


Рисунок 1.4 – Циклические вольтамперограммы в расплаве KF-KCl (2:1)- $K_2SiF_6$  на а) стеклоуглероде; б) серебряное при скорости развертки потенциала 0.1 В/с и концентрации  $K_2SiF_6$  - 0.23 мол. %.

На всех  $i$ - $E$  зависимостях наблюдался только один катодный пик, связанный с разрядом ионов кремния, и соответствующий анодный пик окисления кремния. Такой вид кривых характерен для одностадийного разряда Si(IV).

Увеличение температуры (рисунок 1.5) приводит, как и следовало ожидать, к росту пика плотности катодного тока  $i_p$  вследствие ускорения массопереноса.

Увеличение концентрации кремния в расплаве (рисунок 1.6) вызывает пропорциональный рост величины пика катодной плотности тока  $i_p$ . Это подтверждает вывод о том, что катодный и анодный пики относятся к электрохимическим восстановлению и окислению соответственно.

ЦВА кривые, зарегистрированные при разных скоростях развертки ( $v$ ), приведены на рисунке 1.7.

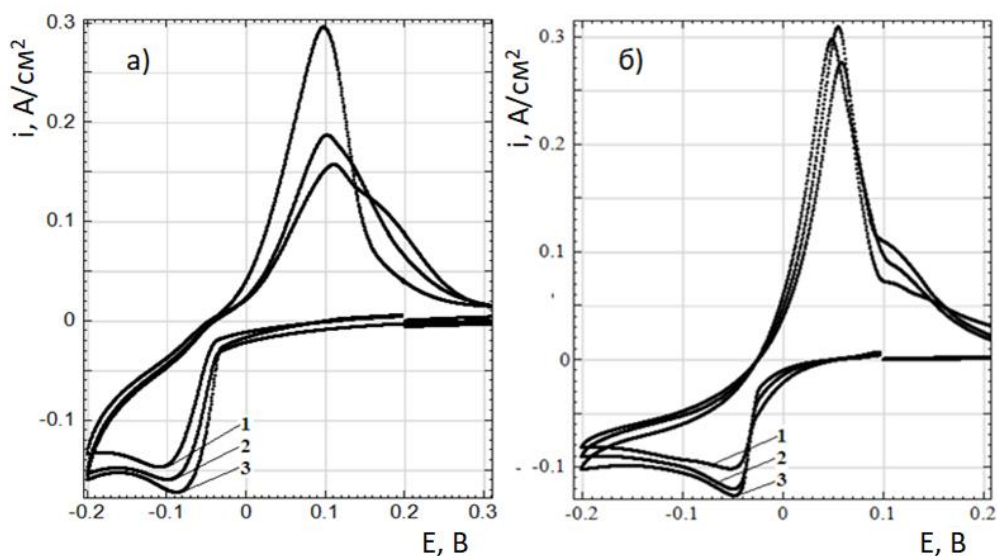


Рисунок 1.5 – Вольтамперометрические зависимости, полученные на стеклоуглероде (а) и серебре (б) в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температурах: 1 – 998 К, 2 – 1023 К, 3 – 1048 К.

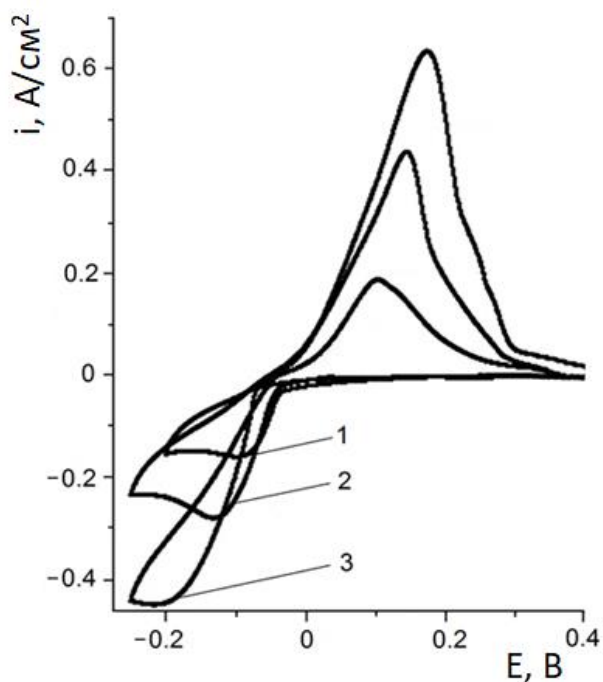


Рисунок – 1.6 - Вольтамперометрические зависимости, полученные на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ : 1 – 0,23 мол. %  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , 2 – 0,39 мол. %  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , 3 – 0,64 мол. %  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ .

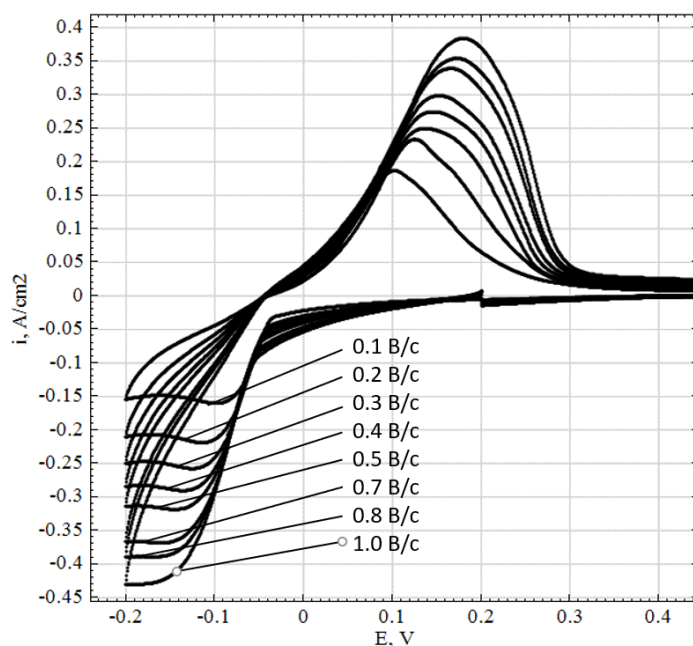


Рисунок 1.7 – Циклические вольтамперограммы, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве  $\text{KF} - \text{KCl}$  (2:1 мол.) –  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0.23 мол. %) при 1023 К

Зависимость  $i_p$  от  $v^{1/2}$ , полученная в широком интервале скоростей развертки (от 0.01 до 1 В/с), не является линейной (рисунок 1.8). С одной стороны, подобная картина может наблюдаться в системах с достаточно низкой стандартной константой скорости электродного процесса [24]. Тогда при низкой концентрации осаждаемых ионов и относительно малых скоростях развертки катодный процесс может контролироваться диффузией (область I). Область II соответствует протеканию квазиобратимой электрохимической реакции. Область высоких скоростей развертки III соответствует области протекания необратимой электрохимической реакции.

В работах [25, 26] производилась регистрация циклической вольтамперограммы с параллельным контролем профиля осадка на поверхности электрода методом атомно-силовой микроскопии. Было показано, что в области катодного пика на поверхности имеются только отдельные зародыши новой фазы, после реверса потенциала отмечено появление новых зародышей (в катодной области), после анодного пика наблюдается почти полное растворение новой фазы.

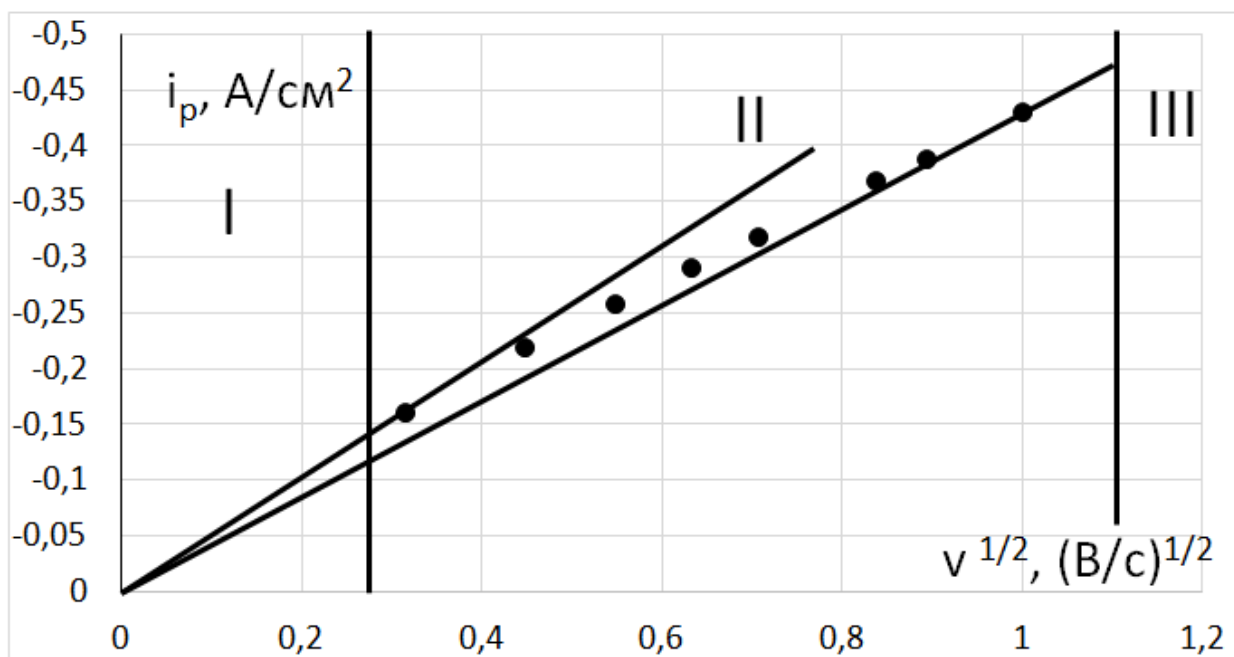


Рисунок 1.8 – Зависимость пика катодной плотности тока от корня квадратного скорости развертки. Расплав KF(66,2 мол. %)-KCl (33,1 мол. %) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.64 мол. %), температура 1023 К

Уравнения Берзинса–Делахей (1.4) и Мамантова [27], которые часто применяют в случае электрокристаллизации для расчета коэффициента диффузии осаждаемых ионов и количества электронов, выведены в предположении, что на электроде в начальный момент времени уже существует слой новой фазы [24, 27]. Как видно [25, 26], это условие не выполняется на практике, поэтому уравнения Берзинса–Делахей (1.4) и Мамантова не применимы. Математический аппарат для расчета коэффициента диффузии разряжающихся ионов по зависимости  $i_p$  от  $v^{1/2}$  для области квазиобратимой электрохимической реакции разработан слабо. В области высоких скоростей развертки применение уравнения Мацуды-Аябэ (1.6) ограничено совместным катодным восстановлением кремния и калия, что подтверждено экспериментально. Учитывая вышесказанное, количественно вольтамперометрические зависимости не анализировали.

Исследования расплава KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> методом спектроскопии комбинационного рассеяния *in situ* [8] показали устойчивость кремния в

состоянии  $\text{Si}^{4+}$ . Следовательно, катодный процесс в данном случае можно представить в виде схемы:



Влияние мениска на трехфазной границе полупогруженного электрода было оценено по формулам 1.9 и 1.10. На рисунке 1.9 приведены зависимости пика катодной плотности тока от глубины погружения электрода при скоростях развертки для стеклоуглеродного и серебряного электродов при температуре 998 К.

По формуле 1.10 был оценен вклад мениска на трехфазной границе электрода в величину площади электрода, взаимодействующей с расплавом. Средняя величина вклада составила 12,9% для стеклоуглеродного и -11,9% для серебряного электродов. С учетом этих значений был сделан вывод, что смена стеклоуглеродного электрода на серебряный не приводит к изменению величины пика катодной плотности тока электрохимического восстановления кремния.

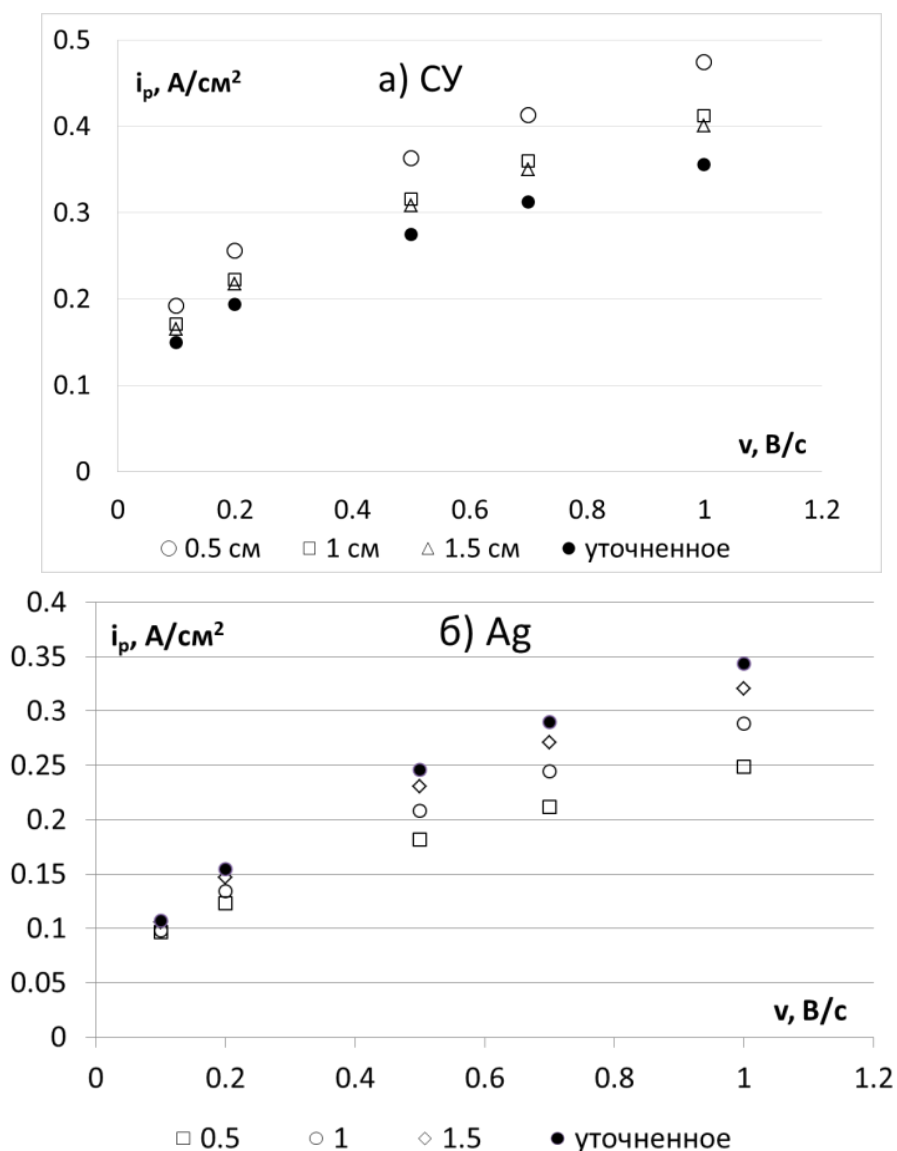


Рисунок 1.9 – Влияние глубины погружения на расчетные значения величины пика катодной плотности тока кремния при температуре 1023 К в расплаве: а) на стеклоуглероде, б) на серебре

### 1.3.2 Механизм и кинетика электровосстановления кремния в расплавах $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ и $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-KOH}$

Циклические вольтамперограммы, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ , представлены на рисунке 1.10 [23].

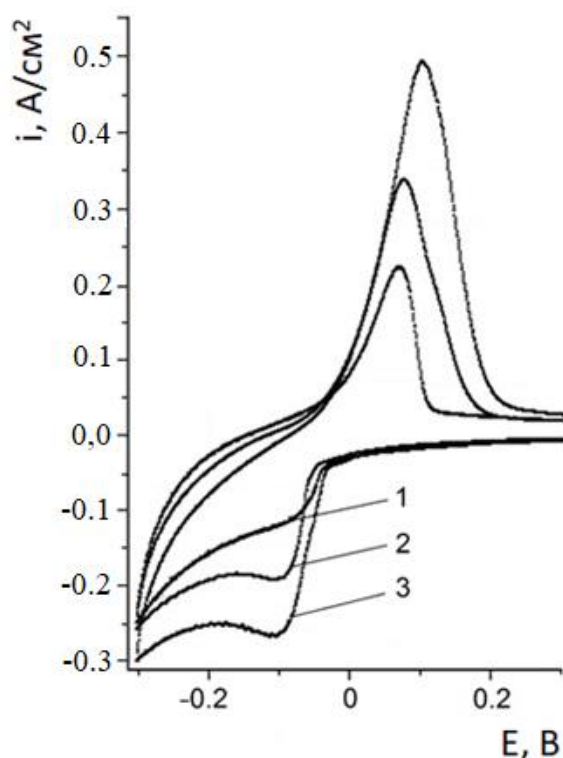


Рисунок 1.10 – Циклические вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF}$  (66,5 мол. %) -  $\text{KCl}$  (33,3 мол. %) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0.23 мол. %) -  $\text{SiO}_2$  при 1023 К. Концентрация  $\text{SiO}_2$  (мол. %): 0 (1); 0.23 (2); 1.0 (3). Скорость развертки 0.1 В/с

Двукратное увеличение концентрации кремния в расплаве (добавление 0.23 мол. % оксида кремния) приводило к возрастанию пика катодной плотности тока ( $i_p$ ) в 1.7 раз (кривая 2 на рисунке 1.10). Увеличение концентрации кремния более, чем в 5 раз (введение 1 мол. % оксида кремния) вызывало рост  $i_p$  в 2.4 раза (кривая 3 на рисунке 1.10). Общий вид ЦВА кривой при изменении концентрации кремния в расплаве остается прежним.

В работе [8] было показано, что взаимодействие диоксида кремния с фторидно-хлоридным расплавом протекает с образованием оксидно-фторидных и силикатных комплексов кремния (например,  $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ ,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ). Кроме того, в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с большим содержанием  $\text{SiO}_2$  процесс растворения замедлен, заметное количество оксидно-фторидных и фторидных комплексов кремния появляется только после выдержки расплава в течение 100 мин [8].



Исходя из вышесказанного, можно предположить, что при добавлении оксида кремния в расплав происходит многостадийное взаимодействие с фторидом калия с образованием оксидно-фторидных комплексов разного состава [8]. Конечным итогом этих реакций является образование из оксидно-фторидных ионов соединения  $K_4SiO_4$ .

Экспериментальные результаты (рисунок 1.11) свидетельствуют о том, что увеличение времени выдержки приводит к постепенному росту пика катодной плотности тока  $i_p$ , что может быть объяснено меньшей скоростью образования  $K_4SiO_4$  по сравнению со скоростями образования оксидно-фторидных комплексов.

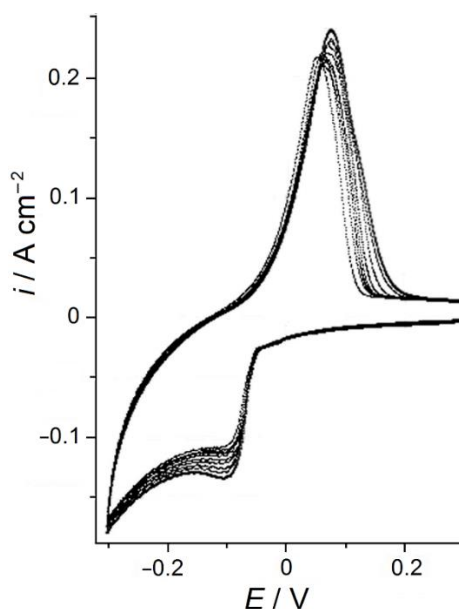


Рисунок 1.11 – Вольтампероматрические зависимости на стеклоуглероде в расплаве KF-KCl(2:1 мол.) -  $K_2SiF_6$  (0.23 мол. %) при 1023 К, скорости развертки потенциала 0,1 В/с после добавления в него 0.23 мол. %  $SiO_2$ , время выдержки расплава (мин): 60, 80, 100, 120, 150, 180.

Зависимость пика катодной плотности тока от времени выдержки  $t$  (времени после введения добавки диоксида кремния) приведена на рисунке 1.12а. Как видно, при  $t \leq 1$  ч эта зависимость не линейна.

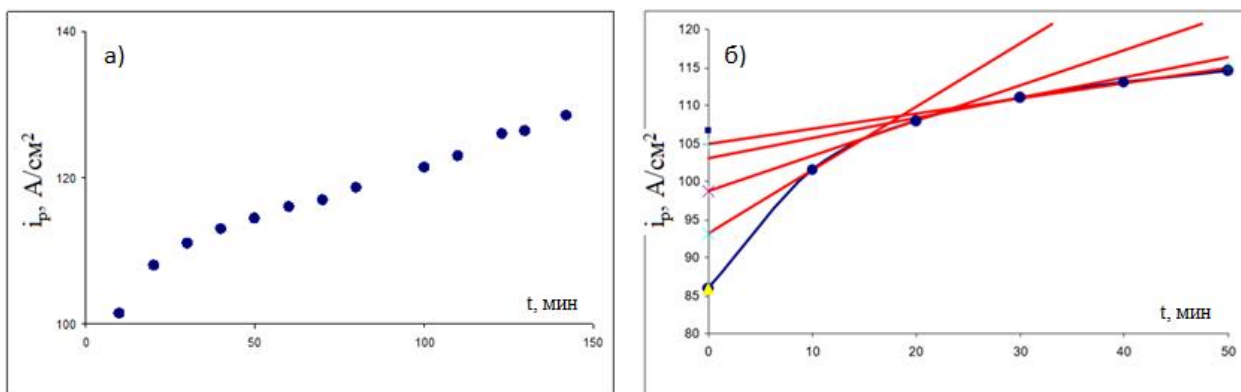


Рисунок 1.12 – Зависимость пика катодной плотности тока от времени взаимодействия  $\text{SiO}_2$  с расплавом  $\text{KF-KCl}$  (2:1 мол.) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0.23 мол. %) при 1023 К: а) зависимость пика катодной плотности тока от времени выдержки; б) иллюстрация построения касательной к временной зависимости пика катодной плотности тока.

Экспериментально было установлено, что при  $t > 5$ ч величина пика катодной плотности тока перестает увеличиваться и устанавливается равновесие между оксидными и оксидно-фторидными комплексами. Скорость гетерогенной реакции образования электроактивных ионов кремния  $\partial n_s / \partial t$  при растворении порошкообразного диоксида кремния в расплаве ( $t \leq 1$  ч) была оценена по тангенсам угла наклона касательных ( $\partial i_p / \partial t$ ) (рисунок 1.12б) по уравнению:

$$\partial n_s / \partial t = \partial i_p / \partial t \cdot (\partial C(\text{Si}) / \partial i_p)_0 \cdot \frac{1}{\rho \cdot \omega_{\text{SiO}_2} \cdot S_{\text{уд}}}, \quad (1.12)$$

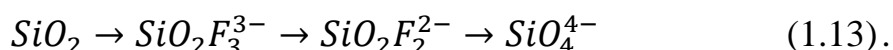
где  $\partial n_s / \partial t$  – скорость гетерогенной реакции растворения  $\text{SiO}_2$  в расплаве, моль/( $\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ );  $\partial i_p / \partial t$  – скорость изменения пика катодной плотности тока,  $\text{mA}/(\text{cm}^2 \cdot \text{c})$ ;  $\rho = 1,83 \text{ г}/\text{cm}^3$  – плотность расплава  $\text{KF-KCl}$  (2:1)- $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0.23 мол. %);  $\omega_{\text{SiO}_2} = 0,0213$  – массовая доля  $\text{SiO}_2$  в расплаве;  $S_{\text{уд}}$  – удельная площадь поверхности порошка  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{cm}^2/\text{г}$ ;  $(\partial C(\text{Si}) / \partial i_p)_0$  – концентрации кремнийсодержащих ионов в расплаве  $\text{KF-KCl}$ (2:1 мол.)- $\text{K}_2\text{SiF}_6$ (0.23 мол. %) к величине пика катодной плотности тока при скорости развертки 0,1 В/с, моль/( $\text{cm} \cdot \text{mA}$ ).

Результаты расчета, приведенные в табл. 2, показывают, что скорость вышеупомянутой гетерогенной реакции снижается с увеличением времени выдержки из-за установления равновесия между силикатными и оксидно-фторидными комплексами.

Таблица 1.2 – Оценка скорости гетерогенной реакции образования электроактивных ионов кремния ( $\partial n_s / \partial t$ ) при растворении 2,27 мол. % порошкообразного  $\text{SiO}_2$  в расплаве  $\text{KF-KCl}$  (2:1) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0.23 мол. %) при 1023 К

$t$ , мин	$i_p$ , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\partial i_p / \partial t$ , $\text{mA}/(\text{cm}^2\cdot\text{мин})$	$\partial n_s / \partial t \cdot 10^{10}$ , $\text{моль}/(\text{cm}^2\cdot\text{мин})$
0	86.0	-	-
10	101.5	0.83	3.01
20	108.0	0.46	1.67
30	111.0	0.27	0.96
40	113.0	0.20	0.72
50	114.5	0.187	0.68
60	116.0	0.157	0.57

Процесс растворения оксида кремния можно представить в виде схемы:



Очевидно, что при электроосаждении кремния из расплава  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  на вид ЦВА кривой оказывает влияние, как увеличение концентрации кремния, так и введение в электролит кислородсодержащих ионов. Для оценки влияния только кислородсодержащих соединений было проведено исследование катодного процесса в расплаве  $\text{KF-KCl}(2:1 \text{ мол.})\text{-K}_2\text{SiF}_6$  (0.23 мол. %), содержащем КОН. Как видно из рисунка 1.13, добавка 2.27 мол. % КОН не оказывала существенного влияния на форму катодной части циклической вольтамперограммы.

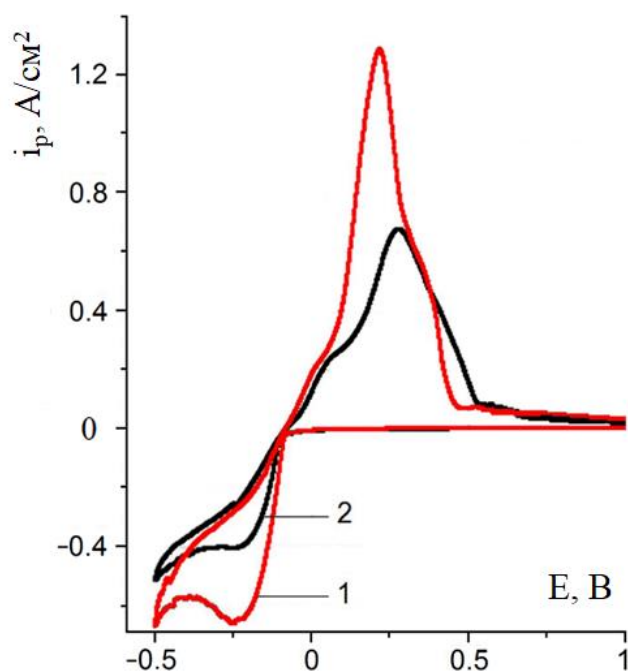
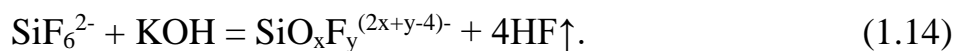


Рисунок 1.13 – Циклические вольтамперограммы, полученные при скорости развертки 0.5 В/с на стеклоуглероде в расплаве KF-KCl (2:1 мол.)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(0.23 мол. %), не содержащем (кривая 1) и содержащем 2.27 мол. % KOH (кривая 2) при 1023 К через 30 минут после добавления.

При этом пик катодной плотности тока в расплаве с гидроксидом калия через 45 минут после добавления меньше, чем пик катодной плотности тока в расплаве KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> не содержащем гидроксид калия. По всей видимости, это связано с появлением в расплаве оксидно-фторидных соединений кремния по схеме



По мере увеличения времени выдержки величина пика катодной плотности тока увеличивается, что видно на рисунке 1.14. Можно предположить, что на первом этапе взаимодействия гидроксида калия с гексафторсиликатом калия образуются ионы  $\text{SiO}_x\text{F}_y^{(2x+y-4)-}$ , заряд кремния из которых значительно осложнен по сравнению с зарядом из ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{SiF}_7^{3-}$ . Далее часть ионов  $\text{SiO}_x\text{F}_y^{(2x+y-4)-}$  взаимодействует с расплавом с образованием ионов  $\text{SiO}_n\text{F}_m^{(2n+m-4)-}$ , заряд кремния из которых облегчен по сравнению с зарядом из ионов

$\text{SiO}_x\text{F}_y^{(2x+y-4)-}$ , что приводит к увеличению пика катодной плотности тока при увеличении времени выдержки. (рисунок 1.14).

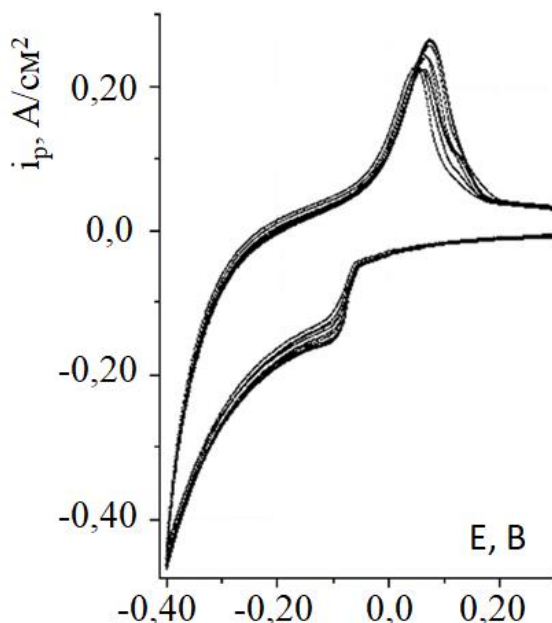


Рисунок 1.14 – Влияние времени выдержки расплава  $\text{KF}(66,5 \text{ мол. \%})\text{-KCl}(33,3 \text{ мол. \%})\text{-K}_2\text{SiF}_6(0,23 \text{ мол. \%})$  при температуре 1023 К после добавления в него 2.27 мол. %  $\text{KOH}$  на ЦВА кривую. Время выдержки (мин): 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180. Скорость развертки 0.1 В/с

Зависимость величины пика катодной плотности тока от времени выдержки  $t$  (времени после введения гидроксида калия) приведена на рисунке 1.15а. Видно, что в течение первых 20 мин наблюдается снижение  $i_p$ , затем  $i_p$  нелинейно возрастает вплоть до времени выдержки 70 мин. Скорость изменения концентрации электроактивных ионов ( $\partial C/\partial t$ ) в интервале от 20 до 70 мин была оценена с использованием данных рисунка 1.15б по уравнению

$$\partial C/\partial t = \partial i_p/\partial t \cdot (\partial C/\partial i_p)_0 \quad (1.15),$$

где  $\partial C/\partial t$  – скорость изменения концентрации электроактивных кремниевых комплексов от времени выдержки расплава, моль/( $\text{см}^3 \cdot \text{с}$ );  $\partial i_p/\partial t$  – скорость изменения пика катодной плотности тока от времени выдержки расплава,

мА/(см<sup>2</sup>·с);  $(\partial C/\partial i_p)_0$  – отношение концентрации кремнийсодержащих ионов в расплаве до добавления КОН к значению пика катодной плотности тока, моль/(мА·см). Полученные значения приведены в таблице 1.3.

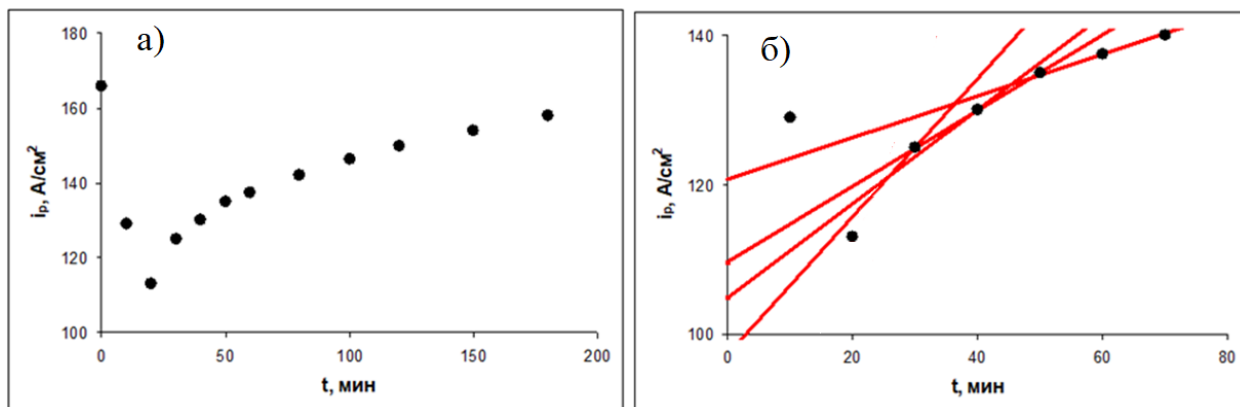


Рисунок 1.15 – Зависимость пика катодной плотности тока от времени взаимодействия КОН с расплавом KF(66,5 мол. %)–KCl (33,3 мол. %) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.23 мол. %) при 1023 К: а) общий вид зависимости; б) иллюстрация построения касательных к графической зависимости.

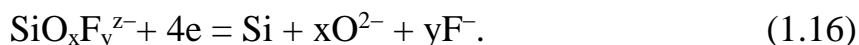
Таблица 1.3 – Оценка скорости взаимодействия КОН с расплавом KF (66,5 мол. %)–KCl (33,3 мол. %)–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.23 мол. %) при 1023 К

$t$ , мин	$i_p$ , мА·см <sup>-2</sup>	$\partial i_p / \partial t$ , мА/(см <sup>2</sup> ·мин)	$\partial c / \partial t \cdot 10^7$ , моль/(см <sup>3</sup> ·мин)
20	113.0	2.06	8.80
30	125.0	0.92	3.94
40	130.0	0.63	2.68
50	135.0	0.51	2.16
60	137.5	0.28	1.19
70	140.0	0.20	0.85

Видно, что по мере увеличения времени выдержки скорость увеличения содержания кремнийсодержащих электроактивных комплексов уменьшается.

Таким образом, в расплавах KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–KOH и KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> катодному восстановлению кремния предшествует химическая реакция

образования оксидно фторидных кремниевых комплексов. Если концентрация  $K_2SiF_6$  мала по сравнению с концентрацией кислородсодержащего компонента (KOH или  $SiO_2$ ), то можно предположить, что процесс электроосаждения кремния из кислородсодержащих галогенидных расплавов протекает по схеме:



### 1.3.4 Вольтамперометрические зависимости в расплаве KF-KCl- KF-KCl- $K_2SiF_6$ -KI

Типичные ЦВА кривые, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве KF (65,18 мол. %)-KCl (32,59 мол. %) - KI (2 мол. %) -  $K_2SiF_6$  (0.23 мол. %) при температуре 1023 К, приведены на рисунке 1.16.

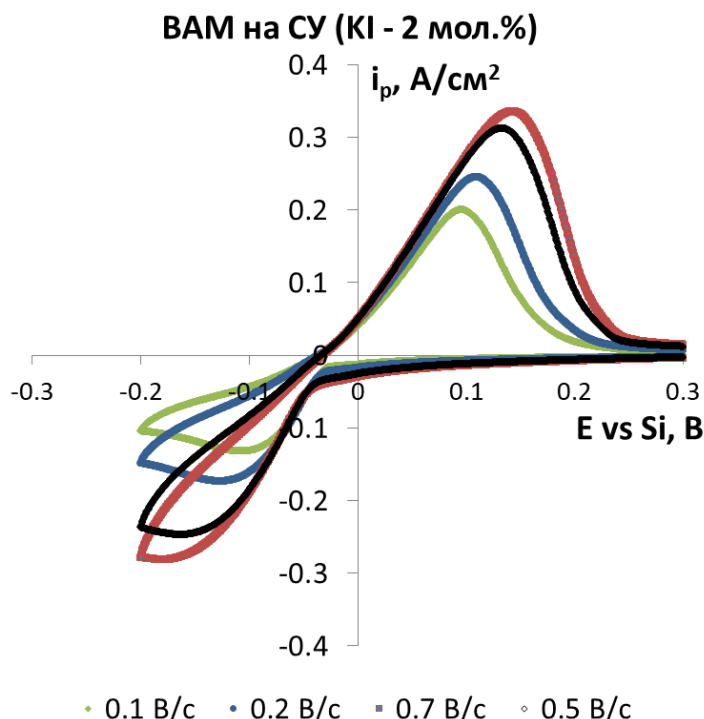


Рисунок 1.16 – Вольтамперометрические зависимости, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве KF (65,18 мол. %)-KCl (32,59 мол. %) - KI (4 мол. %) -  $K_2SiF_6$  (0.23 мол. %) при 1023 К

Как и в расплаве без иодида калия (см. раздел 1.3.1) на вольтамперограммах можно видеть один катодный и один анодный пики, связанные с осаждением и растворением кремния, соответственно, что говорит о электрохимическом восстановлении кремния из расплава KF-KCl - KI (2 мол. %) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при 1023 К в одну стадию.

На рисунке 1.17 приведена зависимость рассчитанной величины пика катодной плотности тока при разных погружениях в расплаве KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF-KCl-KI(2 мол. %)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

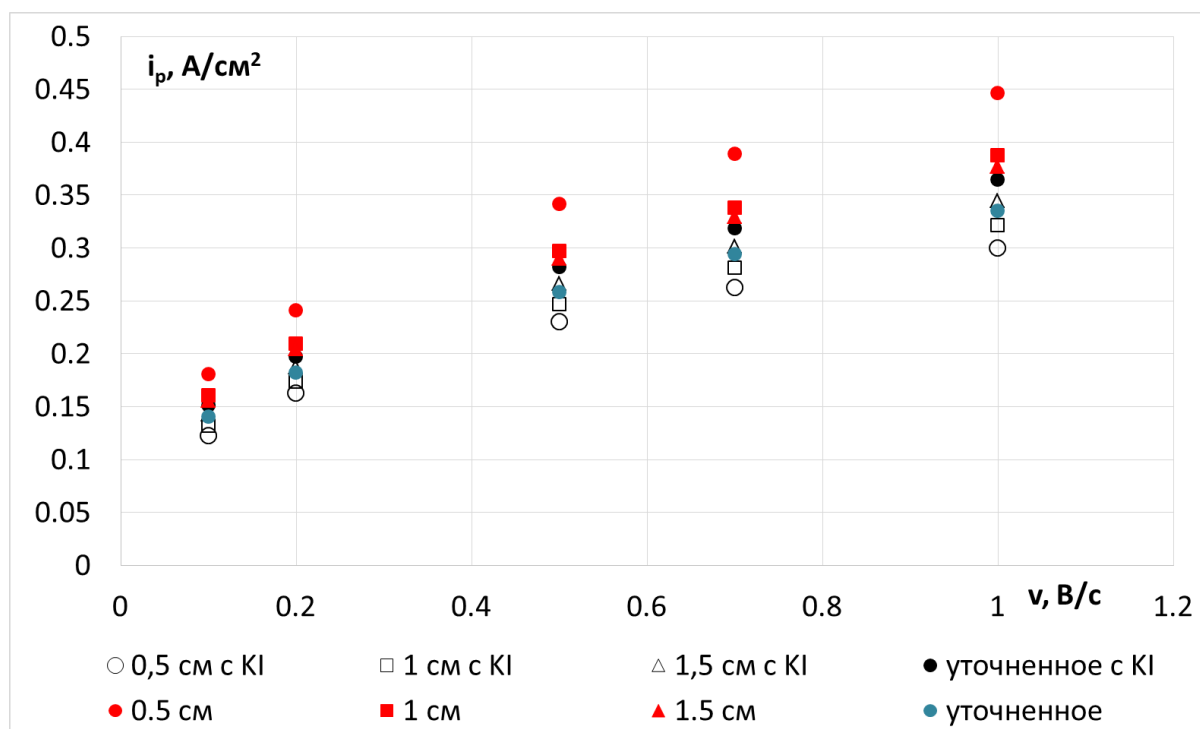


Рисунок 1.17 – Зависимость пика катодной плотности тока от скорости развертки на стеклоуглероде при 1023 К в расплавах KF-KCl(2:1 мол.)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(0.23 мол. %) и KF-KCl(2:1 мол.)-KI(4 мол. %)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(0.23 мол. %) при разных глубинах погружения рабочего электрода.

Видно, что в расплаве, содержащем 2 мол. % KI на полупогруженном стеклоуглеродном электроде фиксируются вольтамперограммы, пик катодной плотности тока на которых меньше, чем пик катодной плотности



тока на вольтамперограммах, полученных в расплаве, не содержащем KI. По формуле 1.10 рассчитали величину вклада мениска на трехфазной границе в величину площади электрода, участвовавшей в электрохимическом процессе. В расплаве KF- KCl-  $K_2SiF_6$  величина вклада составляет 12,9%, в расплаве KF- KCl- KI (2 мол. %) -  $K_2SiF_6$  величина вклада составляет -10,9%. Сравнение уточненных значений плотностей тока позволяет сделать вывод, что добавление 2 мол. % йодида калия не влияет на кинетику электрохимического восстановления кремния на стеклоуглеродном электроде. Это позволяет сделать вывод, что уменьшение наблюдаемого пика катодной плотности тока при добавлении 2 мол. % KI в расплав KF-KCl-  $K_2SiF_6$  обусловлено не изменением кинетики электрохимического процесса, а уменьшением краевого угла смачивания на границе электрод/электролит/газовая фаза (рисунок 1.20).

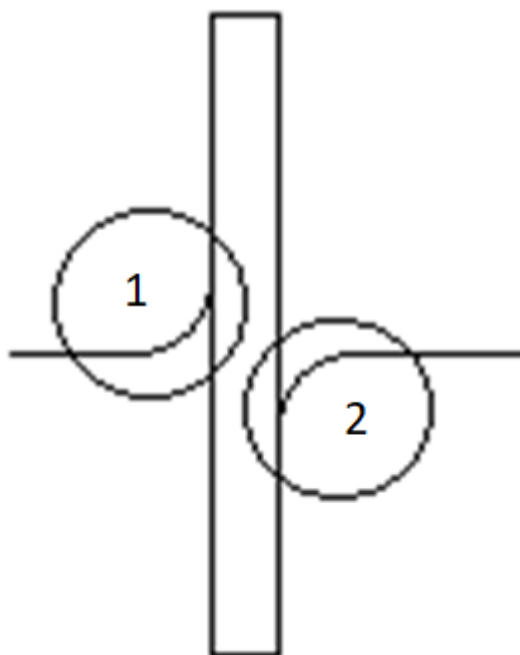


Рисунок 1.18 – Схематическое отображение изменения формы мениска при добавлении йодида калия в расплав KF-KCl- $K_2SiF_6$ : 1 – без KI; 2 – 2 мол. % KI.

## 1.4 Выводы по главе 1

Изучен катодный процесс восстановления кремния на индифферентных подложках из серебра и стеклоуглерода в хлоридно-фторидных расплавах, содержащих соединения кремния ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ).

1. Установлено, что процесс электрохимического восстановления кремния на стеклоуглероде и серебре протекает в одну стадию по схеме  $\text{Si(IV)}+4\text{e}=\text{Si(0)}$ . На зависимости  $I_p$  ( $v^{1/2}$ ) выявлены участки, соответствующие обратимой, квазиобратимой и необратимой электрохимической реакции.

2. Установлен механизм катодной реакции электровосстановления кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ . Показано, что электровосстановление кремния протекает в одну стадию, процесс электровосстановления кремния осложнён предшествующей химической реакцией образования оксифторидных ионов. При электроосаждении кремния из расплавов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  на катоде могут восстанавливаться как фторидные ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ), так и оксидно-фторидные комплексы ( $\text{SiO}_x\text{F}_y^{z-}$ ). При этом процесс лимитируется предшествующим растворением  $\text{SiO}_2$  в расплаве с образованием ионов  $\text{SiO}_x\text{F}_y^{z-}$ .

3. В расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-KOH}$  электровосстановление кремния протекает в одну стадию, процесс электровосстановления кремния осложнён предшествующей химической реакцией образования оксифторидных ионов. При этом процесс лимитируется реакцией взаимодействия гидроксида калия и гексафторсиликата калия с образованием ионов  $\text{SiO}_x\text{F}_y^{z-}$ .

4. Добавление 2 мол. % йодида калия в расплав  $\text{KF}$  (66,51 мол. %) -  $\text{KCl}$  (33,26 мол. %) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,23 мол. %) не оказывает влияния на кинетику и механизм электрохимического восстановления кремния на стеклоуглероде.

## **ГЛАВА 2. НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВАХ KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> И KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>**

Формирование катодного осадка на поверхности индифферентного электрода осложнено нуклеацией и ростом зародышей новой фазы. Исследование закономерностей этих стадий необходимо для выбора оптимальных условий получения наноматериалов, электролитических осадков и покрытий с заданной структурой и морфологией [28-33].

### **2.1 Анализ и выбор подходов к изучению электрохимической нуклеации и роста новой фазы**

Информация о механизме и кинетике электрохимического фазообразования может быть получена в потенциостатических [34–38], гальваностатических [39–43] и потенциодинамических [44–49] условиях.

При электроосаждении в гальваностатических условиях пересыщение (перенапряжение) и концентрация адатомов на поверхности электрода меняются сложным образом, а скорость нуклеации и скорость роста кластеров новой фазы являются взаимозависимыми [40, 49]. Анализ экспериментальных гальваностатических пиков, характерных для фазообразования, является трудоемким и требует привлечения сложной математической модели.

В методе циклической вольтамперометрии (ЦВА) перенапряжение меняется линейно. Однако, аналитическое решение проблемы пока получено только для единичного кластера новой фазы [44, 47]. Параметры нуклеации и роста при множественном зарождении (для невзаимодействующих полусферических кластеров) могут быть найдены посредством

компьютерного моделирования процессов образования, роста и растворения, но для этого необходимы данные о зависимости скорости нуклеации от времени [48, 49]. Поэтому обычно метод ЦВА используется лишь для качественного подтверждения наличия стадии нуклеации/роста в соответствии с критериями, предложенными в [44–46]. Теоретическое обоснование вида циклической вольтамперограммы для образования независимых кристаллов (при малых потенциалах реверса) было дано S. Fletcher с соавторами [44]. Было показано, что в этом случае: (1) в катодной части ЦВА формируется нуклеационная петля, т.е. абсолютное значение тока после реверса выше, чем до реверса, (2) максимум катодного тока достигается после потенциала реверса, (3) в анодной области имеется острый пик, связанный с растворением осадка.

Для исследования механизма и кинетики начальных стадий электрокристаллизации, получения количественных характеристик процессов нуклеации и роста чаще всего используют метод хроноамперометрии, т.к. при постоянном перенапряжении теоретический анализ и интерпретация экспериментальных данных являются наиболее простыми.

Потенциостатические транзиенты тока (зависимости тока от времени) отражают протекающие на катоде процессы: зарядку двойного электрического слоя и накопление адатомов на поверхности электрода, образование и рост изолированных зародышей новой фазы, взаимодействие растущих кристаллов или перекрытие их диффузионных зон, формирование сплошного слоя осадка [50, 51].

Существующие теоретические модели электрохимического образования 3D осадка [34, 38, 46, 52–55] позволяют определить типы нуклеации (мгновенная или прогрессирующая) и роста (диффузионный или кинетический) зародышей новой фазы, оценить параметры нуклеации и роста.

В общем случае плотность зародышей на электроде  $N$  (их количество на единице поверхности,  $\text{см}^{-2}$ ) связана с плотностью активных центров (дефектов)  $N_0$ :

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)], \quad (2.1)$$

где  $t$  – время, с;  $A$  – константа скорости нуклеации,  $\text{с}^{-1}$  [55]. В предельных случаях, при больших или малых значениях  $At$ , соответственно, может реализоваться мгновенная  $N = N_0$  или прогрессирующая  $N = AN_0 t$  нуклеация, где  $AN_0$  – стационарная скорость нуклеации,  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

При кинетическом контроле роста размер кластера прямо пропорционален времени его существования [34]

$$R_k = k_1 \tau \quad (2.2)$$

$$k_1 = \frac{\upsilon}{ze} i_g, \quad i_g = i_0 [\exp(\alpha f \eta) - \exp(-\beta f \eta)], \quad (2.3)$$

где  $R_k$  – радиус полусферического (обычное приближение в рассматриваемых моделях) кластера, см;  $\tau$  – время жизни кластера,  $\tau = t - u$ , с;  $u$  – момент появления кластера, с;  $\upsilon$  – объем одного атома новой фазы,  $\text{см}^3$ ,  $\upsilon = M / \rho N_A$ ;  $M$  – молярная масса осаждаемого вещества, г/моль;  $\rho$  – его плотность, г/см<sup>3</sup>;  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $z$  – валентность осаждаемых ионов;  $e$  – элементарный электрический заряд, Кл;  $i_g$  – плотность тока роста кластера, А/см<sup>2</sup>;  $i_0$  – плотность тока обмена на границе кластер/электролит, А/см<sup>2</sup>;  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты переноса заряда,  $\alpha + \beta = 1$ ;  $f = ze/kT$ ,  $k_b$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $T$  – температура, К;  $\eta$  – перенапряжение, В. Для мгновенного ( $\tau = t$ ) и прогрессирующего ( $\tau = t - u$ ) зарождения суммарная плотность тока роста независимых кластеров равна, соответственно:

$$i = 2\pi \frac{ze}{\upsilon} N_0 k_1^3 t^2, \quad (2.4)$$

$$i = \frac{2}{3} \pi \frac{ze}{\upsilon} AN_0 k_1^3 t^3. \quad (2.5)$$

Здесь и далее в этой главе катодные токи и перенапряжения считаются положительными.

Теоретические модели для кинетически контролируемого роста и перекрытия кластеров, вплоть до их срастания в сплошной слой, были предложены в работах [38, 46, 52]. На основании анализа модели [38] были установлены следующие закономерности [56]: (1) транзистенты тока проходят через максимум ( $i_m, t_m$ ) при довольно высокой степени заполнения электрода осадком (около 90%); (2) при малых значениях  $t$ : для мгновенной нуклеации  $i \sim t^2$ , а для прогрессирующей  $i \sim t^3$ ; (3) при больших  $t$ : плотность тока тем выше, чем выше перенапряжение ( $j \rightarrow j_g$ ), что приводит к параллельности конечных участков серии транзистентов тока (рисунок 2.1а); (4) механизмы нуклеации и роста могут быть определены посредством сравнения с безразмерными зависимостями  $(i/i_m)-(t/t_m)$ , где  $(i_m, t_m)$  – координаты максимума.

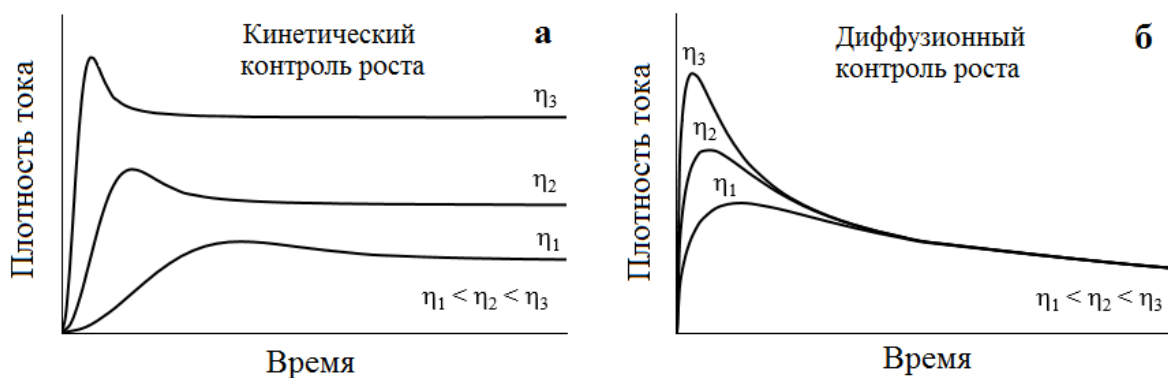


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение вида хроноамперограмм при кинетическом (а) и диффузионном (б) контроле роста новой фазы [56]

При диффузионном контроле роста радиус зародыша может быть рассчитан по уравнению [50]

$$R = (2Dc\omega)^{1/2} \tau^{1/2}, \quad (2.6)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии осаждаемых ионов,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $c$  – концентрация осаждаемых ионов в объеме электролита,  $\text{см}^{-3}$ . Для группы

невзаимодействующих зародышей, растущих в условиях диффузионных затруднений, соблюдаются следующие зависимости плотности тока от времени

$$i = \pi z e \nu^{1/2} (2Dc)^{3/2} N_0 t^{1/2}, \quad (2.7)$$

$$i = \frac{2}{3} \pi z e \nu^{1/2} (2Dc)^{3/2} A N_0 t^{3/2}, \quad (2.8)$$

при мгновенной и прогрессирующей нуклеации, соответственно. По мере дальнейшего роста кластеров, условия их роста изменяются из-за постепенного перекрытия диффузионных зон. Эта проблема не имеет точного решения и анализируется в рамках различных приближений. В ряде теоретических моделей [46, 53–55] используется “концепция плоских диффузионных зон”, в которой вместо перекрытия полусферических диффузионных полей растущих зародышей для упрощения рассматривают перекрытие плоских круглых зон на поверхности электрода. Уравнения для  $i(t)$  транзиентов, полученные в этих моделях, отличаются по причине выбора разных приближений для радиусов плоских диффузионных зон  $r_d$  и скорости нуклеации [50].

Наиболее простой вариант решения для диффузионного контроля роста дает Scharifker – Hills (SH) модель [53], в которой для определения степени перекрытия используют теорию кристаллизации Колмогорова [57] и считают, что по мере заполнения поверхности диффузионными зонами происходит переход от сферической диффузии к линейной:

$$i(t) = z e c \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \vartheta, \quad \vartheta = 1 - \exp(-\vartheta_{\text{ex}}), \quad (2.9)$$

где  $\vartheta$  и  $\vartheta_{\text{ex}}$  – доля поверхности электрода, покрытая диффузионными зонами радиусом  $r_d \sim (D\tau)^{1/2}$ , с учетом и без учета их перекрытия, соответственно. Уравнения транзиентов плотности тока в SH модели при мгновенной и прогрессирующей нуклеации имеют вид, соответственно:

$$i = z e c \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} [1 - \exp(-\pi k D N_0 t)], \quad (2.10)$$

$$i = z e c \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} [1 - \exp(-\pi k' D A N_0 t^2 / 2)], \quad (2.11)$$

где  $k = (8\pi c v)^{1/2}$  и  $k' = 4k/3$  – коэффициенты пропорциональности, обеспечивающие адекватность модели при малых  $t$  (справедливость уравнений (2.7) и (2.8)) [53]. Из уравнений (2.9)–(2.11) следует, что при больших  $t$  ( $\vartheta \rightarrow 1$ ) транзистенты плотности тока не зависят от перенапряжения и сходятся к кривой, описываемой уравнением Коттрелла (рисунок 2.1б). Для определения механизма зарождения и роста в SH модели предлагается сравнивать безразмерные экспериментальные зависимости, представленные в координатах  $(i/i_m)^2$  от  $(t/t_m)$  с теоретическими для мгновенной

$$\left( \frac{i}{i_m} \right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2, \quad (2.12)$$

и прогрессирующей нуклеации

$$\left( \frac{i}{i_m} \right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (2.13)$$

(рисунок 2.2).

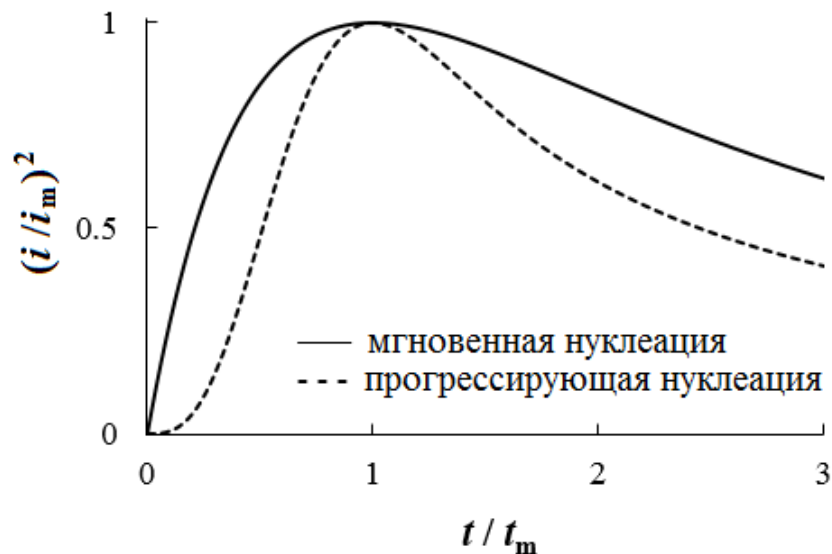




Рисунок 2.2 – Теоретические безразмерные зависимости (2.12) и (2.13) SH модели [53].

Если экспериментальные данные хорошо согласуются с одной из безразмерных теоретических кривых, то по координатам максимума экспериментальных транзиевтов плотности тока можно рассчитать коэффициент диффузии и параметры нуклеации. При мгновенной нуклеации:

$$i_m = 0.6382 z e c D (k N_0)^{1/2}, \quad (2.14)$$

$$t_m = 1.2564 / \pi k D N_0, \quad (2.15)$$

$$i_m^2 t_m = 0.1629 (z e c)^2 D. \quad (2.16)$$

При прогрессирующей нуклеации:

$$i_m = 0.4615 z e c D^{3/4} (k' A N_0)^{1/4}, \quad (2.17)$$

$$t_m = (4.6733 / \pi k' D A N_0)^{1/2}, \quad (2.18)$$

$$i_m^2 t_m = 0.2598 (z e c)^2 D. \quad (2.19)$$

Значения коэффициента диффузии  $D$  и параметров нуклеационного процесса ( $N_0$  или  $A N_0$ ) могут быть найдены как из максимума хроноамперограммы по уравнениям (2.14)–(2.16) или (2.17)–(2.19), так и по ее начальному участку с использованием (2.7) или (2.8). Коэффициент диффузии также может быть определен по уравнению Коттрелла (1.7) при совпадении экспериментальных и теоретических кривых на поздних стадиях [53].

Стандартная процедура получения информации о процессах нуклеации и роста включает помимо обработки экспериментальных результатов, полученных с помощью электрохимических методов, также анализ данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) или атомно-силовой микроскопии (АСМ). СЭМ или АСМ изображения поверхности электрода с осадком необходимы для подтверждения наличия стадии нуклеации, оценки адекватности выводов о механизме и параметрах процесса электрокристаллизации, т.к. модели имеют ряд приближений и не могут учесть все факторы, имеющие место в реальном процессе [39, 50, 51]. На

практике о мгновенной нуклеации можно говорить, если все зародыши образовались в узком временном интервале, малом по сравнению с временной шкалой эксперимента [58]. При мгновенной нуклеации и диффузионном контроле роста небольшая разница размеров зародышей на СЭМ может объясняться, как энергетической неравноценностью активных центров электрода и активацией поверхности электрода в ходе процесса [39], так и взаимным влиянием зародышей на рост друг друга вследствие столкновения диффузионных полей соседних зародышей [58, 59].

## **2.2 Литературные данные о процессах нуклеации и роста кремния в расплавах**

Механизм и кинетика нуклеации и роста кремния при электроосаждении из расплавленных солей мало изучены. Имеются лишь разрозненные сведения о начальных стадиях электрокристаллизации кремния на ряде подложек во фторидных расплавах различного состава.

A.L. Vieber с соавторами [9] изучали начальные стадии электрокристаллизации кремния при электроосаждении из расплава NaF (40 мол. %)–KF (60 мол. %)–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.24 моль/кг) при 1123 К на серебряной подложке. Было показано наличие нуклеационной петли на ЦВА при малом потенциале реверса. Анализ СЭМ изображений зародышей кремния на электроде и хроноамперограмм по SH модели позволил авторам сделать вывод о мгновенной нуклеации с диффузионно-контролируемым ростом, оценить плотность зародышей на электроде и коэффициент диффузии ионов кремния в расплаве.

Cai, Li и Tian [16] исследовали электроосаждение кремния на стальном и графитовом электродах в расплаве FLINAK–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (6 мол. %) при 1023 К методами ЦВА, хроноамперометрии и СЭМ. Было установлено, что в данном случае нуклеация прогрессирующая.

Carleton, Olson и Kibbler [60] исследовали механизм фазообразования кремния на стеклоуглероде и графите при электроосаждении из расплава KF (46 мол. %)–LiF (46 мол. %)–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (8 мол. %) при 1023 К и установили наличие гальвано- и потенциостатических пиков и петли нуклеации на ЦВА. СЭМ показала, что зародыши кремния примерно одинакового размера, а их форма близка к полусферической, на основании чего был сделан вывод о мгновенной нуклеации с 3D ростом. Также было установлено, что зародыши кремния на стеклоуглероде при прочих равных условиях имеют меньший размер, чем на графите.

Stern и Mccollum [61] исследовали начальные стадии электрокристаллизации кремния на инконеле при электроосаждении из расплава FLINAK–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (10 мас. %) при 1023 К. Было показано, что осадки состоят из округлых кристаллов примерно одинакового размера, но их состав указывает на значительное взаимодействие подложки с осажденным кремнием.

В работе [62] Суздальцев А.В. с соавторами методами циклической вольтамперометрии, квадратноволновой вольтамперометрии и хроноамперометрии исследовали электрохимическое восстановление кремния на стеклоуглероде в расплаве LiCl(24,6 мол. %)-KCl(15,7 мол. %)-CsCl(59,0 мол. %)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(1,6 мол. %) при температуре 818 К. Было установлено, что электровосстановление кремния на стеклоуглероде протекает в одну стадию в условиях необратимой электрохимической реакции. По уравнениям Мацуды-Аябе и Шарифкера-Хилса были рассчитаны значения коэффициента диффузии кремнийсодержащих ионов. Их значения составили  $8,44 \cdot 10^{-11}$  и  $1,00 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с соответственно. Было установлено, что образование кремниевых кластеров на стеклоуглероде в процессе электроосаждения протекает по механизму прогрессирующего зарождения. Электролизом были получены пленки кремния толщиной несколько микрон. Энергодисперсионный анализ показал, что основным элементом загрязнений являлся кислород (0,4-1,2 мас. %).

## 2.3 Исследование закономерностей нуклеации и роста кремния на стеклоуглероде

Процесс нуклеации/роста кремния исследовали методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и сканирующей электронной микроскопии. Для удобства расчетов катодные токи и перенапряжения в этом разделе считали положительными. Влияние трехфазной границы на хроноамперометрические зависимости специально не изучали. Учитывая данные, приведенные в главе 1, искажение хроноамперометрических кривых не превышает 10-12%. Трехфазная граница влияет на величину тока фиксируемых хроноамперограмм, на механизм фазообразования влияния не оказывает.

### 2.3.1 Изучение механизма зарождения и роста в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$

Типичные циклические вольтамперограммы, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве  $\text{KF-KCl}$  (2:1 мол.) –  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , содержащем 0.23 мол. % Si (расплав 1 в табл. 1), при 1023 К приведены на рисунке 2.3 [63]. После начала развертки наблюдается низкий катодный ток, связанный с зарядом двойного электрического слоя и накоплением одиночных атомов новой фазы на поверхности электрода. Резкое увеличение тока при катодном перенапряжении около 0.06 В свидетельствует о значительном увеличении электроактивной площади осадка вследствие роста новой фазы. В катодной части ЦВА при потенциалах реверса больше 0.1 В виден пик, обусловленный диффузионными затруднениями (рисунок 2.3а); при малых значениях потенциала реверса (рисунок 2.3б) формируется нуклеационная петля. В анодной части ЦВА имеется пик, связанный с растворением осажденного кремния. Эти признаки характерны для наличия стадии нуклеации/роста [44–49].

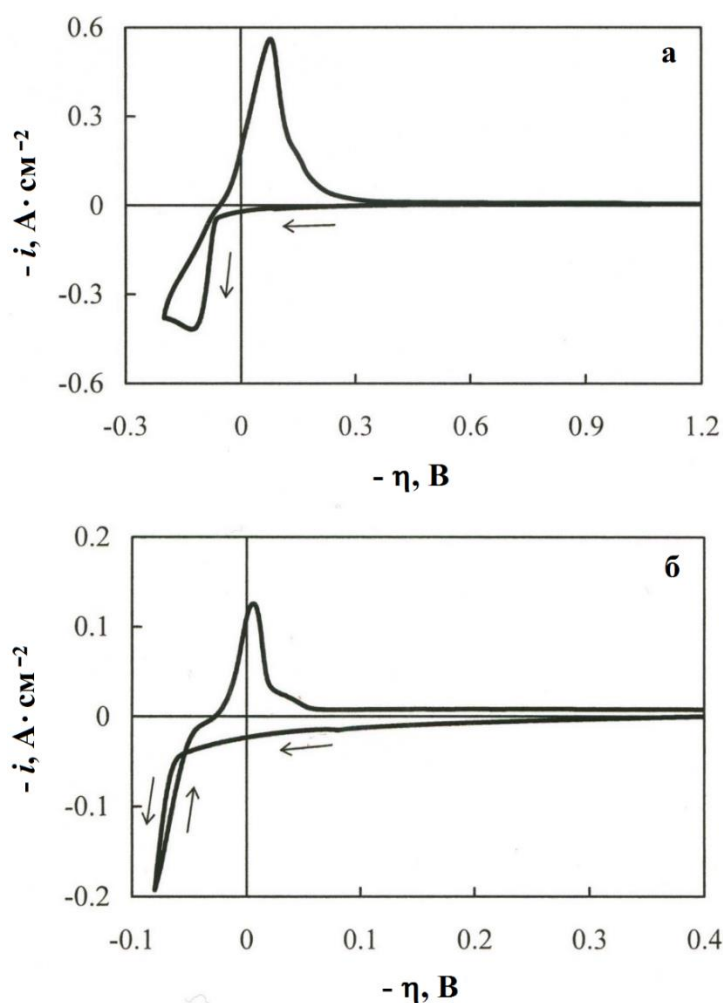


Рисунок 2.3 – Циклические вольтамперограммы для осаждения/растворения кремния на стеклоуглероде из расплава  $\text{KF}(66,5 \text{ мол}\%) - \text{KCl}(33,3 \text{ мол. \%}) - \text{K}_2\text{SiF}_6(0,23 \text{ мол. \%})$  при 1023 К. Скорость развертки  $0.09 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ , потенциал реверса 0.2 В (а) и 0.08 В (б).

Для более детального исследования нуклеации и начальных стадий роста зародышей кремния на стеклоуглероде была получена серия потенциостатических транзиентов плотности тока в интервале перенапряжений от 70 до 120 мВ (рисунок 2.4). Эти зависимости имеют форму, характерную для 3D нуклеации с диффузионным контролем роста (см. рисунок 2.2).

Полученные  $i(t)$  зависимости были исследованы в рамках SH модели [53]. Сравнение экспериментальных кривых, представленных в координатах

$(i/i_m)^2$  от  $t/t_m$ , с безразмерными теоретическими зависимостями SH модели, приведено на рисунок 2.5.

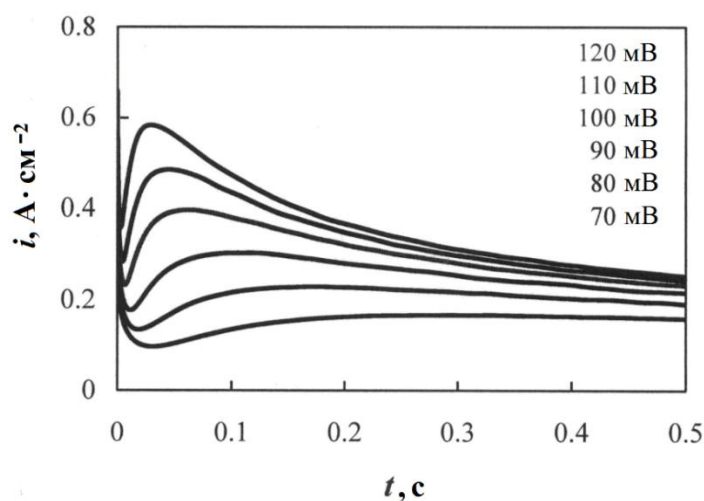


Рисунок 2.4 – Типичное семейство потенциостатических транзиентов плотности тока для электроосаждения кремния на стеклогуглероде из расплава  $\text{KF}(66,5 \text{ мол}\%)-\text{KCl}(33,3 \text{ мол. \%})-\text{K}_2\text{SiF}_6(0,23 \text{ мол. \%})$  при 1023 К. Концентрация кремния  $1.31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$  ( $7.89 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Электрод сравнения – монокристалл Si

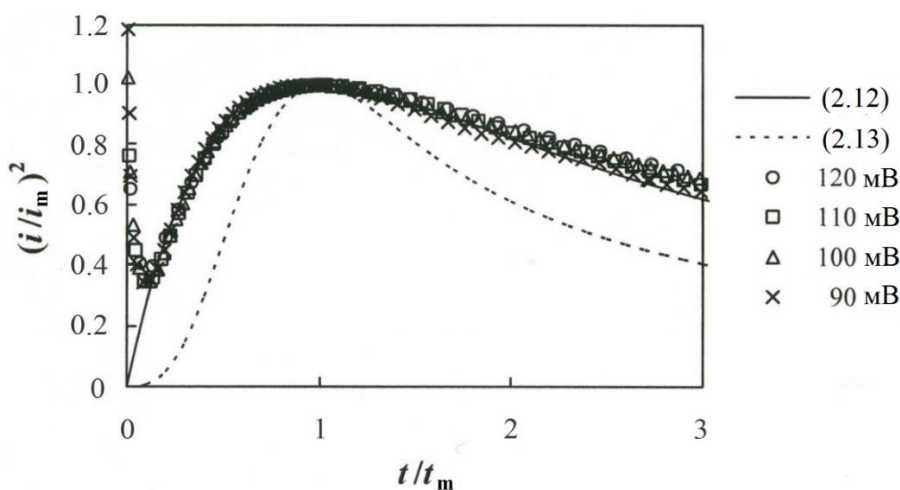


Рисунок 2.5 – Сравнение безразмерных экспериментальных и теоретических зависимостей для диффузионно-контролируемого роста при температуре 1023 К. Линии рассчитаны по SH модели в соответствии с уравнениями (2.12) и (2.13) для мгновенной и прогрессирующей 3D нуклеации соответственно. Символы – экспериментальные данные

Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (2.12), что свидетельствует в пользу мгновенной нуклеации и диффузионно-контролируемого роста. Значения произведения  $i_m^2 t_m$  были практически постоянными в диапазоне перенапряжений от 90 до 120 мВ ( $i_m^2 t_m = 0.0102 \pm 0.0003 \text{ A}^2 \cdot \text{с} / \text{см}^4$ ), что позволило определить коэффициент диффузии ионов кремния в расплаве по уравнению (2.16) при  $z = 4$  (Si(IV)) и  $\nu = 2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ , значение которого составило  $D = (2.46 \pm 0.11) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$ . Это значение хорошо согласуется с рассчитанным по уравнению Коттрелла,  $D = (2.39 \pm 0.12) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$ , для экспериментальных хроноамперограмм при перенапряжениях 110 и 120 мВ. Значения плотности зародышей кремния на поверхности электрода  $N = N_0$ , оцененные по координатам максимума, но с использованием формулы  $N = (0.801 \text{ эс} / \pi i_m t_m)^2 k^{-1}$ , полученной путем комбинирования уравнений (2.14) и (2.15), составили от  $(0.70 \pm 0.09) \cdot 10^6$  при  $\eta = 90$  мВ до  $(2.73 \pm 0.4) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  при  $\eta = 120$  мВ.

Выявленный механизм зарождения/роста коррелирует с данными, полученными A.L. Vieber с соавторами [9] в расплаве NaF (40 мол. %)–KF (60 мол. %)–Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.24 моль/кг) при 1123 К и Carleton, Olson и Kibbler [60] в расплаве KF (46 мол. %)–LiF (46 мол. %)–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (8 мол. %) при 1023 К.

Начальные участки экспериментальных потенциостатических транзиентов линеаризуются в координатах  $i \cdot t^{1/2}$ , что соответствует уравнению (2.7) и подтверждает вывод о мгновенной нуклеации и диффузионном контроле роста (рисунок 2.6).

Плотность зародышей на электроде также может быть оценена не по одной точке ( $i_m, t_m$ ), а с учетом всей экспериментальной кривой. В случае мгновенной 3D нуклеации и диффузионного контроля роста, используя уравнения (2.10), (2.15) и (2.16), получим [63]:

$$\begin{aligned}
 -\ln A &= Bt \\
 A &= 1 - 0.7154 (i/i_m) (t/t_m)^{1/2}, \quad B = 19.285 (i_m / zec)^2 t_m k N \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

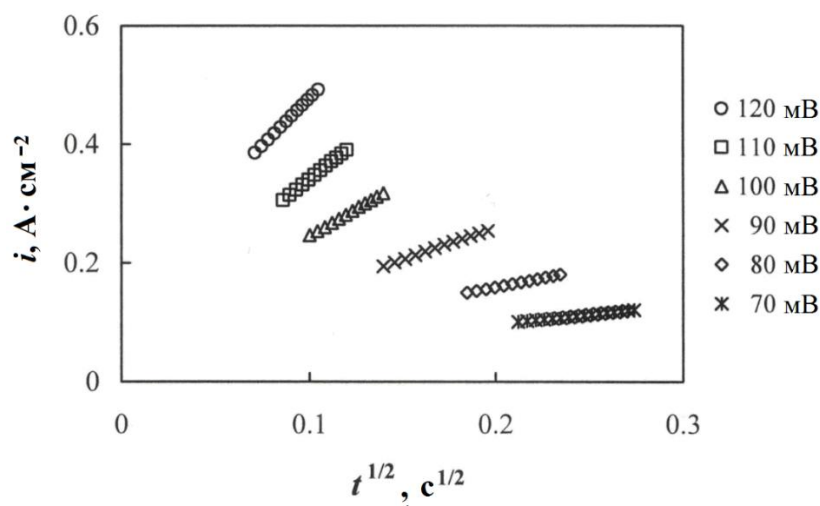


Рисунок 2.6 – Начальные участки хроноамперограмм, приведенных на рисунке 2.4, в координатах  $i-t^{1/2}$

Зависимости  $-\ln A$  от  $t$  и найденные из наклона этих прямых значения  $N$  приведены на рисунке 2.7.

Результаты расчета по уравнению (2.20) практически совпадают со значениями  $N$ , определенными по координатам максимума. Выводы о механизме нуклеации и роста и плотности зародышей на электроде хорошо согласуются с данными СЭМ (рисунок 2.8).

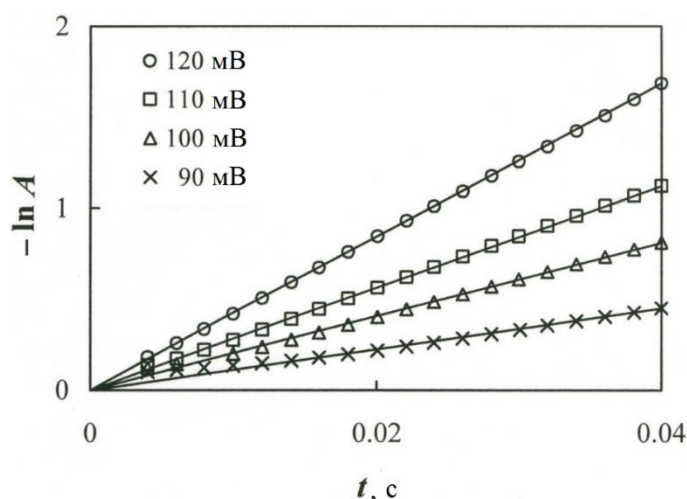


Рисунок 2.7 – Зависимости  $-\ln A$  от времени и значения  $N \cdot 10^{-6}, \text{cm}^{-2}$  (сверху вниз): 2.70, 1.78, 1.38, 0.74, рассчитанные из экспериментальных транзиентов по уравнению (2.20)



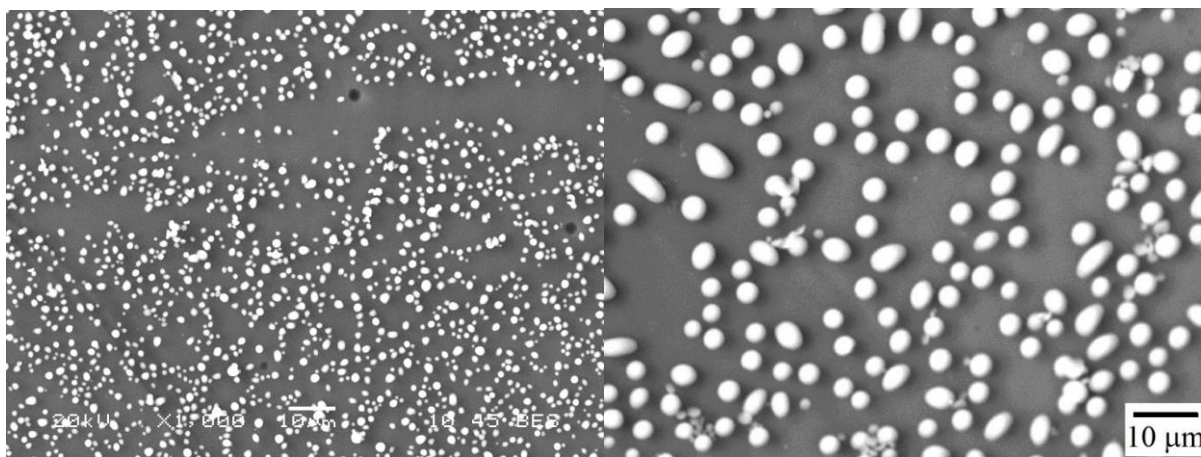


Рисунок 2.8 – СЭМ изображения кристаллов Si на стеклоуглеродном электроде при  $\eta = 80$  мВ,  $t = 3.00$  с,  $T = 1023$  К

### 2.3.2 Изучение механизма зарождения и роста в расплаве KF–KCl–KI– $K_2SiF_6$

Для оценки влияния добавок иодида калия (до 4 мол. %) на начальные стадии электрокристаллизации проводили исследования в расплавах KF–KCl (2:1) –  $K_2SiF_6$  (0.23 мол. % Si) с различным содержанием KI (0, 2 и 4 мол. %) (расплавы 1, 7 и 8 в табл. 1) [64].

Типичные циклические вольтамперограммы для процесса, протекающего на стеклоуглеродном электроде в расплаве KF(63,8 мол. %)-KCl (31,9 мол. %) – KI (4 мол. %)–  $K_2SiF_6$  (0.23 мол. %), представлены на рисунке 2.9.

Общий вид этих зависимостей подобен полученным в расплаве без иодида калия (см. рисунок 2.3). В катодной части ЦВА, в зависимости от потенциала реверса, имеется пик (рисунок 2.9а) или нуклеационная петля (рисунок 2.9б), в анодной части – пик, обусловленный растворением осажденного кремния.

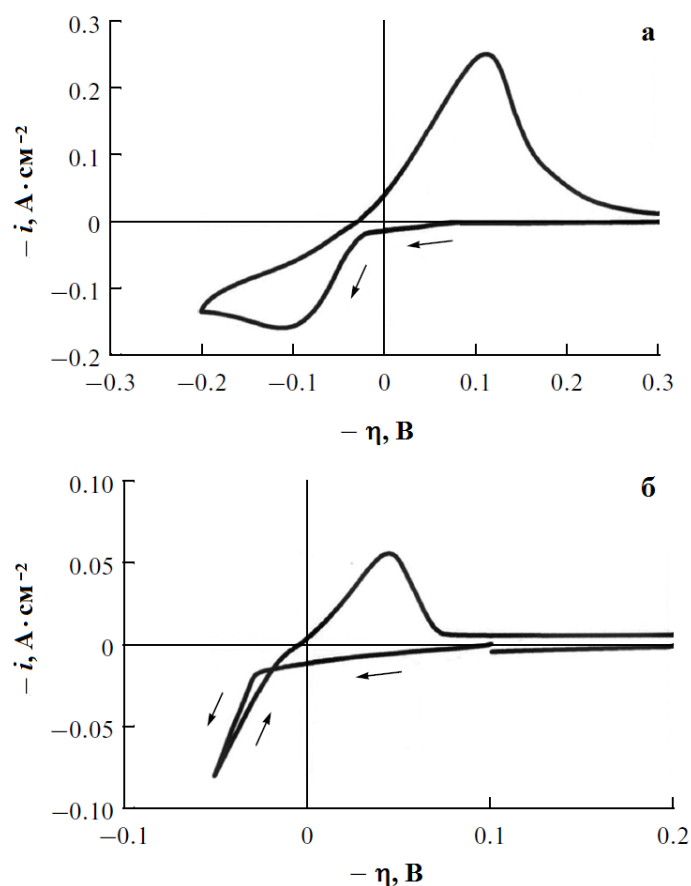


Рисунок 2.9 – Циклические вольтамперограммы, полученные в расплаве KF(63,8 мол. %)-KCl (31,9 мол. %) – KI (4 мол. %)– K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.23 мол. %) на стеклоуглероде при 1023 К при скорости развертки 0.1 В/с и потенциале реверса 0.2 В (а) и 0.05 В (б). Электрод сравнения – монокристалл Si.

На рисунке 2.10 представлены типичные серии экспериментальных потенциостатических транзиентов плотности тока для электроосаждения Si из расплавов с различной концентрацией KI в интервале перенапряжений от 50 до 120 мВ.

Можно видеть, что введение в хлоридно-фторидный расплав 2–4 мол. % KI существенно не влияет на форму кривых и положение максимума. Все зависимости имеют схожую форму, предсказываемую SH моделью для процесса нуклеации с диффузионно-контролируемым ростом [53]. На полученных хроноамперограммах можно выделить характерные участки, связанные с зарядением двойного электрического слоя, нуклеацией и ростом изолированных зародышей, перекрытием их диффузионных зон и, наконец,

линейной диффузией к электроду. Заметные отклонения конечных участков от предсказанного теорией поведения, связанные, по всей видимости, с конкурирующими процессами, протекающими в реальной системе (в частности катодное восстановление щелочного металла), не позволили в данном случае использовать уравнение Коттрелла для расчета коэффициента диффузии.

Линеаризация начальных участков экспериментальных потенциостатических транзиентов плотности тока в координатах  $i-t^{1/2}$  (рисунок 2.11) указывает на мгновенный характер нуклеации.

Сравнение безразмерных теоретических и экспериментальных зависимостей  $(i/i_m)^2$  от  $(t/t_m)$  подтвердило эту гипотезу (рисунок 2.12). СЭМ изображения кристаллов Si (рисунок 2.13) также не противоречат выводу о мгновенном характере нуклеационного процесса.

Количественные характеристики процесса (коэффициент диффузии осаждаемых ионов и плотность зародышей на электроде), рассчитанные по уравнениям (2.14)–(2.16) при  $z = 4$ ,  $\nu = 2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ ,  $c = 3.94 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (расплав 1),  $c = 4.03 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (расплав 7),  $c = 4.09 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (расплав 8), приведены в табл. 2.1.

Средние значения коэффициента диффузии ионов кремния в расплавах с 0, 2 и 4 мол. % KI, равны  $(2.73 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  (с учетом значений, приведенных в разделе 2.3.1),  $(2.37 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $(2.36 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , соответственно. Значения  $N_0$ , рассчитанные по хроноамперометрическим данным в исследованных расплавах также близки. Таким образом, можно сказать, что введение в расплав KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> до 4 мол. % йодида калия мало сказывается на значениях параметров процесса электрокристаллизации кремния на стеклоуглеродном электроде.

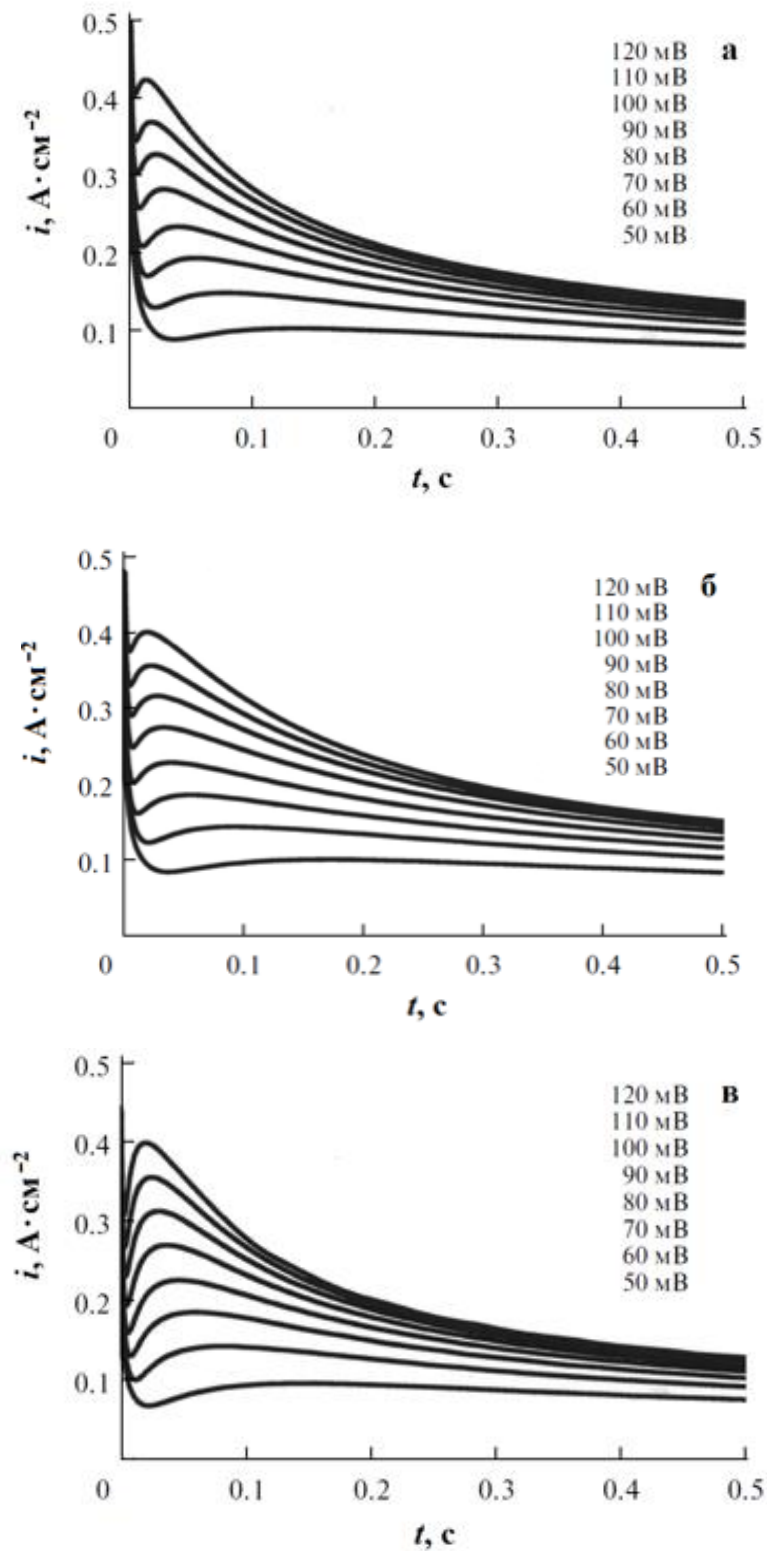


Рисунок 2.10 – Типичные экспериментальные хроноамперограммы для электрокристаллизации Si на стеклоуглеродном электроде при различных потенциалах при температуре 1023 К. Содержание KI в расплаве, мол. %: 0 (а), 2 (б), 4 (в). Электрод сравнения – монокристалл Si

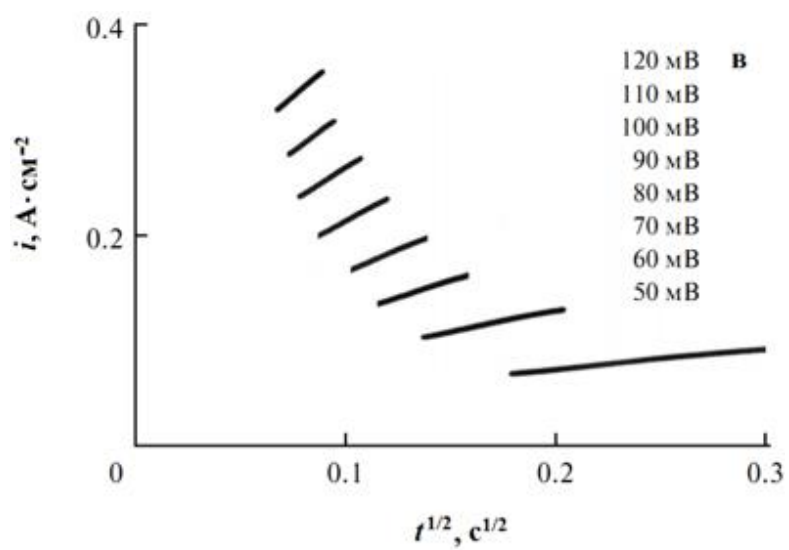
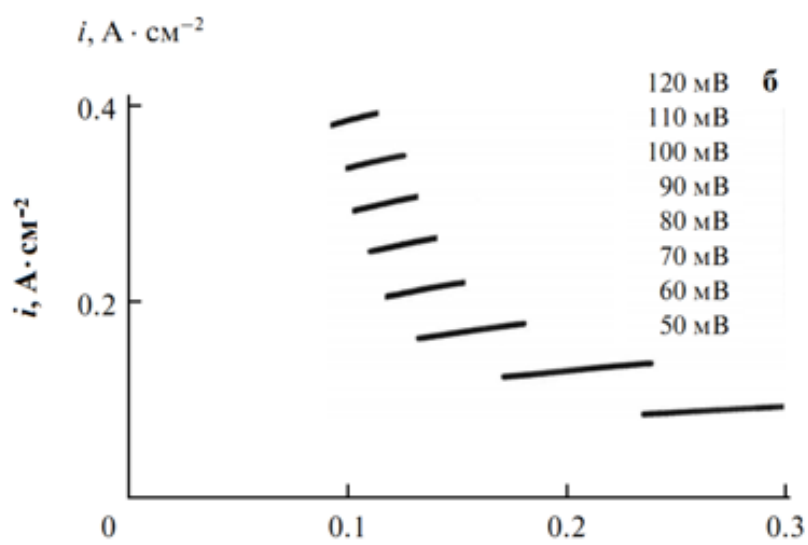
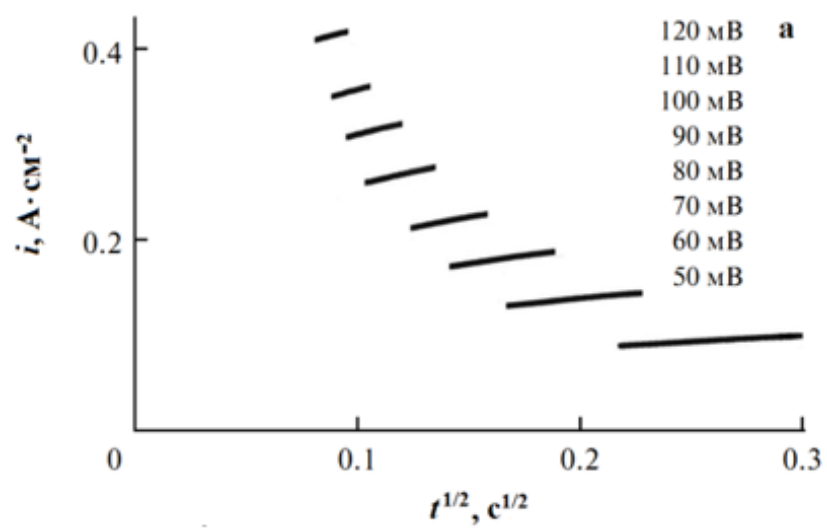


Рисунок 2.11 – Начальные участки транзиентов, приведенных на рисунке 2.10, в координатах  $i-t^{1/2}$ . Содержание КИ в расплаве, мол. %: 0 (а), 2 (б), 4 (в)

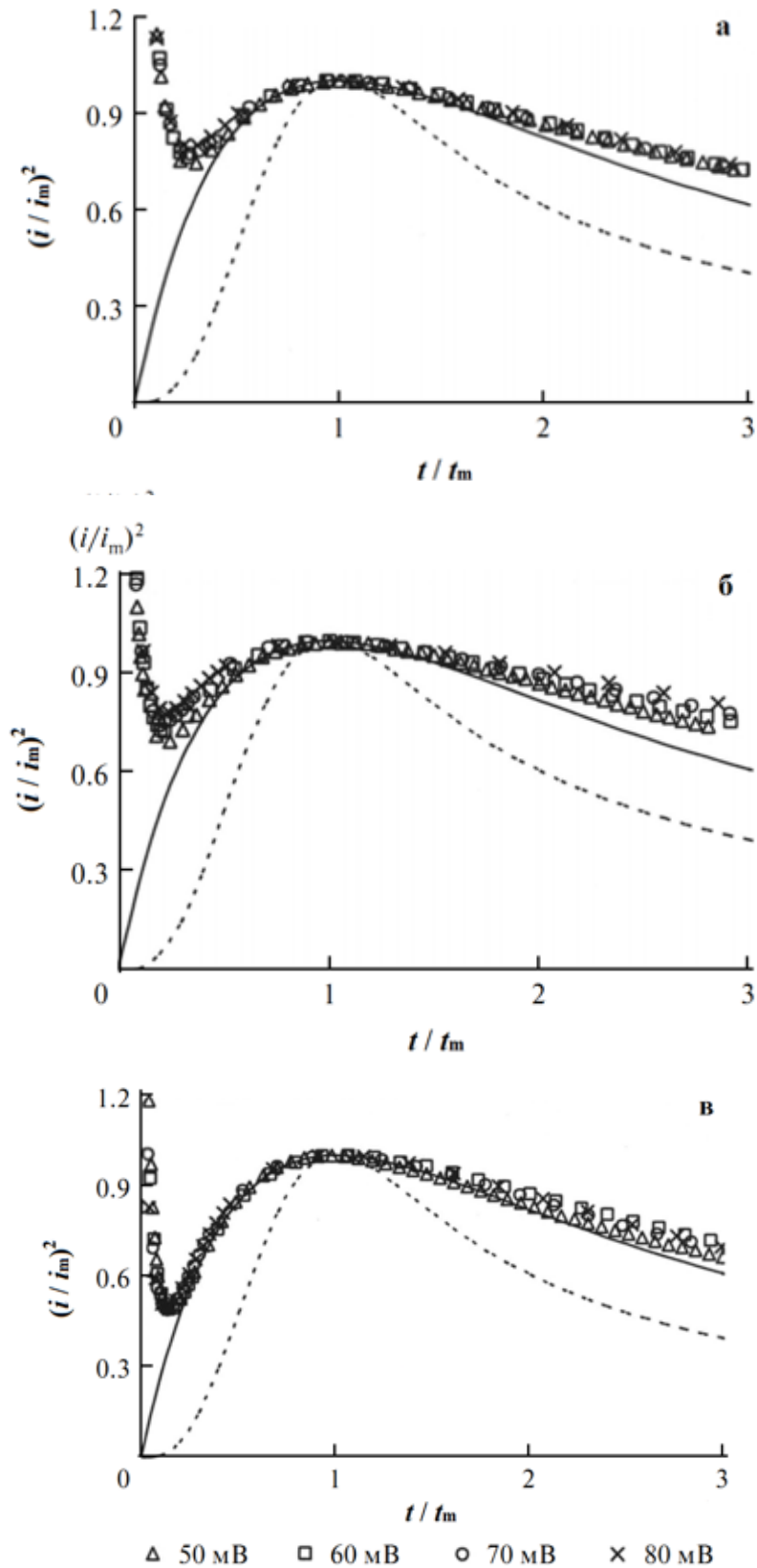


Рисунок 2.12 – Сравнение экспериментальных (символы) и теоретических (линии) безразмерных транзитов для случая диффузионно-контролируемого роста. Содержание КІ в расплаве, мол. %: 0 (а), 2 (б), 4 (в)

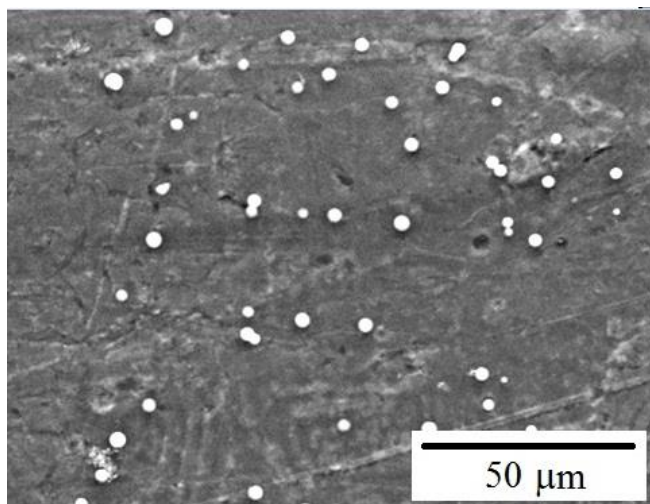


Рисунок 2.13 – СЭМ изображения кристаллов Si на стеклогуглероде. Условия электроосаждения: KF(65.2 мол. %)-KCl (32,6 мол. %)- KI(2 мол. %)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(0,23 мол. %),  $\eta = 70$  мВ,  $t = 0,3$  с,  $T=1023$  К

Таблица 2.1 – Анализ максимумов транзиентов для электроосаждения Si на стеклогуглероде в расплавах различного состава.

KF–KCl (2:1 мол.)–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (0.23 мол. %)				
$\eta$ , мВ	$i_m$ , А см <sup>-2</sup>	$t_m$ , с	$D \times 10^5$ , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	$N_0 \times 10^{-6}$ , см <sup>-2</sup>
60	0.148	0.080	1.68	2.09
70	0.193	0.055	1.95	2.64
80	0.234	0.040	2.07	3.42
90	0.282	0.028	2.15	4.63
KF–KCl (2:1 мол.)–KI(2 мол. %)-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (0,23 мол. %)				
60	0.144	0.095	1.82	1.63
70	0.186	0.058	1.85	2.60
80	0.228	0.041	1.95	3.53
90	0.237	0.034	2.36	3.46
KF–KCl (2:1 мол.)–KI (4 мол. %)-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (0.23 мол. %)				
60	0.141	0.083	1.47	2.30
70	0.184	0.060	1.81	2.56
80	0.224	0.047	2.09	2.84
90	0.268	0.037	2.37	3.17

Для оценки влияния добавки йодида калия в расплав на поздние стадии формирования электролитического осадка было проведено электроосаждение кремния на стеклогуглеродном электроде в расплавах KF-KCl (2:1),

содержащих 0, 2 и 4 мол. % KI, при 1023 К, плотности катодного тока 0.02 А/см<sup>2</sup> в течение 2 ч. Морфология и элементный состав осадков приведены на рисунке 2.14.

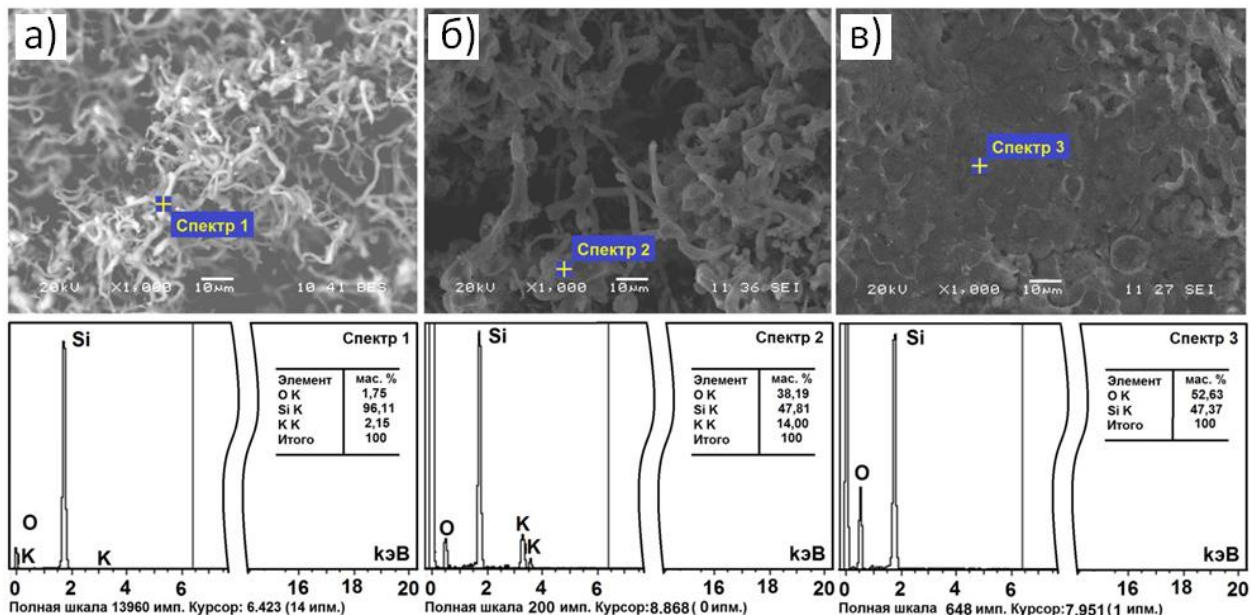


Рисунок 2.14 – СЭМ изображения (верхний ряд) и элементный состав (нижний ряд) осадков, полученных электролизом в расплавах KF-KCl (2:1), содержащих 0 (а), 2 (б) и 4 (в) мол. % KI. Катодная плотность тока 0.02 А/см<sup>2</sup>, температура 1023 К, время осаждения 2 ч.

Осадок, полученный в расплаве без йодида калия (рисунок 2.14а), представляет собой волокна округлой формы средним диаметром 1-2 мкм. При добавлении в расплав 2 мол. % йодида калия наблюдается агломерация волокон вплоть до образования сплошного осадка при добавлении 4 мол. %. Это можно объяснить тем, что добавление йодида калия в расплав не оказывает влияния на механизм и кинетику начальной стадии процесса электровосстановления кремния на стеклоуглероде. При этом добавление йодида калия сказывается на поверхностном натяжении расплава и краевом угле смачивания на трехфазной границе осадок/расплав/газовая фаза, что приводит к формированию более агломерированных и сплошных осадков.



Аналогичные результаты были получены авторами работы [71] в расплавах с добавлением более 10 моль% KI.

Наличие в структуре полученных осадков значительного количества калия и кислорода объясняется трудностью отмывки волокнистых осадков от компонентов электролита, а так же окислением поверхности кремния кислородом, так как отмывка велась в водных растворах.

## 2.4 Выводы по главе 2

1. Впервые исследованы начальные стадии электроосаждения Si на стеклоуглероде из расплавов KF – KCl (2:1 мол.) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.23 мол. %) и KF – KCl (2:1 мол.) – KI (2 и 4 мол. %) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.23 мол. %).

2. По совокупности экспериментальных данных, полученных методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и сканирующей электронной микроскопии, установлено, что при всех исследованных условиях имеет место мгновенная нуклеация с диффузионно-контролируемым ростом.

3. Из анализа потенциостатических транзиентов плотности тока с использованием Scharifker–Hills модели оценены значения параметров электрокристаллизации. Значение коэффициента диффузии ионов кремния в исследованных расплавах составило  $1,96 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с для расплава KF–KCl (2:1 мол.)–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.23 мол. %),  $1,99 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с для расплава KF–KCl (2:1 мол.)–KI(2 мол. %)–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(0,23 мол. %) и  $2,18 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с для расплава KF–KCl (2:1 мол.)–KI (4 мол. %)–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0.23 мол. %). Был сделан вывод, что введение во фторидно-хлоридный расплав до 4 мол. % йодида калия мало сказывается на значениях количественных параметров процесса. Плотность зародышей кремния на электроде в интервале перенапряжений от 60 до 120 мВ ( $\sim 10^6$  см<sup>2</sup>) соответствует данным СЭМ.

4. Электрохимическим осаждением в гальваностатическом режиме были получены осадки кремния на стеклоуглероде в расплавах KF–KCl(2:1 мол.)–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(0.23 мол. %) и KF–KCl(2:1 мол.)–KI(2 и 4 мол. %)–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(0,23 мол. %). Установлено что в расплаве, не содержащем йодид калия образуются волокнистые осадки округлой формы, добавление 2 мол. % йодида калия приводит к формированию агломерированных волокнистых осадков, добавление 4 мол. % йодида калия позволяет получать компактные осадки.

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ РАСПЛАВОВ KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>**

Перспективным методом получения высокочистого кремния и наноматериалов на его основе является электроосаждение из расплавленных солей [66-85]. К преимуществам электрохимического метода можно отнести возможность управления структурой и свойствами осадков, сравнительно простое аппаратное оформление и низкие энергозатраты.

Компактные и сплошные осадки кремния имеют ряд преимуществ перед дендритными и порошкообразными осадками. Это простота отмывки осадка от компонентов расплава, уменьшение шанса короткого замыкания между электродами в процессе электролиза, больший промежуток времени между сменой катодов, более простая транспортировка. Кроме того они могут служить основой для создания электрохимических устройств на базе кремниевых материалов.

Для получения функциональных материалов на основе осадков кремния различной морфологии необходимо изучить влияние параметров процесса электроосаждения на структуру и морфологию кремниевого осадка на различных чужеродных подложках. К значимым параметрам процесса электроосаждения относятся катионный и анионный состав расплавленной солевой смеси, температура, катодная и анодная плотность тока, материал подложки ( и его инертность по отношению к осадку).

### 3.1 Анализ литературных источников по электроосаждению кремния из фторидно-хлоридных расплавов

Анализируя приведенные в литературе данные, работы можно условно разделить на две группы: изучение процесса получения кремния из кремнийсодержащего расплава и изучение процесса рафинирования кремния.

В работе [11] Naaberg G.M. с соавторами исследовали электрорафинирование кремния в расплаве  $\text{KF-LiF-K}_2\text{SiF}_6$  при температурах 923-1073 К. Эксперименты проводили в закрытой металлической ячейке в атмосфере аргона. Измельченный металлургический кремний помещали на дно стеклоуглеродного стакана, который являлся контейнером для электролита. Катодами служили графитовые электроды. Для удаления остаточных примесей из электролита проводили предварительный электролиз при напряжении от 1,9 до 2,0 В в течение 8 часов. Катодную плотность тока варьировали в интервале от 0,75 до 232,5  $\text{mA/cm}^2$ . Содержание  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  поддерживали в интервале от 6 до 18 мол. %. Было установлено, что при повышении плотности тока от 100 до 200  $\text{mA/cm}^2$  выход по току уменьшился от 98 до 72%. Авторы признали оптимальной температуру 1023 К, при отклонении от нее в любую сторону выход по току значительно снижался.

В патенте [66] авторы предложили способ получения высокочистого порошкообразного осадка кремния методом электролиза расплава эвтектики  $\text{LiF-NaF-KF}$ , насыщенного тетрафторидом кремния, при температуре 723-873 К. Материалом катода может служить нержавеющая сталь или кремний, материалом анода - карбид кремния, нитрид кремния или графит. Авторы предлагают вести процесс электролиза в расплаве с содержанием фторида кремния от 2 до 35 мас. %.

В патенте [67] описан способ получения осадка кремния методом электролиза галогенидного расплава. В процессе тестирования предложенного способа проведено осаждение кремния из расплавов  $\text{NaF-LiF}$

и  $\text{LiF-BaF}_2$  с содержанием гексафторсиликата до 20 мол. %.. Процесс проводился в закрытой ячейке из нержавеющей стали в атмосфере аргона при температуре на  $50^\circ\text{C}$  выше температуры ликвидуса. В зависимости от состава расплава температура лежала в интервале от 773 до 1473 К. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель. Кремниевые аноды готовились спеканием перемолотых кремниевых обрезков с добавлением связующего агента. Два анода располагались по разные стороны от одного катода. Осаждение велось в гальваностатическом режиме с преимущественно постоянным значением напряжения между катодом и анодом равным 0,1 В. При этом в расплаве  $\text{NaF-LiF}$  процесс электроосаждения протекал при плотности катодного тока  $75 \text{ mA/cm}^2$  и длительности 5 часов, а в расплаве  $\text{LiF-BaF}_2$  - в течение 24 часов при плотности тока  $16 \text{ mA/cm}^2$ . Получены осадки кремния, в которых сплошной слой прилегал к подложке, а наружный слой представлял дендритный осадок. Выход по току составил 72.5 и 68.5 % для расплавов  $\text{NaF-LiF}$  и  $\text{LiF-BaF}_2$  соответственно.

В работе [68] Rao M.G. с соавторами электролизом расплава  $\text{LiF-NaF-KF-K}_2\text{SiF}_6$  получили осадки кремния на серебре при 1018 К. Эксперименты проводили в закрытой ячейке в атмосфере аргона. В качестве подложки использовали серебро, обладающее низкой реакционной способностью с кремнием. Анодом и электродом сравнения служила платина. Методом линейной вольтамперометрии определили потенциал электровосстановления кремния, который составил -1.96 В относительно платины. При потенциале отрицательнее -2.0 В относительно платинового электрода получили порошкообразные или дендритные осадки поверх сплошных слоев толщиной около 2 мкм. Электролизом при потенциале -1.9 В получили сплошные осадки кремния с хорошей адгезией. Средний размер зерна составил 16 мкм. Аналогичные осадки получили при катодной плотности тока равной  $3.2 \text{ mA/cm}^2$ .

В работе [69] Sharma I.G. с соавторами получили электролитические осадки кремния рафинированием металлургического кремния из расплава  $KCl-CsCl-KF-K_2SiF_6$  в интервале температур от 853 до 1023 К. Рафинирование проводили в герметичной ячейке в атмосфере аргона. Контейнером для электролита служил никелевый стакан. Металлургический кремний помещали между стаканом и никелевой сеткой. Катодом служили стеклоуглерод, графит, вольфрам и никель. Были получены нитевидные осадки диаметром порядка 350-400 нм. В отдельных случаях кристаллы имели скелетную форму с полостями внутри. При этом на никеле были получены осадки в виде пористых игл, что авторы связывают с образованием силицида никеля на поверхности осадка. Чистота полученного осадка составляла 99.99% кремния против 98,70 % исходного сырья.

В работе [70] Oishi T. с соавторами предложили процесс рафинирования кремния путем электролиза расплавленных солей с использованием жидких сплавов кремния в качестве катода и анода при температуре 1273 К. В этом процессе кремний, полученный при разборке коммерческого фотоэлектрического модуля, добавляли в жидкий металлический анод (сплав Cu-Si), а процесс электрорафинирования кремния проводили с использованием жидкого металлического катода (сплав Al-Si) во фторидном расплаве  $KF-AlF_3-SiO_2$  (1 мас. %)– $Al_2O_3$  (9 мас. %) с молярным отношением  $KF/AlF_3$  равным 2,7. Из обогащенного по кремнию сплава Al-Si путем осаждения получили чистый кремний. Методом массспектрометрии тлеющего разряда показали, что предложенный процесс эффективно очищает от таких нежелательных примесей, как Fe, Mn, Ti, V и позволяет получить кремний чистотой 98-99%. Результаты рафинирования кремния, содержащего примеси Ag, Al, Na, подтвердили возможность применения этого способа для переработки кремния из использованных фотоэлектрических модулей.

В работе [71] K. Yasuda с соавторами получили осадки кремния на серебре в расплаве  $KF-KCl-K_2SiF_6$  (2 мол. %) при температуре 923 К. В

качестве источника кремния использовали  $\text{SiCl}_4$ , который барботировался через расплав. При плотности катодного тока  $155 \text{ mA/cm}^2$  получили компактные осадки кремния, при плотности тока  $310 \text{ mA/cm}^2$  – дендритные осадки.

В работе [72] E.Olsen с соавторами провели рафинирование кремния трехслойным методом в атмосфере аргона в расплаве  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$  при температуре  $1773 \text{ K}$ . Анодом служил сплав металлургического кремния с медью, помещенный в графитовый стакан, служивший токоподводом, расплавленный монокристаллический кремний p-типа. Рафинирование вели в гальваностатическом режиме при плотности катодного тока  $200\text{-}500 \text{ mA/cm}^2$  в течение 15 часов. Авторы отметили, что катодный кремний взаимодействовал с графитовым токоподводом с образованием  $\text{SiC}$ . Катодный выход по току составил  $97.2 \%$ . Авторы отметили, что предложенный метод рафинирования позволяет очистить металлургический кремний от алюминия, кальция, ванадия и циркония, при этом добиться очистки от бора не удалось.

В работе [73] А.В. Исаков с соавторами провели рафинирование металлургического кремния при температурах  $923\text{-}1023 \text{ K}$  в расплаве  $\text{KCl-CsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ . Рафинирование кремния вели в закрытой ячейке из нержавеющей стали в атмосфере аргона. Катодная плотность тока составляла  $5\text{-}500 \text{ mA/cm}^2$ . Были получены нитевидные осадки на стеклоуглероде, графите, вольфраме и никеле со средним диаметром нити  $70 \text{ nm}$  и выше. Авторы отметили, что рафинированием удалось добиться увеличения содержания кремния в катодном осадке с  $98,70$  до  $99,99 \text{ мас. } \%$ .

В работе [74] Lai Y.Q. с соавторами провели рафинирование кремния трехслойным методом в расплаве  $\text{LiF-K}_3\text{AlF}_6\text{-K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $1223$ . Анодом служил сплав металлургического кремния с медью, катодом – жидкий алюминий. Кремний был получен в виде шариков диаметром до  $2 \text{ см}$ . Авторы отметили, что предложенный метод рафинирования позволяет эффективно очищать металлургический кремний от  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Ti}$ .

Рафинирование позволило уменьшить содержание бора с 12,7 до 2,4 ppm, а фосфора – с 98,6 до 4,3 ppm.

В патенте [75] предложен способ получения нано- и микроволокон кремния в расплаве CsCl-KCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10-60 мас. %) при температуре 823-1023 К при плотностях катодного тока от 5 до 1500 мА/см<sup>2</sup>. Материалом катода может служить графит, стеклоуглерод, никель и серебро. Материалом анода может служить металлургический кремний.

В патенте [76] предложен способ получения нано- и микроволокон кремния в расплаве LiF-KCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(4-45 мас. %)-SiO<sub>2</sub>(2-5 мас. %) при температуре 923-1073 К при плотностях катодного тока от 5 до 1500 мА/см<sup>2</sup>. Материалом катода может служить графит и серебро. Материалом анода может служить металлургический кремний.

В работе [77] Yasuda K. с соавторами показали принципиальную возможность получения SOG-Si путем электролиза с использованием жидкого сплава Si-Zn в расплавленном CaCl<sub>2</sub>. Авторы предложили механизм электровосстановления кремния из гранул SiO<sub>2</sub> на поверхности цинково-кремниевого сплава. Было установлено, что восстановление гранул SiO<sub>2</sub> на Zn катоде с образованием жидкого сплава Si-Zn происходит при потенциалах отрицательнее 1,45 В относительно Ca<sup>2+</sup>/Ca. Авторы отметили, что скорость сплавообразования твердого Si и жидкого Zn составляет 4,56 мкм/сут при 1123 К и превышает скорость электрохимического восстановления.

В работе [78] Фроленко Д.Б. с соавторами получили осадки кремния на графите, монокристаллических подложках из кремния, германия, вольфрама, меди, никеля и железа в расплаве LiF-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Эксперименты проводили в атмосфере аргона в стальной закрытой ячейке двухэлектродного типа. В качестве анода применяли кремний. Были получены сплошные мелкокристаллические осадки кремния с текстурой (110) на графите при 1023-1073 К и 100-200 мА/см<sup>2</sup>. При 10-50 мА/см<sup>2</sup> получены крупнокристаллические пористые осадки. При температуре 1123 К получили сплошные осадки с сильно шероховатой поверхностью. На монокристаллах



кремния с ориентацией (100) и (111) при 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). При 1123 К на монокристаллическом кремнии с ориентацией (100) и (111) образование сплошных осадков не происходит, растут осадки с сильно развитой шероховатостью. Поверхность таких осадков представлена двойниковыми кристаллами, с вершиной в форме n-гранной пирамиды. На монокристалле германия (111) получили поликристаллические слои кремния. Кроме того, авторы отметили взаимодействие кремния с подложкой с образованием твердых растворов. На монокристаллической фольфрамовой подложке с ориентацией (111) при 903-1073 К образуются сплошные поликристаллические осадки. При 903 К получили наряженные слоистые осадки кремния. При 1073 К образуются текстурированные осадки с направлением оси роста (111). На поликристаллических подложках из меди, никеля и стали получались силициды данных металлов.

В работе [79] Фроленко Д.Б. с соавторами провели поиск расплавов, устойчивых к разложению и изменению химического состава. Было установлено, что системы KF-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и LiF-KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> обладают хорошей термической устойчивостью, и в первую очередь это касается содержания в расплаве кремния. При 923-973 К были получены кремниевые осадки со сферолитной структурой, при повышении температуры до 1023-1073 К образуются столбчатые осадки кремния с направлением роста <110> и пирамидальной морфологией поверхности. При повышении температуры выше 1073 К получили крупные дендритные кристаллы. Образование текстуры (110) авторы объясняют двойниковым механизмом роста.

В работе [80] Исаков А.В. с соавторами исследовали электролитическое осаждение кремния из расплавов KF – KCl – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF – KCl – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – SiO<sub>2</sub>. Электрохимическое восстановление кремния проводили на воздухе в расплавах с мольным отношением KF к KCl равном 2

и 0,8 при температуре 973 К. Осаждение осуществляли на графитовых электродах. Было установлено, что в расплавах, не содержащих оксид кремния, при плотностях катодного тока меньше  $150 \text{ mA/cm}^2$  формируются осаждаются сплошные осадки кремния. Авторы отметили, что в расплавах с мольным соотношением KF к KCl, равным 0,8, при температуре 973 К увеличение катодной плотности тока выше  $0,15 \text{ A/cm}^2$  приводит к образованию осадков, в которых поверх сплошного слоя был обнаружен порошок кремния. Полученные слои кремния имели хорошее сцепление с подложкой. Электролиз расплава KF – KCl –  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  при катодной плотности тока равной  $0,02 \text{ A/cm}^2$  позволил получить осадки кремния с текстурой роста (110). При этом катодный выход по току составил 80%. Средний размер зерен покрытия составил 100–150 мкм. При осаждении кремния в расплавах KF – KCl –  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  –  $\text{SiO}_2$  концентрация  $\text{SiO}_2$  составляла 2–3 мол. %. Электролизом получили порошкообразный осадок с высокой удельной поверхностью (до  $19,17 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Было установлено, что осадки кремния в зависимости от параметров электроосаждения имели различную морфологию. При плотностях тока менее  $0,25 \text{ A/cm}^2$  получили нитевидный осадок кремния. Было установлено, что средний диаметр нити кремния не превышает 200 нм, а длина нити достигала нескольких микрометров. При плотностях тока выше  $0,25 \text{ A/cm}^2$  происходило образование мелкодисперсных порошков в составе осадка. Средний размер кристаллита в осадке, согласно данным рентгеноструктурного анализа, составил 30 нм. Кремниевые осадки, полученные электролизом расплава KF – KCl –  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  –  $\text{SiO}_2$ , обладали большей удельной поверхностью, чем полученные в расплаве KF – KCl –  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Средний размер зерен осадка существенно снижался с введением  $\text{SiO}_2$  в состав расплава.

В работе [81] R. Voен с соавторами исследовали электроосаждение кремния в расплаве LiF-NaF-KF- $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  на серебряном и графитовом электроде. Эксперименты проводили в металлической закрытой ячейке в атмосфере аргона при температуре 1023 К. В качестве вспомогательного

электрода использовали графит, электрода сравнения – платину. Было установлено, что электровосстановление кремния протекает в две стадии и осложнено реакцией диспропорционирования. Авторы отметили, что для получения осадков кремния на стеклоуглероде требовалась обработка расплава фторидом водорода и предварительным электролизом. При постоянном катодном токе были получены дендритные осадки кремния. Использование импульсных режимов электролиза позволило получить сплошные осадки толщиной от 1 мкм до 1 мм.

В работе [82] Stubergh J.R. с соавторами исследовали возможность получения кремния на графите при 1273 К из расплава, содержащего 12 мас. % битовнита  $(Ca_{0,76} Na_{0,24})Al_{1,76}Si_{0,24}O_8$  и 88 мас. % криолита  $K_3AlF_6$ . Были получены осадки с содержанием кремния 99.79 мас. %. При напряжении на ванной в интервале от 2.6 до 2.87 В плотность катодного тока составила от 53 до 150 мА/см<sup>2</sup>. Авторы отметили, что в процессе электролиза происходит накопление в расплаве фазы оксида алюминия.

В работе [83] Moore J.T. с соавторами исследовали возможность получения осадков кремния из расплава  $LiF(45 \text{ мас. \%})-KF(45 \text{ мас. \%})-K_2SiF_6(10 \text{ мас. \%})$  на кристаллическом кремнии, металлургическом кремнии, а также серебре. Соли, используемые для проведения эксперимента, имели содержание основного компонента порядка 99 мас. %. В качестве анода использовали растворимый кремниевый анод. На монокристаллическом кремнии р-типа (111) при 1073 К и плотностях катодного тока в интервале от 25 до 75 мА/см<sup>2</sup> были получены эпитаксиальные слои кремния толщиной от 5 до 50 мкм. При 1123 К и плотностях тока 10-150 мА/см<sup>2</sup> получают более совершенные пленки кремния. Авторы отметили высокое содержание лития и калия в монокристаллической подложке, что связывают с диффузией их из начальных слоев, сильно загрязненных примесями. На серебре были получены поликристаллические осадки кремния при 1023-1073 К. Авторы отметили, что в осадке кремния, полученном на серебре, содержание примесей больше, чем в осадке, полученном на монокристаллическом

кремнии. На кремнии металлургического качества получили поликристаллические осадки, структура и морфология которых определяется свойствами подложки. При этом наибольшее содержание примесей в осадке наблюдали на границе подложка/осадок.

В работе [84] Рао М.Г. с соавторами получили осадки кремния из расплава  $\text{LiF-KF-K}_2\text{SiF}_6$  при температуре 1018 К на графитовых цилиндрических катодах. Эксперименты проводили в закрытой ячейке в атмосфере аргона. Анодом служил графитовый тигель, который являлся одновременно контейнером для электролита. В ряде случаев в качестве анодов использовались графитовые стержни. В качестве электрода сравнения использовались серебро и платина. Содержание  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в расплаве варьировали в интервале от 8 до 14 мол. %. Перед началом осаждения проводили очистной электролиз. Осаждение проводили в потенциостатическом режиме, потенциалы определяли для каждого опыта отдельно. Катодная плотность тока варьировали в интервале от 10 до 100  $\text{mA/cm}^2$ . Выход по току возрастал с увеличением плотности тока и не превышал 80%. В ходе электролиза длительностью до трех суток на графитовых стержнях были получены осадки толщиной до 1 мм. Осадки состояли из сплошного слоя кремния толщиной 0,2-0,5 мм покрытого дендритами. В ходе электролиза длительностью до 1-2 часов получали аморфные губчатые осадки. Размер зерна варьировался от 250 до 750 мкм, повышаясь с ростом толщины полученного осадка. Чистота полученного кремния составила 99.99 мас. % при чистоте реагентов 99 мас. %.

В работе [85] Исаков А.В. с соавторами исследовали получение наноструктурированных осадков кремния из расплава  $\text{LiF-KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  при 923-1073 К на воздухе в интервале плотностей тока от 5 до 1.5  $\text{A/cm}^2$ . Анодом служила никелевая ячейка, футерованная графитом. Осаждение вели на графите, стеклоуглероде, серебре и никеле при температуре в интервале от 923 до 1073 К и плотностях тока от 0,005 до 1,50  $\text{A/cm}^2$ . Были получены нитевидные осадки кремния с максимальным

размером кристаллитов 52.5 нм. С повышением плотности катодного тока морфология осадка менялась с нитевидной на порошкообразную и чешуйчатую. Авторы отметили, что общее содержание примесей составляло не более 0.1 мас. %. Было установлено, что удельная поверхность осадков кремния и размер кристаллитов имеют немонотонную зависимость от катодной плотности тока и имеют максимум при 0.25 А/см<sup>2</sup>. Удельная поверхность полученных осадков кремния находилась в интервале от 3 до 20 м<sup>2</sup>/г.

В рассмотренных работах исследован ряд электролитов, основанных преимущественно на смесях галогенидов щелочных металлов. Кремнийсодержащим компонентом выступали галогенидные (SiF<sub>4</sub> или K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) и кислородсодержащие (SiO<sub>2</sub>) соединения кремния. Наличие кислородсодержащих соединений в расплаве позволяет получать дендритные, нитевидные и порошкообразные осадки кремния, при этом получение сплошных осадков затруднено. Соответственно, если целью электролиза является получение компактных, сплошных осадков, то необходимо вести предварительную подготовку расплава по удалению кислорода и исключить питание расплава оксидом кремния.

В рассмотренных работах рассмотрен температурный диапазон от 723 до 1273 К. Повышение температуры с одной стороны позволяет вести процесс электроосаждения кремния при более высоких плотностях тока, с другой стороны приводит к уменьшению стабильности галогенидных кремнийсодержащих ионов в расплаве. Таким образом оптимальный температурный диапазон получения кремниевых осадков определяется температурой солидуса электролита и стабильностью кремнийсодержащих ионов в расплаве.

В описанных работах катодное осаждение кремния проводилось на целом ряде подложек, таких как графит, стеклоуглерод, кремний монокристаллический, поликристаллический и металлургический, серебро, вольфрам, германий, медь, никель, железо. Используемые подложки условно

можно разделить на: подложки, взаимодействие с которыми зафиксировано, и подложки, взаимодействие с которыми не зафиксировано или не анализировалось. В особенную группу можно выделить углеродные материалы. С одной стороны, в ряде работ отмечено взаимодействие кремния с графитовой подложкой. С другой стороны, в осадках кремния, полученных на стеклоуглероде, наличие карбида кремния не отмечается.

Таким образом для получения компактных осадков кремния важную роль играет выбор расплавленного электролита для ведения электроосаждения кремния и очистка от кислородсодержащих примесей, выбор температурного диапазона, обеспечивающий хорошую стабильность кремнийсодержащих ионов, выбор катодной плотности тока, при которой формируются сплошные слои кремния и тщательный выбор подложек для осаждения.

## 3.2 Экспериментальная часть

Серебро и углерод являются перспективными электродными материалами для получения осадков кремния. Серебро не взаимодействует с кремнием при температурах процесса. Достоинством графита является легкость его в обработке, низкий удельный вес и возможность снятия слоя кремниевого покрытия без повреждений. Структура поверхности стеклоуглерода позволяет практически исключить влияние подложки на кристаллизацию.

Электролитическое осаждение кремния проводили в расплавах KF(40,5 мол. %)-KCl(49,5 мол. %)-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10 мол. %) при катодной плотности тока на подложках из графита, СУ2000, Ag, W и Ni. Эксперименты проводили при температуре 973 К.

### 3.2.1 Подготовка солей и электролитов

Электрохимическое восстановление кремния проводили в расплавах KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10 мол. %) при мольном соотношении KF/KCl = 0.8 [86]. Расплав с соотношением KF/KCl = 0,8 содержит меньше фторидных соединений, чем расплав с соотношением KF/KCl = 2,0, имеет более низкую температуру плавления, более низкую растворимость оксида кремния и обладает меньшей коррозионной активностью [2].

Расплав KF(40,5 мол. %) – KCl(49,5 мол. %) – K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(10,0 мол. %) готовили из KCl (чистота 99,9 мас. %, Уралкалий), KF·HF (чистота 99,9 мас. %, Уралкалий) и K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (чистота 99,9 мас. %, Вектон). Для удаления кислородсодержащих примесей готовили смесь K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(98 мас. %)-NH<sub>4</sub>F(2 мас. %) в стеклоуглеродном тигле и выдерживали при температуре 673 К в течение 6 часов. Хлористый калий сушили под вакуумом в течение 1 ч при температуре 1073 К, затем плавил и выдерживали при температуре

1073 К в течение 1 ч и далее замораживали. Непосредственно перед экспериментом  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  приготовленный  $\text{KCl}$  смешивали с  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ , нагревали до 973 К, выдерживали в течение 4 ч до полного удаления  $\text{HF}$  из расплава, Далее добавляли в расплав требуемое количество очищенного  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Для дальнейшей очистки расплава вели гальваностатический электролиз при катодной плотности тока  $0,02 \text{ A/cm}^2$  в течение 4 ч.

Содержание примесей в подготовленном электролите контролировали при помощи масс-спектроскопического метода. Содержание основных компонентов  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  электролита составляло 99.9 мас. %.

### 3.2.2 Схема экспериментальной ячейки

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

В качестве контейнера для электролита использовали графитовый стакан 2, который одновременно служил анодом. Контейнер 2 помещали в никелевый стакан 1 с токоподводом 9. Токоподвод 9 защищали от взаимодействия с парами соли кварцевым чехлом 10. Верхнюю часть ячейки защищали кварцевым кольцом 6 с промежуточным слоем графитовой засыпки 7. Электрохимическую ячейку сверху закрывали крышкой 14 из плотного графита марки МПГ. Катод 16 был закреплен на никелевом токоподводе 11. В качестве катодных материалов использовали графитовые стержни диаметром 10 мм, стеклоуглеродные, серебряные, вольфрамовые и никелевые пластины 60x30 мм. Солевую смесь в графитовом контейнере 2 с никелевым стаканом 1 и токоподводом 9 помещали в печь сопротивления с силиковыми нагревателями, нагревали до требуемой температуры и выдерживали до расплавления смеси.

Перед началом электролиза в расплав опускали катод 16 на никелевом токоподводе 11, защищенном кварцевым чехлом 13 для предотвращения



окисления токоподвода. Затем закрывали рабочее пространство крышкой *14*, в которую были вмонтирована кварцевая трубка *12* для загрузки  $K_2SiF_6$  и вели электролиз.

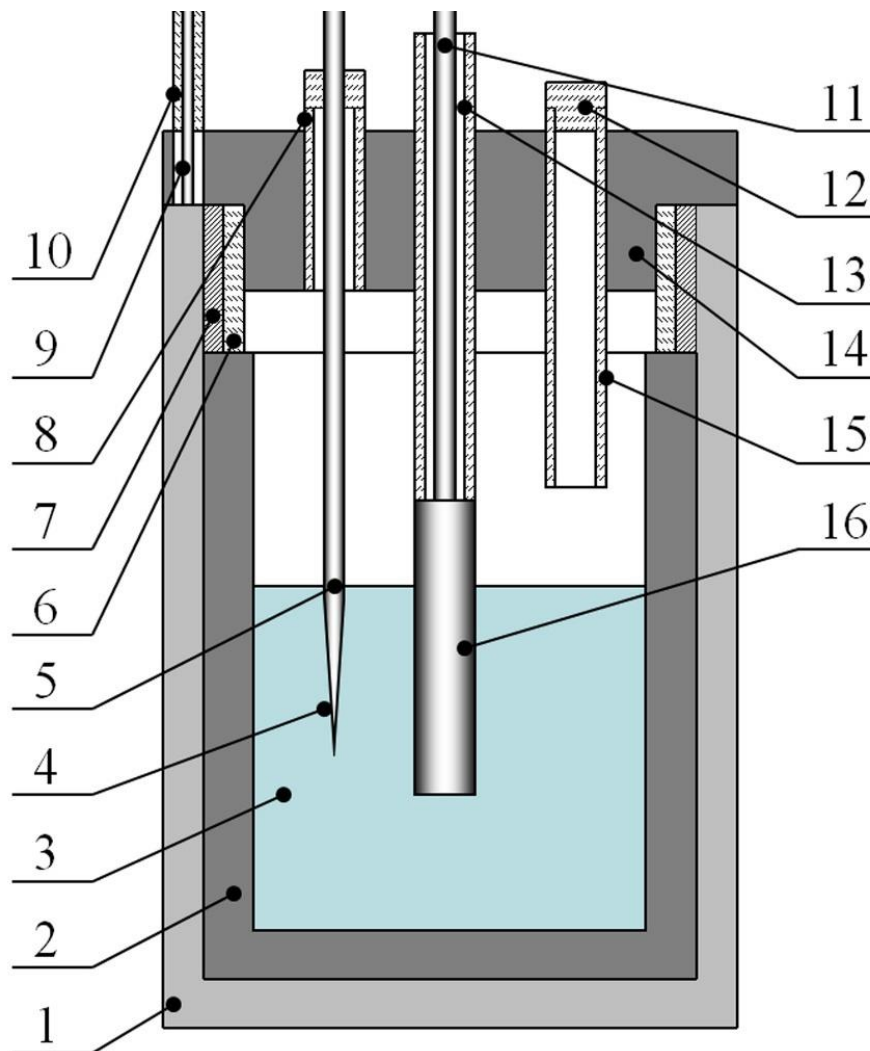


Рисунок 3.1 – Электрохимическая ячейка для электролиза  $KF-KCl-K_2SiF_6$ :

1 – никелевый стакан; 2 – графитовый стакан (анод); 3 – расплав; 4 – чехол термопары; 5 – термопара; 6 – кварцевое кольцо; 7 – графитовая засыпка; 8 – кварцевая трубка; 9 – никелевый токоподвод; 10 – кварцевый чехол; 11 – катодный токоподвод; 12 – пробка кварцевой трубки; 13 – кварцевый чехол; 14 – крышка из плотного графита; 15 – кварцевая трубка; 16 – катод

Температуру в ячейке контролировали Pt-Rt/Rh термопарой 5. Чехол с термопарой опускали непосредственно в расплав на короткое время для

измерения температуры. Источником постоянного тока служил прибор GW INSTEK PSH-3610 (GW Instek group, Тайвань). Температуру в печи регулировали при помощи терморегулятора Варта ТП 403 (Варта, Россия). Напряжение на ячейке измеряли высокоомным мультиметром APPA 109 N (Appa technology, Тайвань).

Для устранения появления краевых эффектов при осаждении кремния проводилось сглаживание острых углов графитовых и стеклоуглеродных электродов. Серебряные, вольфрамовые и никелевые электроды готовились путем удаления поверхностных загрязнений обработкой набором абразивов с различным размером зерна до достижения блестящей поверхности. Далее образцы промывали в спиртовом растворе и сушили. Полировка поверхности металлических электродов не проводилась.

Полученные сплошные осадки кремния отмывали от электролита раствором соляной кислоты (1 мас. %) и анализировали. Поперечное сечение образцов полировали и травили концентрированным раствором  $3\text{HF}\cdot\text{HNO}_3$ .

### 3.2.3 Методы исследования

Шлифы поперечного сечения изготавливали при помощи режущего и шлифовального станков (Struers, Дания). Поперечный срез полученных покрытий полировали и травили концентрированным водным раствором  $3\text{HF}\cdot\text{HNO}_3$  для выявления микроструктуры полученных покрытий. Металлографическое исследование и микрофотографирование электрохимических осадков кремния проводили при помощи оптического микроскопа Altami Met 1M (Altami, Россия) с увеличением  $\times 50 - 2000$ . Морфологию и элементный состав образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, сопряженной с микрорентгеноспектральным анализом (СЭМ-МРСА) на приборе JSM-5900LV (Jeol, Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли

с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku DMAX-2200/pc (Rigaku, Япония).

Определение примесей в электролитических осадках, электролите, индивидуальных солях производили атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на приборе серии iCAP6300 Duo (Thermo Scientific inc., США).

Рамановские спектры межфазных границ Si/Ag и Si/C регистрировали с помощью микроскопа-спектрометра RENISHAW-1000 (Renishaw, Великобритания) с конфокальным микроскопом Leica DML (объектив 50×, 100×, режекторный фильтр и охлаждаемый детектор с зарядовой связью) при возбуждении спектров аргоновым лазером (длина волны 514,5 см<sup>-1</sup>, мощность 20 мВ) в диапазоне 50–1900 см<sup>-1</sup> и времени экспозиции 30–120 с. Спектральное разрешение ± 2 см<sup>-1</sup>, точность волнового числа около ± 1 см<sup>-1</sup>; лазерный пучок имел диаметр фокального пятна ~1 мкм.

### **3.3 Электрохимическое осаждение кремния в расплаве KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> на графите, стеклоуглероде, серебре, вольфраме и никеле**

На рисунке 3.2 представлен общий вид полученных осадков кремния и результаты рентгенофазового анализа. Электролитические осадки кремния (Рисунок 3.2, а-г) были темно-серого цвета с металлическим отблеском и имели хорошую адгезию к подложкам. По данным рентгенофазового анализа осадки на графите, серебре, стеклоуглероде и вольфраме являются однофазными (рисунок 3.2, а-г). На подложках из графита (рисунок 3.2, а) и серебра (рисунок 3.2, б) проявляется выраженная кристаллографическая ориентация (111) и (110) соответственно. При электроосаждении кремния на никелевой подложке (рисунок 3.2, д) получено темно-зеленое матовое покрытие и отмечено повышение хрупкости подложки.

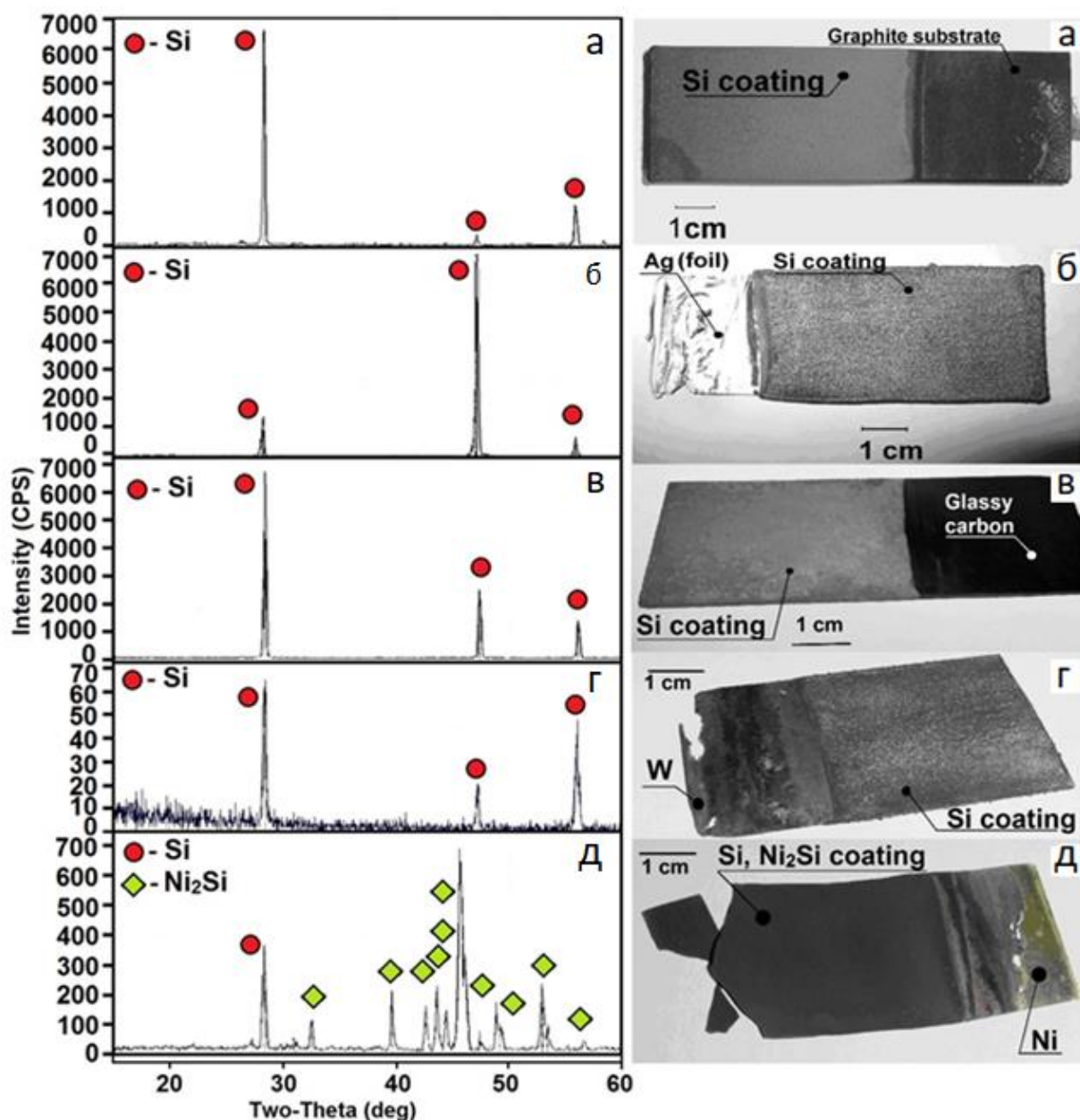


Рисунок 3.2 – Данные рентгенофазового анализа и общий вид осадков кремния, полученных при электролизе  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  расплава при 973 К и  $20 \text{ mA/cm}^2$  (Si/материал подложки): а-Si/графит; б-Si/серебро; в-Si/стеклоуглерод; г-Si/вольфрам; д-Si/никель

По данным рентгенофазового анализа образец д (рисунок 3.2) состоит из двух фаз. Кремний в процессе электроосаждения взаимодействует с никелевой подложкой с образованием  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , что согласуется с данными, представленными в работе [9].

Структуру полученных электролитических осадков исследовали металлографическим способом и при помощи сканирующей электронной микроскопии с МРСА. На рисунке 3.3 представлены микрофотографии шлифов полученных осадков.

Данные металлографических исследований (рисунок 3.3) показывают, что при электроосаждении формируются сплошные поликристаллические покрытия кремния с ориентированной столбчатой структурой. По границам зерен и на границе раздела Si/подложка наличие карбидных фаз не наблюдается (рисунок 3.3, б и в).

После обработки концентрированным водным раствором  $\text{3HF}\cdot\text{HNO}_3$  установлено, что полученные осадки являются сплошными, обладают хорошей адгезией. Однако на границах раздела Si/графит (рисунок 3.3, б) и Si/вольфрам (рисунок 3.3, г) наблюдалось незначительное отслаивание. Это может быть связано с механическим воздействием.

На шлифах а, б, в (рисунок 3.3) наблюдались разделяющие соседние зерна малоугловые границы с небольшим отклонением от нормали к подложке. Подобные структуры (рисунок 3.3, а-в) принято называть столбчатыми или колонарными. На шлифе г (рисунок 3.3) перпендикулярные границы зерен выражены менее четко по сравнению с горизонтальными границами. При осаждении на вольфрамовой подложке получена слоистая структура.

В литературе имеются сведения, что при электролизе фторидных расплавов углеродная подложка взаимодействует с кремнием с образованием карбидов. Так в работе [9] приведены результаты электроосаждения кремния на углеродную подложку из расплава  $\text{NaF-KF-Na}_2\text{SiF}_6$  при  $T = 1093\text{-}1223\text{ K}$  и показано, что на границе Si/C образуется промежуточный слой карбида кремния.

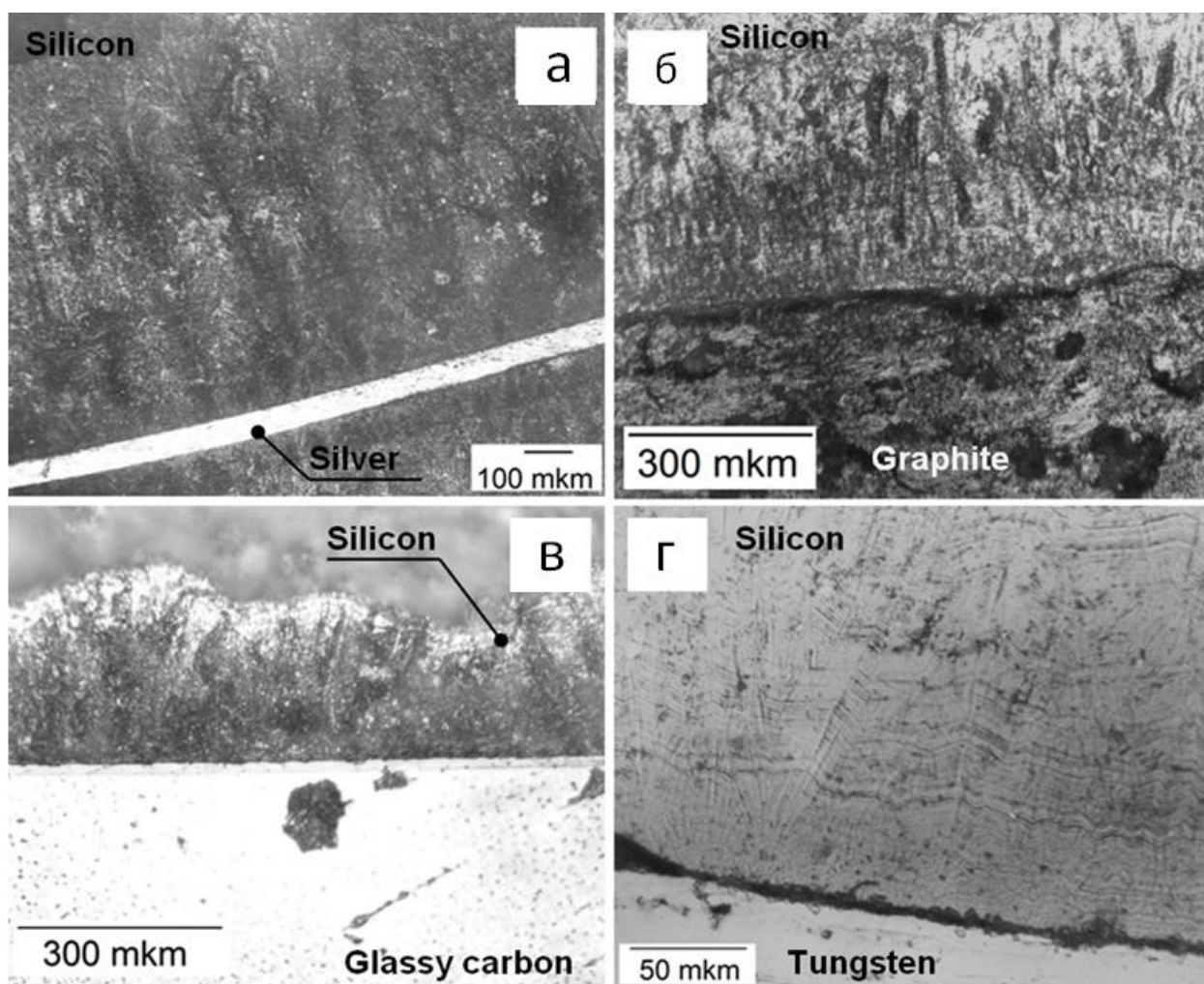


Рисунок 3.3 – Микрофотографии поперечного сечения осадков кремния при  $20 \text{ mA/cm}^2$  при  $973 \text{ K}$  на различных подложках: (а) серебро; (б) графит; (в) стеклоуглерод; (г) вольфрам

На рисунке 3.4 приведены СЭМ-изображения шлифов поперечного сечения границы осадок/подложка (верхний ряд) и карты распределения элементов (средний и нижний ряды).

Видно, что в электролитических осадках кремния на границе Si/углерод и Si/стеклоуглерод содержание углерода методом МРСА не обнаружено.

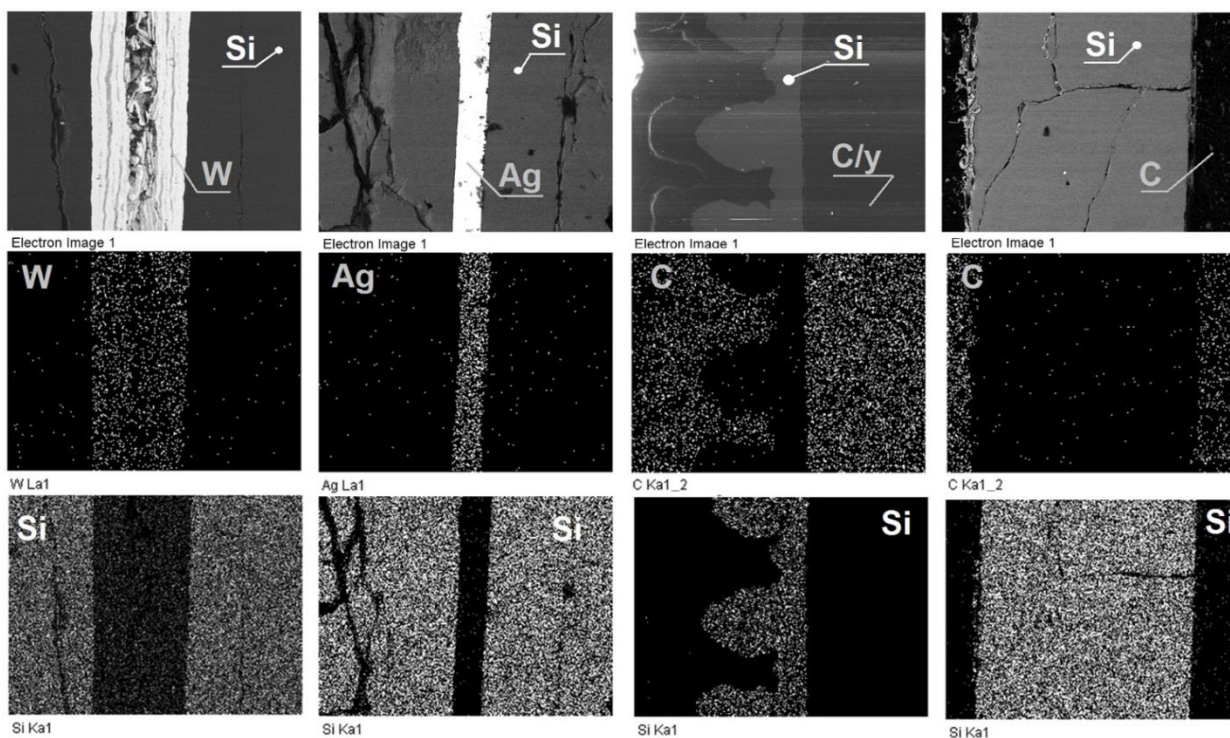


Рисунок 3.4 – Данные SEM и МРСА электролитических осадков кремния, полученных при  $20 \text{ mA/cm}^2$  в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при  $973 \text{ K}$  на вольфраме, серебре, стеклоуглероде и графите.

Границу осадок/подложка так же изучили методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Результаты исследования границы Si/C сравнивали с результатами рамановской спектроскопии границы Si/Ag. На рисунке 3.5 представлены результаты КР спектроскопии границы образцов Si/подложка, полученных электролизом  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  (10 мол. %) при  $973 \text{ K}$  и  $i_k = 0.02 \text{ A/cm}^2$ .

В высокочастотной области спектра 1 (рисунок 3.5) зарегистрированы полосы с максимумами  $1350 \text{ cm}^{-1}$  и  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , которые отвечают колебаниям  $sp^2$  и  $sp^3$  связанных атомов углерода соответственно [87, 88]. Установлено, что характеристических полос связанных с колебанием связей Si - C не обнаружено.

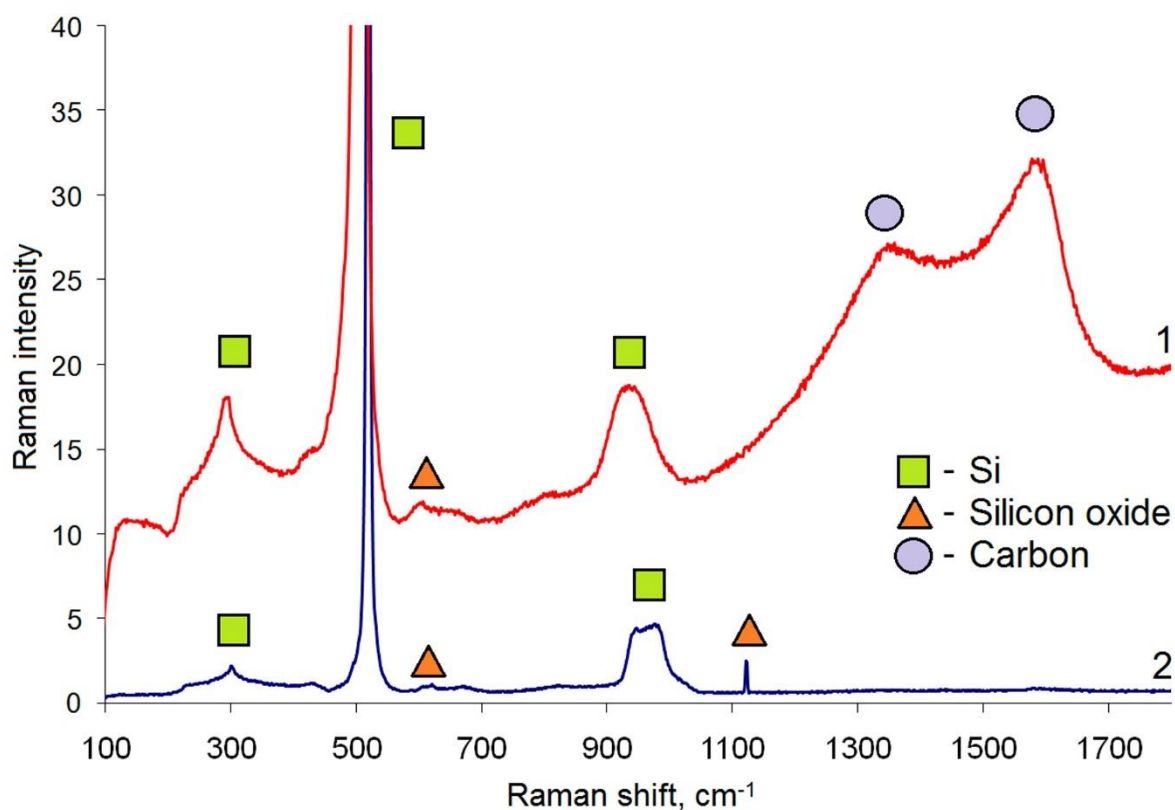


Рисунок 3.5 – Спектры комбинационного рассеивания границы Si/подложка осадков кремния, полученных в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ : 1 - Si/C подложка; 2 - Si/Ag подложка

На рисунке 3.6 представлены результаты КР спектроскопии границы Si/C, полученные при температурах 947-1103 К. С ростом температуры процесса электроосаждения кремния существенных изменений в спектрах не происходит.

На спектрах 1-4 (рисунок 3.6) проявляются колебательные полосы, относящиеся к фазам кремния, оксида кремния и углерода. Колебательные полосы, которые можно отнести к какому-либо типу колебаний Si-C, отсутствуют. На границе Si/C в электролитических осадках, полученных в температурном диапазоне 943-1103 К, не обнаружено продуктов взаимодействия кремния с углеродной подложкой. Вероятно, образования карбидной фазы не происходит из-за низкой температуры процесса или отсутствия других условий для взаимодействия кремния и углерода по сравнению с данными, представленными в работе [9].



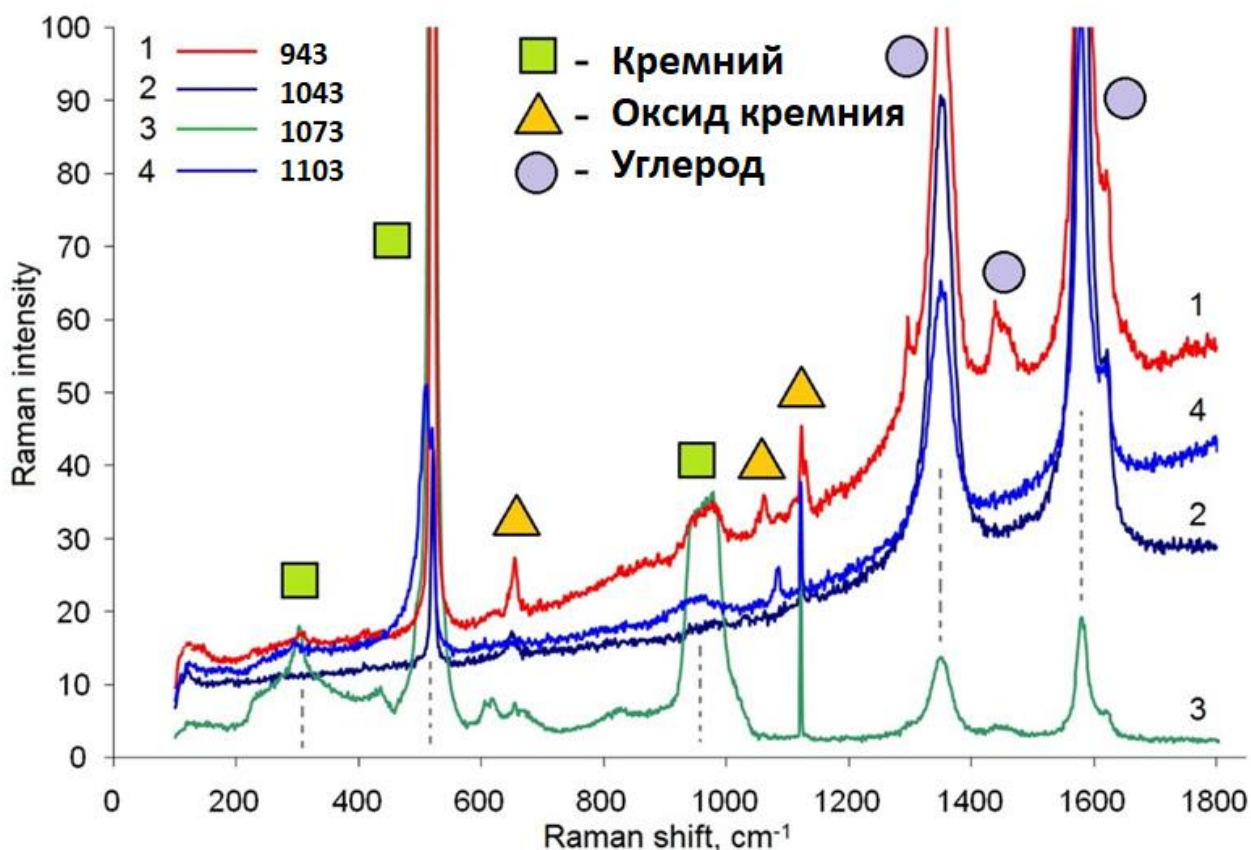


Рисунок 3.6 – Рамановские спектры границы Si/C поперечного сечения электролитических осадков кремния на графитовой подложке, полученного в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температурах: 1) 943 К; 2) 1043 К; 3) 1073 К; 4) 1103 К.

Также отсутствие следов карбида кремния на границе раздела Si/стеклоуглерод и Si/графит может быть обусловлено неидеальным состоянием поверхности электродов перед электроосаждением. В атмосфере воздуха поверхность углеродных материалов покрыта хемосорбированным кислородом вида  $\text{C}_x\text{O}_y$ . При формировании начальных слоев осадков кремния на электроде эти соединения будут взаимодействовать с кремнием по реакции:



Образовавшийся слой оксида кремния может экранировать поверхность электрода и препятствовать дальнейшему взаимодействию осажденного кремния с подложкой.

С целью уточнения возможности формирования карбида кремния на углеродсодержащих подложках, особенно на начальных стадиях процесса электроосаждения, были получены осадки кремния на стеклоуглероде при температуре 1023 К в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  в закрытой ячейке в атмосфере аргона [89].

На рисунке 3.7 приведены данные рентгеноструктурного анализа полученных образцов, свидетельствующие о формировании поликристаллического кремниевого осадка. Следы оксида кремния, найденные в осадке кремния, являются результатом окисления поверхности кремниевого осадка и результатом отмывки осадка.

На рисунке 3.8 приведены данные спектроскопии комбинационного рассеивания осадка кремния на стеклоуглеродном электроде, полученного при 1023 К в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  в атмосфере аргона. На диаграмме виден пик при  $510 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий кремнию. На левом плече основного пика виден малозаметный пик, который можно отнести к ограниченному содержанию оксида кремния  $\text{SiO}_2$ . При этом колебательных полос, соответствующих связи S-C, не наблюдается.

Таким образом, можно сделать вывод, что при электроосаждении кремния на стеклоуглероде при 1023 К в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  на границе кремний-углеродная подложка не образуется фаза Si-C.

На стеклоуглероде и графите в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  были получены сплошные осадки, что отчасти подтверждает мгновенный характер зарождения на углеродной подложке. Снижение содержания кремнийсодержащих ионов или повышение перенапряжения приводит к тому, что сплошные осадки сменяются дендритными. Это подтверждает, что электрохимическое восстановление кремния протекает в условиях квазиобратимой электрохимической реакции.

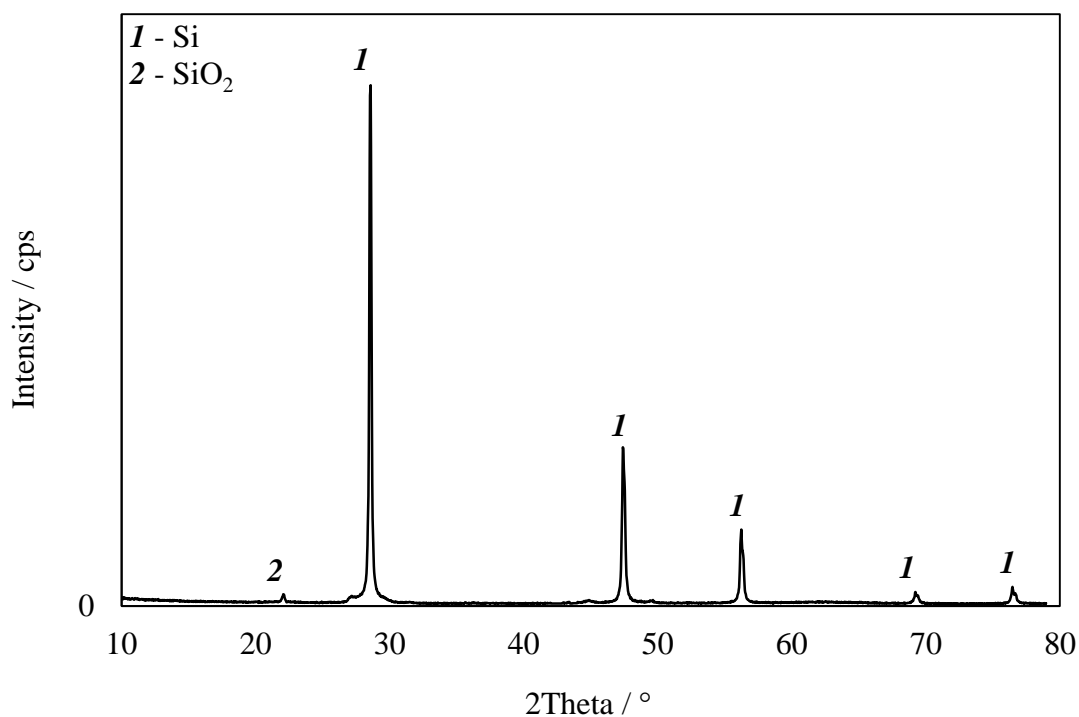


Рисунок 3.7 – Данные рентгеноструктурного анализа осадка кремния, полученного при 1023 К на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  в атмосфере аргона

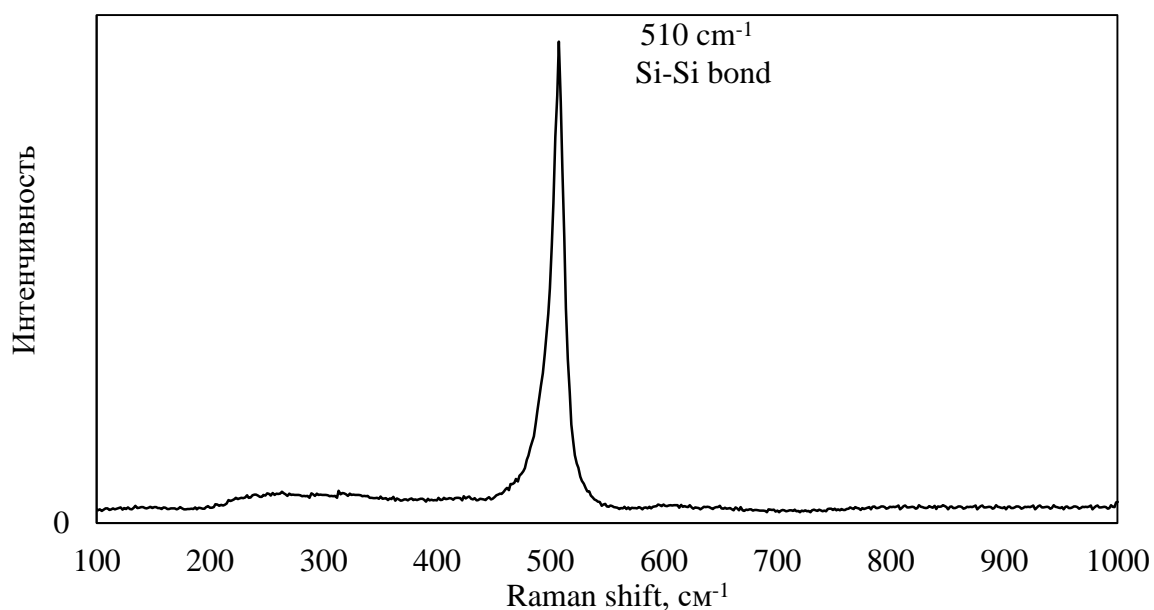


Рисунок 3.8 – Данные спектроскопии комбинационного рассеивания осадка кремния, полученного при 1023 К на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  в атмосфере аргона

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что расплав  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  является хорошим электролитом для получения как сплошных, так и волокнистых и дендритных осадков кремния, которые могут быть применены в качестве анодов для литий-ионных аккумуляторов.

### 3.4 Выводы по главе 3

1. Впервые исследовано электроосаждение кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температурах 953-1103 К на подложках из графита, стеклоуглерода, серебра, вольфрама, никеля. Получены сплошные поликристаллические однофазные кремниевые покрытия на графите, стеклоуглероде, серебре и вольфраме. Установлено, что слои кремния на графитовых и серебряных подложках имели столбчатую структуру и кристаллографическую ориентацию (111) и (110) соответственно. Показано, что сплошной осадок кремния на вольфраме имел слоистую структуру. Установлено, при кристаллизации кремния на никелевой подложке образуются фазы Si и  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .

2. Впервые исследовано взаимодействие углеродной подложки и кремния при электроосаждении из  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ . Установлено, что при электроосаждении кремния на графитовые электродные материалы в диапазоне температур 953-1103 К образования фазы SiC не происходит. Это позволяет использовать графитовую и стеклоуглеродную подложки для получения осадков кремния с широким диапазоном свойств в расплавах  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ .

3. Установлено, что в условиях получения кремния электролизом  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  расплава в диапазоне 953-1103 К серебро, графит, стеклоуглерод, вольфрам не взаимодействуют с кремнием.

## Заключение

1. Изучены механизмы катодной реакции восстановления кремния в расплавах  $\text{KF-KCl}(2:1 \text{ мол.})-\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KF-KCl}(2:1 \text{ мол.})-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2$ ,  $\text{KF-KCl}(2:1 \text{ мол.})-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{KOH}$ ,  $\text{KF-KCl}(2:1 \text{ мол.})-\text{KI-K}_2\text{SiF}_6$ .

Установлено, что процесс электровосстановления кремнийсодержащих ионов является одностадийным и протекает по схеме  $\text{Si(IV)}+4\text{e}=\text{Si(0)}$ . На зависимости  $I_p (v^{1/2})$  выявлены участки, соответствующие обратимой, квазиобратимой и необратимой электрохимическим реакциям.

В расплавах с кислородсодержащими добавками катодный процесс осложнён предшествующими химическими реакциями образования оксифторидных кремнийсодержащих ионов  $\text{SiO}_x\text{F}_y^{z-}$ .

Добавление 2 мол. % йодида калия в расплав  $\text{KF-KCl}(2:1 \text{ мол.})-\text{K}_2\text{SiF}_6(0.23 \text{ мол.}\%)$  не оказывает влияния на кинетику и механизм электрохимического восстановления кремния на стеклоуглероде.

2. Изучены закономерности процессов нуклеации/роста кремния на стеклоуглеродном электроде в расплавах на основе  $\text{KF-KCl} (2:1)$ , содержащих 0.23 мол. %  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и до 4 мол.%  $\text{KI}$ . Установлено, что начальные стадии электрокристаллизации кремния из этих расплавов в потенциостатических условиях протекают по механизму мгновенного зарождения с последующим диффузионно-контролируемым ростом.

На основе модели Шарифкера-Хиллза рассчитаны коэффициенты диффузии кремнийсодержащих ионов и плотности распределения зародышей на электроде. Средние значения коэффициентов диффузии уменьшаются от  $2.7 \cdot 10^{-5}$  до  $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  при увеличении содержания  $\text{KI}$  от 0 до 4 мол. %. Результаты электронно-микроскопических наблюдений количественно согласуются с рассчитанными значениями плотности распределения зародышей кремния на электроде. Выявлено, что на поздних стадиях роста

малые добавки KI (2–4 мол. %) способствуют формированию компактных осадков кремния.

3. Изучено электроосаждение Si из расплава KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> на подложках из графита, стеклоуглерода, серебра, вольфрама и никеля. Получены сплошные поликристаллические однофазные кремниевые покрытия с хорошей адгезией на графите, стеклоуглероде, серебре и вольфраме.

Установлено, что слои кремния на графитовых и серебряных подложках имели столбчатую структуру и кристаллографическую ориентацию (111) и (110) соответственно. Сплошной осадок кремния на вольфраме имел слоистую структуру. При кристаллизации кремния на никелевой подложке образуются фазы Si и Ni<sub>2</sub>Si.

Показано, что серебро, графит, стеклоуглерод и вольфрам не взаимодействуют с кремнием в условиях его получения электролизом KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> расплава в диапазоне температур 953-1103 К.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- $A$  – константа скорости нуклеации,  $\text{с}^{-1}$ ;
- $c$  – концентрация осаждаемых ионов в объеме электролита,  $\text{см}^{-3}$ ;
- $D$  – коэффициент диффузии осаждаемых ионов,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;
- $e$  – элементарный электрический заряд, Кл;
- $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;
- $I_{p1}, I_{p2}, I_{p3}$  – величина пика катодного тока при погружениях электрода на 0.5, 1.0 и 1.5 см соответственно, мА;
- $i_0$  – плотность тока обмена на границе кластер/электролит,  $\text{А}/\text{см}^2$ ;
- $i_g$  – плотность тока роста кластера,  $\text{А}/\text{см}^2$ ;
- $i_m$  – пик катодной плотности тока на хроноамперограмме,  $\text{мА}/\text{см}^2$ ;
- $k_b$  – постоянная Больцмана, Дж/К;
- $k$  и  $k'$  – коэффициенты,  $k = (8\pi c_0)^{1/2}$ ,  $k' = 4k/3$ ;
- $M$  – молярная масса осаждаемого вещества, г/моль;
- $N$  – плотность зародышей на электроде,  $\text{см}^{-2}$ ;
- $N_0$  – плотность активных центров (дефектов),  $\text{см}^{-2}$ ;
- $N_A$  – постоянная Авогадро;
- $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
- $R_k$  – радиус полусферического кластера, см;
- $S$  – площадь электрода,  $\text{см}^2$ ;
- $S_1, S_2, S_3$  – расчетная площадь электрода при погружениях электрода на 0.5, 1.0 и 1.5 см соответственно,  $\text{см}^2$ ;
- $S_{\text{уд}}$  – удельная площадь порошка  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{см}^{-1}$ ;
- $T$  – температура, К;
- $t$  – время, с;
- $t_m$  – время достижения пика катодной плотности тока на хроноамперограмме, с;
- $u$  – момент появления кластера, с;
- $z$  – валентность осаждаемых ионов;



$\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты переноса заряда,  $\alpha + \beta = 1$ ;  $f = ze/kT$ ,

$\Delta S$  – вклад мениска на трехфазной границе электрод/электролит/газовая фаза,  $\text{см}^2$ ;

$(\partial c / \partial i_p)_0$  – отношение концентрации кремнийсодержащих ионов в расплаве до добавления  $\text{SiO}_2$  или КОН к значению пика катодной плотности тока, моль/(мА·см);

$\partial c / \partial t$  – скорость изменения концентрации электроактивных кремниевых комплексов от времени выдержки расплава, моль/( $\text{см}^3 \cdot \text{с}$ );

$\partial i_p / \partial t$  – тангенс угла наклона зависимости пика катодной плотности тока электрохимического восстановления кремния от времени выдержки расплава мА/( $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ );

$\partial n_s / \partial t$  – скорость растворения порошкообразного  $\text{SiO}_2$ , моль/( $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ );

$\eta$  – перенапряжение, В;

$\vartheta$  и  $\vartheta_{\text{ex}}$  – доля поверхности электрода, покрытая плоскими диффузионными зонами с учетом и без учета их перекрытия соответственно;

$v$  – скорость развертки потенциала, В/с;

$\rho$  – плотность, г/ $\text{см}^3$ ;

$\tau$  – время жизни кластера,  $\tau = t - u$ , с;

$v$  – объем одного атома новой фазы,  $\text{см}^3$ ,  $v = M / \rho N_A$ ;

$\omega_{\text{SiO}_2}$  – массовая доля  $\text{SiO}_2$  в расплаве;

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chigondo F. From Metallurgical-Grade to Solar-Grade Silicon: An Overview / F. Chigondo // *Silicon*. – 2018. – V. 10. – P. 789–798.

2. Исаков А.В. Электролитическое получение кремния из галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 – Екатеринбург, 2009. 113 с.

3. Чемезов О.В. Структура нано- и микрокристаллических осадков кремния полученных электролитическим рафинированием Si в расплаве KCl-CsCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> / О.В. Чемезов, О.Н. Виноградов-Жабров, А.П. Аписаров, А.В. Исаков, С.В. Плаксин, И.М. Поволоцкий, А.М. Мурзакаев, В.Б. Малков, Ю.П. Зайков // *Перспективные материалы: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества*. – 2010. – № 9. – С. 277–282.

4 . Исаков А.В. Электрохимическое получение тонких пленок Si в расплавах KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> / А.В. Исаков, К. Чанг, С. Джанг, Ю.П. Зайков // *Цветные металлы*. – 2017. – № 11. – С. 49–54.

5. Исаков А.В. Получение сплошных осадков Si электролизом фторидно-хлоридных расплавов солей / А.В. Исаков, А.П. Аписаров, О.В. Чемезов, Ю.П. Зайков // *Фторидные технологии: тезисы докладов 2-ой Всероссийской научно-практической конференции*. – 2011. – С. 30.

6. Чемезов О.В. Электрохимический способ получения сплошных слоев кремния / О.В. Чемезов, А.П. Аписаров, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // *Патент РФ № 2491374; опубл. 27.08.2013. Бюл. № 24*.

7. Чемезов О.В. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава KCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов / О.В. Чемезов, А.В. Исаков, А.П. Аписаров, М.С Брезестовский, О.В. Бушкова, Н.Н. Баталов, Ю.П. Зайков, А.П. Шашкин // *Электрохимическая энергетика*. – 2013. – Т. 13. – № 4. – С. 201–204.

8. Zaykov Yu.P. Interaction between  $\text{SiO}_2$  and a  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  melt / Yu.P. Zaykov, A.V. Isakov, I.D. Zakiryanova, O.G. Reznitskikh, O.V. Chemezov, A.A. Redkin // *Journal Physical Chemistry B*. – 2014. – V.118. – P.1584–1588.
9. Bieber A.L. Silicon electrodeposition in molten fluorides / A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibularo, L. Cassayre, P. Taxil, P. Chamelot // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 62. – P. 282–289.
10. Кузнецова С.В. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве / С.В. Кузнецова, В.С. Долматов, С.А. Кузнецов // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45. – № 7. – С 797–803.
11. Haaberg G.M. Electrodeposition of silicon from fluoride melts / G.M. Haaberg, L. Faniyeh, A.M. Martinez, K.S. Osen // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 100. – P. 226–228.
12. De Lepinay J. Electroplanting silicon and titanium in molten fluoride media / J. De Lepinay, J. Bouteillon, S. Traore, D. Renaud, M.J. Barbier // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1987. – V. – 17. – P. 294–302.
13. Maeda K. Silicon electrodeposition in water-soluble  $\text{KF-KCl}$  molten salt: investigations on the reduction of  $\text{Si(IV)}$  ions / K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagivara, T. Homma // *Journal Electrochemistry Society*. – 2015. – V. 162 (9). – P. D444–D448.
14. Cai Z. Electrochemical behavior of silicon in the  $\text{NaCl-KCl-NaF-SiO}_2$  / Z. Cai, Y. Li, X. He, J. Liang // *Metallurgical and material transaction B*. – 2010. – № 8. – V. 41. – P. 1033–1137.
15. 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.
16. Cai Z.. Electrochemical behavior of silicon compound in  $\text{LiF-NaF-KF-Na}_2\text{SiF}_6$  molten salt / Z. Cai, Yu. Li, W. Tian // *Ionics*. – 2011. – V. 17. – P. 821–826.

17. Бойко О.И. Электровосстановление Si(IV) из фторидно-хлоридного расплава / О.И. Бойко, Ю.К. Делимарский, Р.В. Чернов // Украинский химический журнал. – 1985. – Т. 51. – № 4. – С. 385–390.
18. Li J. Electrochemical Behavior of Si(IV) on the Mo Electrode in the  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO--SiO}_2$  Melt / J. Li, H. Ren, X. Yin, J. Lu, J. Li // Russian Journal Electrochemistry. – 2019. – V. 55. – № 5. – P. 392–400.
19. Кушхов Х.Б. Электровосстановление кремния (IV) на фоне расплава  $\text{NaCl--Na}_3\text{AlF}_6$  / Х.Б. Кушхов, В.В. Малышев, С.Г. Гасвиани, В.И. Шаповал // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57. – № 10. – С. 1097–1100.
20. 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.
21. Колотий А.А. Электродная функция платины в расплавах. II. Кислородная функция платины / А.А. Колотий, Ю.К. Делимарский // Украинский химический журнал. – 1962. – Т. 28. – №1. – С. 53–59.
22. Chartrand P. Thermodynamic Evaluation and Optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca//F, Cl Reciprocal System Using the Modified Quasi-chemical Model, P. Chartrand and A. D. Pelton // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2001. – V. 32. – P. 1417-1430.
23. Zhuk S.I. Silicon electrodeposition from chloride-fluoride melts containing  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{SiO}_2$  / Zhuk S.I., Isaev V.A., Grishenkova O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Zaykov Yu.P. // Journal Serbian. Chemical Society. – 2017. – V. 82 (1). – P. 51–62.
24. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / Галюс З. – Москва : Мир, 1971. – 553 с.
25. Grujicic D. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms / D. Grujicic, B. Pesic // Electrochimica Acta. – 2002. – V. 47. – P. 2901–2912.

26. Radisic A. The morphology and nucleation kinetics of copper islands during electrodeposition / A. Radisic, P.M. Vereecken, P.C. Searson, F.M. Ross // *Surface Science*. – 2006. – V. 600. – P. 1817–1826.

27. Mamantov G. Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential / G. Mamantov, D.L. Manning, J.M. Dale // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1965. – V. 9. – P. 253–259.

28. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин – Москва : Наука, 1976. – 279 с.

29. Гамбург Ю.Д. Теория и практика электроосаждения металлов: пер. с англ. / Ю.Д. Гамбург, Дж. Зангари // Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, – 2015. – 441 с.

30. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Гамбург Ю.Д. – Москва : Янус-К. 1997. – 384 с.

31. Budevski E. Electrochemical Phase Formation and Growth: an introduction to the initial stages of metal deposition / E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz – Weinheim, New York: VCH. 1996. – 411 p.

32. Staikov G. The Impact of Electrocrystallization on Nanotechnology, in: *Electrocrystallization in Nanotechnology* / G. Staikov, A. Milchev – Weinheim: Wiley-VCH. 2007. – P. 1–29.

33. Bicelli L.P. A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition / L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo // *Journal of Electrochemical Science*. – 2008. – V.3. – P. 356–408.

34. Исаев В.А. Электрохимическое фазообразование / В.А. Исаев – Екатеринбург : УрО РАН, 2007. – 124 с.

35. Hills G.J. Electrochemical nucleation from molten salts – II. Time dependent phenomena in electrochemical nucleation / G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson // *Electrochimica Acta*. – 1974. – V. 19. – P. 671–680.

36. Fletcher S. Electrochemical deposition of hemispherical nuclei under diffusion control. Some theoretical considerations / S. Fletcher // *Journal Of the Chemical Society, Faraday Transactions 1.* – 1983. – V. 79. – P. 467–479.

37. Данилов А.И. Современные представления о процессах образования и роста зародышей новой фазы в потенциостатических условиях / А.И. Данилов, Ю.М. Полукаров // *Успехи химии.* – 1987. – Т. 56. – № 7. – С. 1082–1104.

38. Isaev V.A. Three-dimensional electrochemical phase formation / V.A. Isaev, A.N. Baraboshkin // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1994. – V. 377. – P. 33–37.

39. Милчев А. Электрокристаллизация: зародышеобразование и рост нанокластеров на поверхности твердых тел / А. Милчев // *Электрохимия.* – 2008. – Т. 44. – № 6. – С. 669–697.

40. Milchev A. A galvanostatic study of electrochemical nucleation / A. Milchev, M.I. Montenegro // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1992. – V. 333. – P. 93–102.

41. Isaev V.A. Kinetics of electrochemical nucleation and growth / V.A. Isaev, O.V. Grishenkova // *Electrochemistry Communications.* – 2001. – V. 3. – P. 500–504.

42. Hasse U. Nucleation-growth kinetics of the oxidation of silver nanocrystals to silver halide crystals / U. Hasse, S. Fletcher, F. Scholz // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2006. – V. 10. – P. 833–840.

43. Isaev V.A. Galvanostatic phase formation / V.A. Isaev, O.V. Grishenkova // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2014. – V. 18. – P. 2383–2386.

44. Fletcher S. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential / S. Fletcher, C.S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, G. Nelson // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1983. – V. 159. – P. 267–285.

45. Pritzker M.D. Voltammetric response for the diffusion-controlled electrodeposition onto growing hemispherical nuclei / M.D. Pritzker // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1988. – V. 243. – P. 57–80.

46. Mirkin M.V. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential / M.V. Mirkin, A.P. Nilov // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1990. – V. 283. – № 1-2. – P. 35–51.

47. Isaev V.A. On the theory of cyclic voltammetry for formation and growth of single metal cluster / V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, A.V. Kosov, O.L. Semerikova, Yu.P. Zaykov // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2017. – V. 21. – P. 787–791.

48. Исаев В.А. Моделирование потенциодинамического и гальваностатического фазообразования в расплавах / В.А. Исаев, О.В. Грищенкова, А.В. Косов, О.Л. Семерикова, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2017. – № 1. – С. 43–53.

49. Isaev V.A. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth / V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, Yu.P. Zaykov // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2018. – V. 22. – P. 2775–2778.

50. Исаев В.А. Анализ геометрико-вероятностных моделей электрокристаллизации / В.А. Исаев, О.В. Грищенкова, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2016. – № 5. – С. 355–370.

51. Hyde M.E., Compton R.G. A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth / M.E. Hyde, R.G. Compton // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2003. – V. 549. – P. 1–12.

52. Abyaneh M.Y. Calculation of overlap for nucleation and three-dimensional growth of centres / M.Y. Abyaneh // *Electrochimica Acta*. – 1982. – V. 27. – № 9. – P. 1329–1334.

53. Scharifker B.R. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation/ B.R. Scharifker, G.J. Hills // *Electrochimica Acta*. – 1983. – V. 28. – № 7. – P. 879–889.

54. Scharifker B.R. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site / B.R. Scharifker, J. Mostany // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1984. – V. 177. – P. 13–23.

55. Sluyters-Rehbach M. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization. Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth / M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1987. – V. 236. – P. 1–20.

56. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth / V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, Yu.P. Zaykov // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2018. – V. 818. – P. 265–269.

57. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / Колмогоров А.Н. // *Известия АН СССР. Серия математическая*. – 1937. – № 3. – С. 355–359.

58. Kosov A.V. Simulation of Diffusion-Controlled Growth of Interdependent Nuclei under Potentiostatic Conditions / A.V. Kosov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev, Y. Zaikov // *Materials*. – 2022. – V. 15. – P. 3603.

59. Lemineur J.-F. Optical Monitoring of the Electrochemical Nucleation and Growth of Silver Nanoparticles on Electrode: From Single to Ensemble Nanoparticles Inspection / J.-F. Lemineur, J.-M. Noël, C. Combellas, F. Kanoufi // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – V. 872. – P. 114-043.

60. Carleton K.L. Electrochemical nucleation and growth of silicon in molten fluorides / K.L. Carleton, J.M. Olson, A. Kibbler // *Journal Electrochemical Society*. – 1983. – V. 130. – P. 782–786.

61. Stern K.H., McCollum M.E. Electrodeposition of silicon from molten salts / K.H. Stern, M.E. McCollum // *Thin Solid Films*. – 1985. – V. 124. – P.129–134.



62. Parasotchenko Yu. Study of the Silicon Electrochemical Nucleation in LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt / Yu. Parasotchenko, A. Suzdaltsev, O. Pavlenko, Yu. Zaykov // Journal Electrochemical Society. – 2023. – V. 170. – P. 022505.

63. Zaykov Yu.P. Electrochemical nucleation and growth of silicon in the KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt/ Yu.P. Zaykov, S.I. Zhuk, A.V. Isakov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2015. – V. 19. – P. 1341–1345.

64. Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> / Ю.П. Зайков, С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, В.А. Исаев // Расплавы. – 2016. – № 5. – С. 441–454.

65. Худорожкова А.О. Получение кремния электролизом расплавов KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : дис. ... канд. хим. наук : 2.6.9 / Худорожкова Анастасия Олеговна. – Е., 2022. – 142 с.

66. Пат. 2272785 РФ МПК C25B 1/00 Способ получения высокочистого порошка кремния из тетрафторида кремния с одновременным получения фтора, способ отделения кремния от расплава солей, полученные вышеуказанным способом порошок кремния и элементарный фтор и способ получения тетрафторида кремния / Карелин А.И. [и др], РФ; Патентообладатель: ООО «Гелиос» – заявл. 12.08.2004; опубл. 27.03.2006.

67. Межд. заявка WO2008/156372 МПК C25C3/34 Method for recovering elemental silicon from cutting remains / T. Ulset, NO; Applicants: Tormod Gjestlands (NO) – заявл. 18.06.2008; опубл. 24.12.2008.

68. Rao M.G. Electrowinning of silicon from K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-molten fluoride systems/ M.G. Rao, D. Elwel, R.S. Feigelson // Journal Electrochemical Society. – 1980. – V. 127. – № 9. – P. 1940–1944.

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

70. Oishi T. Electrorefining of silicon using molten salt and liquid alloy electrodes / T. Oishi, K. Koyama, Tanaka M. // Journal Electrochemistry Society. – 2016. – V. 163 (14). – P. 385-389.

71. Maeda K. A New Electrodeposition Process of Crystalline Silicon Utilizing Water-Soluble KF–KCl Molten Salt / K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma // ECS Transactions. – 2014. – V. 64. – P. 285–291.

72. Olsen E. Three-layer electrorefining of silicon / E. Olsen, S. Rolseth // Metallurgical and materials transaction B. – 2010. – V. 41B. – P. 295–302.

73. Chemezov O.V., Vinogradov-Jabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaxin S.V., Malkov V.B., Zaikov Yu.P. Structure nano- and micro-crystalline silicon deposits obtained by electrolytic refining in the KCl-CsCl-KF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt / Chemezov O.V., Vinogradov-Jabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaxin S.V., Malkov V.B., Zaikov Yu.P. // Proc. Silicon for the Chemical and Solar Industry X, – Trondheim, Norway, Department of Materials Science and Engineering Norwegian University of Science and Technology. – 2010. – N-7491. – P. 71–77.

74. Lai Y.Q. Study on the morphology evolution and purification of electrorefined silicon / Y.Q. Lai, M. Jia, Z. L. Tian, J. Li, J.F. Yan, J.G. Yi, Z.G. Wang, Y.X. Liu // Metallurgical and materials transaction A. – 2010. – V.41A. – № 8. – P. 929–935.

75. Пат. 2399698 РФ МПК C25C 3/34 Способ получения кремния нано- и микроволокнистой структуры / Заиков Ю.П. [и др.], РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 16.11.2009; опубл. 20.09.2010.

76. Пат. 2427526 РФ МПК В82В 3/00 Способ получения кремния нано- и микроволокон кремния электролизом диоксида кремния из расплавов солей / Заиков Ю.П. [и др.], РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 01.06.2010; опубл. 27.09.2011.

77. Yasuda K., Shimaо T., Hagiwara R., Homma T., Nohira T. Electrolytic production of silicon using liquid zinc alloy in molten  $\text{CaCl}_2$  / K. Yasuda, T. Shimaо, R. Hagiwara, T. Homma, T. Nohira // Journal Electrochemistry Society. – 2017. – V. 164 (8). – P. 5049-5056.

78. 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.

79. 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.

80. 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. – № 12. – С. 58–61.

81. Voен R. Electrodeposition of silicon in fluoride melts / R. Voен, J. Bouteillon // Journal of applied electrochemistry. – 1983. – 13. – pp. 277-288.

82. Stubergh J.R., Liu Z. Preparation of Pure Silicon by Electrowinning in a Bytownite-cryolite Melt / J.R. Stubergh, Z Liu. // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1996. – V. 27B. – P. 895–900.

83. Moore J.T. Fused-salt electrodeposition of thin-layer silicon / J.T. Moore, T.H. Wang, M.J. Heben, K. Douglas, T.F. Ciszek // Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. September 29 – October 3. – 1997. – Anaheim, California. NREL/CP-450-22928. UC Category. – P. 1250.

84. Rao G., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of silicon onto graphite / G. Rao, D. Elwell, R.S. Feigelson // Journal Electrochemistry Society. – 1981. – V. 128. – P. 1708–1711.

85. Исаков А.В. Электролитическое получение Si из фторидно-хлоридных расплавов солей. Характеристика электролитических осадков / А.В. Исаков // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №4(1). – С. 214-215.

86. Zhuk S.I Electrodeposition of Continuous Silicon Coatings from the KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melts / S.I. Zhuk, A.V. Isakov, A.P. Apisarov, O.V. Grishenkov, V.A. Isaev, E.G. Vovkotrub, and Yu.P. Zaykov // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – 164 (8). – H5135-H5138.

87. Vaccaro G. Structural properties of range-II and range-III order in amorphous-SiO<sub>2</sub> probed by electron paramagnetic resonance and Raman spectroscopy / G. Vaccaro, G. Buscarino, S. Agnello, G. Messina, M. Carpanese, F.M. Gelardi // The European Physical Journal B. – 2010. – 76 B. – P. 197–201.

88. Zhao G.M. Raman scattering characterization of a carbon coating after low-energy argon ion bombardment / G.M. Zhao, Y.Q. Yang, W. Zhang, X. Luo, R.J. Zhang, Y. Chen // Physica B. – 2011. – V. 406. – P. 3876–3884.

89. Жук С.И. Электроосаждение кремния из расплавов KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> / С.И. Жук, Л.М. Минченко<sup>1</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1,2</sup>, А.В. Исаков<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков // *Металлургия цветных металлов*. – 2023. – Т. 29. – №. 3 – P. 17–26.