

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2023 519**
(22) Paraiškos padavimo data: **2023-05-19**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2024-11-25**
(45) Patento paskelbimo data: **2025-01-27**

(73) Patento savininkas:

Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, 02300 Vilnius, LT

(72) Išradėjas:

Eimutis JUZELIŪNAS, LT
Putinas KALINAUSKAS, LT
Asta GRIGUCEVIČIENĖ, LT
Konstantinas LEINARTAS, LT
Laurynas STAIŠIŪNAS, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

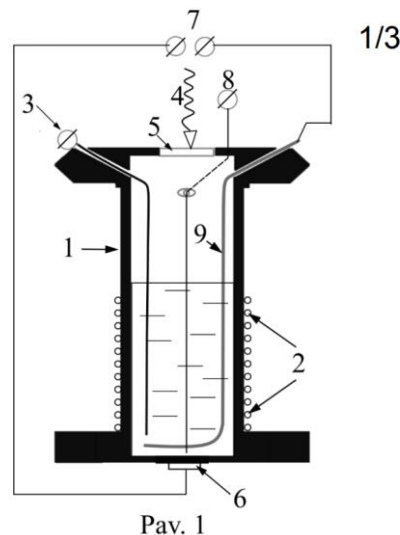
Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, 8, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Fotoelektrocheminis silicio pagrindu dangų formavimo joniniuose skysčiuose būdas

(57) Referatas:

Išradimas yra skirtas fotoelektrocheminiam silicio-anglies dangų formavimui joniniuose skysčiuose ant p-tipo puslaidininkių, o taip pat metalų ir jų lydinių. Formavimas vyksta joniniame skystyje su silicio chlorido (SiCl_4) pirmtaku ant p-tipo silicio (p-Si) ar p-tipo galio selenido (p-GaSe) substratų, juos sužadinant regimojo spektro šviesa. Apšviečiant elektrodą, yra generuojami fotoelektronai, kurie įlaidina substratą katodinės reakcijos atžvilgiu ir skatina silicio ir anglies išskyrimo reakcijas. Pasiūlytu būdu yra suformuojamos šviesai jautrios ir elektrai laidžios silicio bei silicio-anglies struktūros, kurios gali būti nusodintos ant bet kokių elektrai laidžių paviršių. Pavyzdžiui, yra demonstruojamas silicio ir anglies dangų fotoelektrocheminis išskyrimas ant techniškai svarbaus aliuminio-vario lydinio AA 2024. Šios dangos yra svarbios aliuminio gaminių apsaugai nuo degradacijos (korozijos) agresyvioje aplinkoje.



TECHNIKOS SRITIS, KURIAI SKIRIAMAS IŠRADIMAS

Išradimas yra skirtas fotoelektrocheminiam silicio-anglies išskyrimui ir dangų formavimui joniniuose skysčiuose ant p-tipo puslaidininkių, metalų ir jų lydinių.

TECHNIKOS LYGIS

Silicis (Si) yra ypatingai svarbi medžiaga fotovoltaiškos ir elektronikos technologijose, nes: (i) šio elemento gausu Žemės plutoje; (ii) jis yra pigus, tvirtas ir draugiškas aplinkai; (iii) Si draudžiamosios energijos tarpas (1,12 eV) gerai atitinka saulės spektro energiją.

Elektrocheminis silicio dangų nusodinimas yra labai svarbus daugelyje taikymo sričių, kaip antai, fotovoltaiškoje, antirefleksinių dangų gamyboje, elektrocheminiame vandenilio išskyrimo, srovės šaltiniuose, metalų ir jo lydinių apsaugoje nuo korozijos, jutikliuose ir pan. Silicio nusodinimas kambario temperatūroje yra problemiškas dėl šio elemento žemo specifinio elektrinio laidumo. Todėl, silicio elektrocheminis išskyrimas yra atliekamas aukštesnėse temperatūrose, pavyzdžiui, ties 800 °C išlydytuose ličio–kalio–silicio fluoriduose, ar kalcio chloride su silicio oksido priedu. Yra žinomi ir ultra- aukštų temperatūrų procesai, kuriuose silicis elektrochemiškai išskiriamas esant temperatūroms aukštesnėms, nei jo lydymosi temperatūra (>1410 °C). Šie procesai yra plačiai aprašyti monografijoje: E. Juzeliūnas, "Silicon. Electrochemistry, production, purification and applications". Willey-VCH, (2023) ISBN 978-3-527-34897-8 268 pages; DOI:10.1002/9783527831913.)

Minėtieji aukštatemperatūriniai metodai yra neekonomiški ir neekologiški dėl didelių energijos sąnaudų, šiltnamio efektą sukeliančių dujų išskyrimo, technologinio sudėtingumo, o taip pat dėl poreikio naudoti brangias specifines medžiagas, kurios būtų atsparios aukštomis temperatūroms.

Yra žinomas elektrocheminis anglies - silicio karbido formavimo būdas aprašytas straipsnyje: Juzeliūnas, E.; Fray, D. J.; Kalinauskas, P.; Valsiūnas, I.; Niaura, G.; Selskis, A.; Jasulaitienė, V. Electrochemical synthesis of photoactive carbon-carbide structure on silicon in molten salt. *Electrochem. Commun.* 2018, 90, 6-10. DOI: 10.1016/j.elecom.2018.03.003 (Open access). Elektrochemiškai yra nusodinama silicio-anglies-silicio karbido (Si-C-SiC) struktūra išlydytos druskos

(CaCl_2) elektrolite esant 950°C temperatūrai. Anglies šaltiniu (pirmtaku) yra naudojamas anglinis anodas.

Žinomo būdo trūkumai yra šie: (i) anglis nėra įterpiama į silicį, ji nusodinama ant silicio paviršiaus; (ii) aukštoje temperatūroje susiformuoja papildomas komponentas - silicio karbidas; (iii) elektrocheminis procesas vyksta esant 950°C temperatūrai, todėl metodas yra neekonomiškas dėl jo imlumo energijai; (iv) anglies pirmtaku yra naudojamas anglinis anodas, kuris proceso metu į aplinką išskiria nepageidautiną anglies dvideginį.

Pagal fotoelektrocheminį formavimo principą, artimiausias analogas yra aprašytas straipsnyje: Tsuyuki, Y.; Takai, H.; Fukunaka, Y.; Homma, T. Formation of Si thin films by electrodeposition in ionic liquids for solar cell applications. Jpn. J. Appl. Phys. 2018, 57, 08RB11. DOI: 10.7567/JJAP.57.08RB11. Darbe aprašytas fotoelektrocheminis gyno Si plono sluoksnio formavimas joniniame skystyje panaudojant SiCU pirmtaką ir AlCl_3 dopingo priedą ant n-tipo silicio fotoelektrodo. Naudojama fotoelektrocheminė celė, pagaminta iš stiklo, su Ag/Ag^+ lyginamuoju ir Pt pagalbiniu elektrodu. Lyginamasis elektrodas yra standartinis, jis reikalingas kontroliuoti darbinio elektrodo potencialą. Darbiniais elektrodais naudoti n-tipo Si bei Au substratas, nusodintas ant Cr pasluoksnio. Potencialų skirtumas užduodamas išoriniu prietaisu - potenciostatu. Elektros srovė tarp lyginamojo ir darbinio elektrodų neteka. Elektros srovė teka tarp pagalbinio Pt elektrodo ir darbinio elektrodo, ant kurio vyksta elektrocheminis nusodinimas. Darbinis n-Si elektrodas turėjo aukštą dopingo koncentraciją (elektrinė varža $-1.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) ir yra priskirtintinas degeneravusio puslaidininkio kategorijai. Celė užpildoma joninu skysčiu (TMHA-TFSI) su $0,5 \text{ M SiCl}_4$ ir $8,8 \times 10^{-4} \text{ M AlCl}_3$ priedais. Darbinis elektrodas apšviečiamas kvarco halogenine lempa (30 W m^{-2}) ir darbiniam elektrodui suteikiamas neigiamas elektrocheminis potencialas (įtampa).

Artimiausio analogo trūkumas yra tas, kad jame darbinio elektrodu yra naudojamas n- tipo puslaidininkis (n-Si). Apšviečiant n-tipo puslaidininkį, elektrocheminės redukcijos procesas yra ne greitinamas, bet stabdomas, nes puslaidininkyje yra generuojamos skylės, kurios skatina anodinį procesą, t. y. elektronų pernašą nuo tirpalo aktyvių komponentų į puslaidininkį. Todėl Si plono sluoksnio formavimas ant nedegeneravusio n-tipo puslaidininkio yra probleminis. Be to nėra galimybės suformuoti Si pagrindu kitokių dangų, pavyzdžiui Si-C dangų.

SPRENDŽIAMA TECHNINĖ PROBLEMA

Išradimu siekiama praplėsti fotoelektrocheminiu būdu formuojamų Si pagrindu dangų asortimentą, pavyzdžiui suformuoti silicio-anglies (Si-C) dangas ant p-tipo puslaidininkių (p-Si, p-GaAs). Taip pat siekiama praplėsti medžiagų asortimentą ant kurių galima būtų formuoti fotoelektrocheminiu būdu Si ir Si-C dangas, pavyzdžiui ant lengvųjų metalų lydinių, tokių kaip aliuminio-vario (Al-4Cu) lydinio.

IŠRADIMO ESMĖS ATSKLEIDIMAS

Pagal pasiūlytą išradimą fotoelektrocheminiame dangų silicio pagrindu formavimo joniniuose skysčiuose būde, kuriame naudojama fotoelektrocheminė celė su darbinio elektrodo, standartiniu lyginamuoju elektrodo ir pagalbinio elektrodo, kur fotoelektrocheminė celė užpildoma joninio skysčio elektrolitu (TMHA-TFSI) bei SiCl_4 pirmtaku, minėtoje fotoelektrocheminėje celėje vykdoma elektrolizė, kurios metu darbinio elektrodo substratas yra apšviečiamas regimaja šviesa, suteikiant jam elektrocheminį potencialą, kur darbinio elektrodo substratas yra iš p-tipo puslaidininkių arba iš elektrai laidžių metalų ar jų lydinių.

Darbinio elektrodo substratas, kaip p-tipo puslaidininkis, yra pasirinktas iš grupės, apimančios p-Si, p-GaAs, p-Ge.

Darbinio elektrodo substratas, kaip elektrai laidus metalas ar metalų lydinys, yra pasirinktas iš grupės, apimančios aliuminį, Al-Cu lydinį, AA2024, aliuminio-magnio-cinko lydinius, nerūdijančius plienus ASTM 3XX, 4XX.

Elektrolizė yra vykdoma ties elektrolito skaldymo potencialais ($E < -4.5 \text{ V Ag/Ag}^+$ standartinio lyginamojo elektrodo atžvilgiu), ties kuriais kartu su siliciu yra nusodinama ir anglis bei formuojama Si ar Si - C danga.

Darbinio elektrodo substratas yra Al-Cu lydinys AA2024, o panaudojant katodinę poliarizaciją elektrolizė yra vykdoma ties elektrolito skaldymo potencialais $E < -4.5 \text{ V Ag/Ag}^+$ standartinio lyginamojo elektrodo atžvilgiu, ties kuriais aliuminio paviršiuje yra redukuojamas natūralus oksido sluoksnis ir Al substratas tampa elektrochemiškai aktyvus.

Suformuota Si arba Si-C danga yra mikronų storio, kuri šviesoje yra laid

elektrai.

Suformuotos Si arba Si-C dangos gali būti naudojamos antikorozynei metalų apsaugai, antireflekcinėms dangoms fotovoltaikoje, fotoelektrocheminei vandenilio gamybai iš vandens, ličio ir natrio jonų baterijoms, jutiklių platformoms.

IŠRADIMO NAUDINGUMAS

Siūlomame procese nusodinimas yra atliekamas ant šviesa sužadinto darbinio elektrodo, kuris yra katodiškai poliarizuotas p-tipo puslaidininkis. Naudojama fotoelektrocheminė celė, su Pt lyginamuoju ir pagalbinio elektrodais. Pt lyginamojo elektrodo potencialas įvertinamas ir perskaičiuojamas standartinio Ag/Ag⁺ lyginamojo elektrodo atžvilgiu. Dangos formavimas vyksta poliarizuojant darbinį elektrodą išoriniu prietaisu - potenciostatu. Poliarizavimo metu yra matuojama elektros srovė, tekanti tarp pagalbinio ir darbinio elektrodų, bei įtampa tarp darbinio ir lyginamojo elektrodų. Silicio ir anglies foto-redukcija vyksta ant darbinių elektrodų iš p-tipo Si ir p-tipo GaAs substratų, kurie yra aktyvuojami fotoelektronais. Pastarieji įlaidina substratą katodinės reakcijos atžvilgiu ir skatina fotoelektrocheminį Si bei Si-C struktūrų (dangų) formavimą. Šios struktūros gali būti suformuotos ir ant kitokių p-tipo puslaidininkių, su sąlyga, kad suteikiama šviesos energija yra pakankama sužadinti elektronus iš valentinės į laidumo juostą. Pagal siūlomą būdą nusodintos Si-C struktūros yra jautrios šviesai, jos yra pakankamai laidžios, kad galėtų vyksti fotoelektrocheminis dangos augimas. Danga gali būti formuojama ne tik ant p-tipo puslaidininkio, bet ir ant kitokio elektrai laidaus substrato, pvz., metalų ir jų lydinių. Dangos buvo suformuotos taip pat ir ant aliuminio-vario (Al-Cu) lydinio AA2024, kuriame yra nuo 3,8 % iki 4,9 % vario. Šis lydinys yra plačiai taikomas tose srityse, kur yra reikalingas aukštas stiprio/svorio santykis ir atsparumas nuovargiui, pavyzdžiui, aviacijos ar mašinų komponentams gaminti. Joninio skysčio elektrolite darbiniam elektrodui galima suteikti aukštesnės energijas (aukštesnės poliarizacijos), negu tai įmanoma vandeniniuose tirpaluose.

Naudojant p-Si ar p-GaAs substratą ir jį sužadinant šviesa, substrate yra generuojami fotoelektronai, kurie įlaidina substratą katodinės reakcijos atžvilgiu ir katalitina silicio bei anglies redukcijos reakcijas. Tai esminis privalumas, lyginant su artimiausiame analoge naudojamu n-tipo Si substratu.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Pav. 1 pavaizduota fotoelektrocheminė celė, skirta Si bei Si-C dangų nusodinimui joniniame skystyje.

Pav. 2a pavaizduota katodinės voltamperogramos nustatytos p-Si darbiniam elektrodui joniniame skystyje esant 40 °C temperatūrai, kur (kr. I) tamsoje, (kr. II) šviesoje, (kr. III) charakterizuoja fotoelektrocheminį silicio nusodinimą.

Pav.2b pavaizduota analogiška diagrama pav. 2a p-GaSe darbinio elektrodo atvejui. Pav. 3a pavaizduotas silicio-anglies dangos ir elementų pasiskirstymo, nustatyto SEM-EDS metodu dangos skersinio pjūvio vaizdas.

Pav.3b pavaizduota silicio-anglies dangos ir elementų pasiskirstymo, nustatytas SEM- EDS metodu anglies mikrostruktūra.

Pav. 3c pavaizduota silicio-anglies danga nusodinta ant AA2024 substrato

Viename iš šio išradimo realizavimo pavyzdžių nusodinimo procesas yra atliekamas ant šviesa sužadinto darbinio elektrodo, kuris yra katodiškai poliarizuotas p-tipo puslaidininkis. Silicio ir anglies foto-redukcija vyksta and darbinio elektrodo iš p-Si substrato arba iš p-GaAs substrato, kur substratai yra aktyvuojami fotoelektronais. Pav.1 pateikta principinė fotoelektrocheminės celės 1 konfigūracija, naudojama Si-C dangų nusodinimui iš joninio skysčio elektrolito. P-tipo Si substratas yra gaminamas iš <100> silicio kristalo plokštelės, kurios savitoji varža yra 10 - 30 Ω cm. Natūralus oksido sluoksnis yra pašalinamas tirpaluose $H_2O_2 + H_2SO_4$ (1:1) ir HF (1 HF : 40 H_2O). GaAs gaminamas iš <100> kristalo, legiruoto cinku (Zn), kurio koncentracija yra $1,2 - 1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Celė 1 užpildoma joniniu skystiu ir silicio pirtaku: katijonas - N-trymethyl-N-hexylamonis (TMHA), anijonas - bis(trifluoromethylsulfonyl)amidas (TFSA), pirtakas - 0,5 M silicio tetrachloridas ($SiCl_4$). Temperatūra (40 °C) yra palaikoma nichromo (NiCr) kaitinimo elementu 2 ir kontroliuojama panaudojant termoporą 3. Naudojamas LED apšvietimas 4 (4700 °K CCT) intensyvumu $N = 50 \text{ mW cm}^{-2}$. Šviesos signalas nukreipiamas per kvarcinį optinį langą 5. Darbinis elektrodas 6 poliarizuojamas į potencialų sritį, kurioje vyksta ir silicio redukcija ir elektrolito skaldymas (Pav. 2). Palaikant pastovų darbinio elektrodo 6 potencialą, vyksta silicio redukcija ir elektrolito skaldymas susidarant angliai, dėl to substrato paviršiuje formuojasi silicio-anglies danga (Pav. 3). Dangos formavimas vyksta poliarizuojant darbinį elektrodą 6 išoriniu

prietaisu - potenciostatu 7. Poliarizavimo metu yra matuojama elektros srovė, tekanti tarp pagalbinio elektrodo 9 ir darbinio elektrodo 6, bei įtampa tarp darbinio elektrodo 6 ir lyginamojo elektrodo 8.

Pav. 2a yra pavaizduotos katodinės voltamperogramos, kurios identifikuoja p-Si pasyvumą tamsoje (I), jo aktyvavimą šviesa (II) ir fotoelektrocheminį silicio nusodinimą (III). Diagrama apibudina principinę silicio nusodinimo galimybę, poliarizacijų zoną ir reakcijos greitį, išreikštą srovės tankio vienetais. Kreivė, gauta be Si pirmtako, charakterizuoja sistemos elektrocheminį langą ir poliarizacijas, kuriose vyksta elektrolito skaldymo reakcija. Analogiška diagrama yra pavaizduota ir p-GaAs atvejui (Pav. 2b).

Pav. 2a katodinės voltamperogramos nustatytos darbiniam p-Si elektrodui joniniame skystyje, esant 40 °C temperatūrai tamsoje (kr. I) ir šviesoje (kr. II). Trečioji kreivė (kr. III) charakterizuoja silicio nusodinimą, kai į elektrolitą pridedamas Si pirmtakas (SiCl_4). Pav. 2b analogiška diagrama, kaip ir Pav. 2a, tik esant darbiniam elektrodui p-GaSe. Pav. 3 parodo silicio ir anglies pasiskirstymą dangoje, nusodintoje iš joninio skysčio, esant aukštai katodinei poliarizacijai, ties kuria vienu metu vyksta ir elektrolito skaldymas, ir silicio redukcija. Dangą sudaro anglies mikrostruktūra, atsitiktine tvarka pasiskirsčiusi silicio matricoje. Pav. 3c įrodo Si-C dangų nusodinimo galimybę ant metalinių paviršių. Demonstruojamas skersinis pjūvis dangos, kuri buvo fotoelektrochemiškai nusodinta ant pramoninio aliuminio-vario lydinio AA2024.

Pav. 3. Silicio-anglies danga ir elementų pasiskirstymas, nustatytas SEM-EDS metodu. Danga nusodinta esant darbinio elektrodo 6 poliarizacijai $AE = -5.7 \text{ V}$, nusodinimo trukmė $t = 1200 \text{ s}$; Pav. 3a dangos skersinio pjūvio vaizdas, rodantis dangos storį $0.65 \mu\text{m}$. Pav. 3b anglies mikrostruktūra (tamsūs intarpai) silicio matricoje (šviesus fonas); anglies kiekis dangoje 18 masės %; Pav.3c danga, nusodinta ant AA2024 substrato, esant poliarizacijai $AE = -3.7 \text{ V}$, anglies kiekis sudaro 17 masės %.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Fotoelektrocheminis dangų silicio pagrindu formavimo joniniuose skysčiuose būdas, kuriame naudojama fotoelektrocheminė celė (1) su darbinio elektrodo (6), standartiniu lyginamuoju elektrodo (8) ir pagalbinio elektrodo (9), kur fotoelektrocheminė celė (1) užpildoma joninio skysčio elektrolitu (TMHA-TFSI) bei SiCl_4 pirmtaku, minėtoje fotoelektrocheminėje celėje (1) vykdoma elektrolizė, kurios metu apšviečiamas regimajai šviesai darbinio elektrodo substratas bei jam suteikiamas elektrocheminis potencialas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad darbinio elektrodo (6) substratas yra iš p-tipo puslaidininkių arba iš elektrai laidžių metalų ar jų lydinių.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad darbinio elektrodo (6) substratas kaip p-tipo puslaidininkis yra pasirinktas iš grupės, apimančios p-Si, p-GaAs, p-Ge.

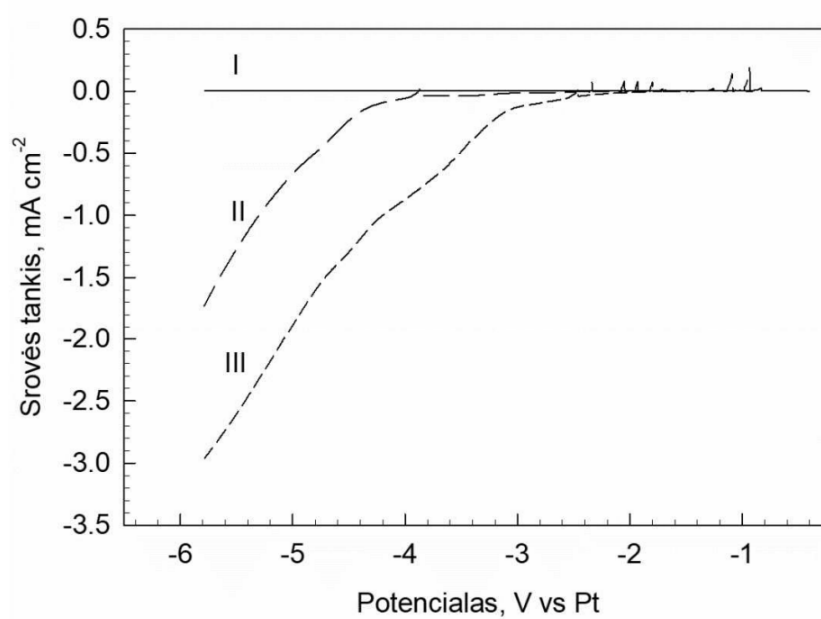
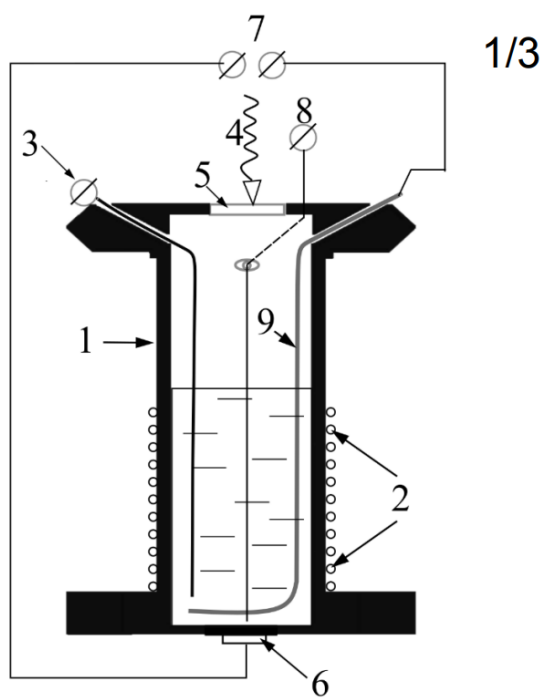
3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad darbinio elektrodo substratas kaip elektrai laidus metalas ar metalų lydinys yra pasirinktas iš grupės, apimančios aliuminį, Al-Cu lydinį, AA2024, aliuminio-magnio-cinko lydinius, nerūdijančius plienus ASTM 3XX, 4XX.

4. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrolizė yra vykdoma ties elektrolito skaldymo potencialais $E < -4.5 \text{ V Ag/Ag}^+$ standartinio lyginamojo elektrodo (8) atžvilgiu, ties kuriais kartu su siliciu yra nusodinama ir anglis bei formuojama Si ar Si-C danga.

5. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad darbinio elektrodo (6) substratas yra Al-Cu lydinis AA2024, o panaudojant katodinę poliarizaciją elektrolizė yra vykdoma ties elektrolito skaldymo potencialais $E < -4.5 \text{ V Ag/Ag}^+$ standartinio lyginamojo elektrodo (8) atžvilgiu, ties kuriais aliuminio paviršiuje yra redukuojamas natūralus oksido sluoksnis ir Al substratas tampa elektrochemiškai aktyvus.

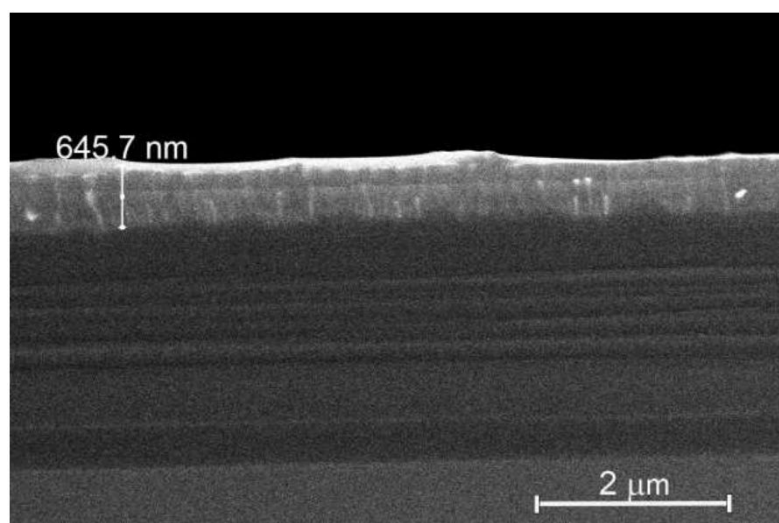
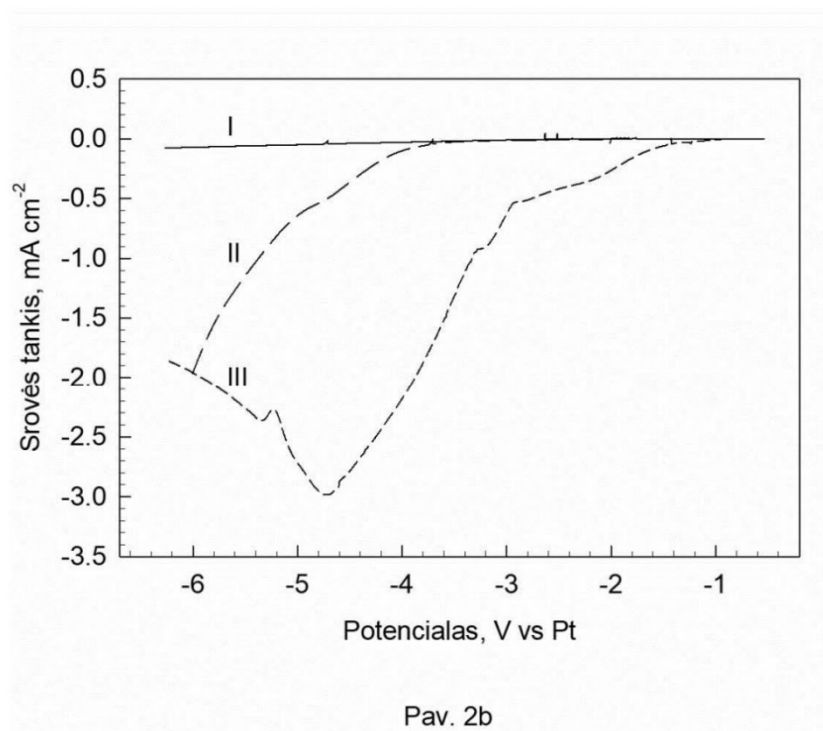
6. Būdas pagal bet kurį iš 1-5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad suformuota Si arba Si–C danga yra nuo 0,1 μm iki 2 μm , kuri šviesoje yra laidži elektrai.

7. Suformuotos Si arba Si-C dangos pagal bet kurį iš 1-6 punktų skirtos naudoti antikorozinei metalų apsaugai, antireflekcinėms dangoms fotovoltaikoje, fotoelektrocheminei vandenilio gamybai iš vandens, ličio ir natrio jonų baterijoms, jutiklių platformoms.

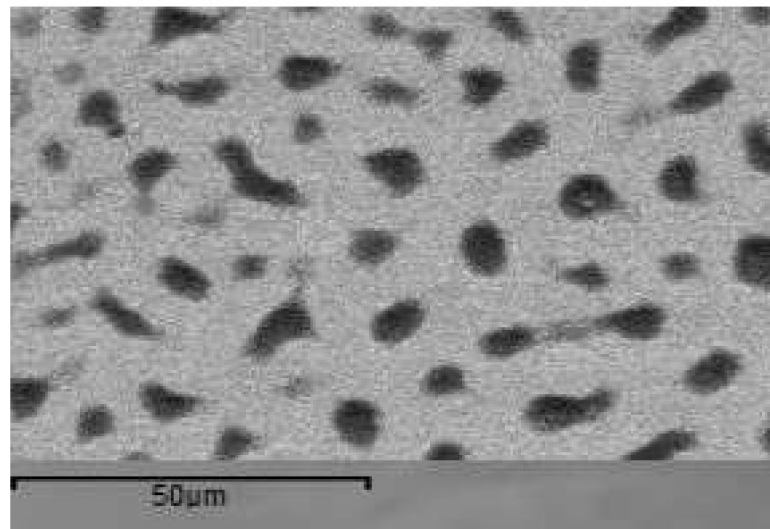


Pav. 2a

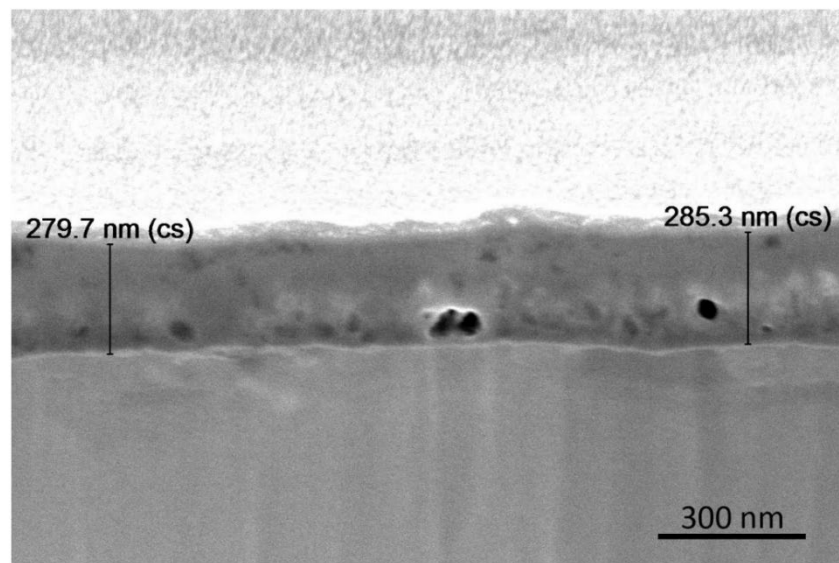
2/3



3/3



Pav.3b



Pav.3c