

Электрохимическое литирование кремния с разной кристаллографической ориентацией

© Е.В. Астрова, А.М. Румянцев, Г.В. Ли, А.В. Нащекин, Д.Ю. Казанцев, Б.Я. Бер, В.В. Жданов

Физико-технический институт Российской академии наук им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: east@mail.ioffe.ru

(Получено 9 декабря 2015 г. Принята к печати 17 декабря 2015 г.)

Для изучения анизотропии внедрения лития в кремниевые аноды литий-ионных аккумуляторов использовались микроструктуры в виде сетки с вертикальными стенками толщиной 0.5 мкм и пластины монокристаллического кремния, имеющие разную ориентацию. Электрохимическое литирование проводилось при комнатной температуре в гальваностатическом режиме. Исследовались зарядные кривые микроструктурных и плоских кремниевых анодов. С помощью вторичной ионной масс-спектрометрии определялось распределение внедренных атомов Li по глубине пластины. Для анализа экспериментальных данных использовалась двухфазная модель, согласно которой процесс литирования лимитируется скоростью продвижения фронта между аморфным сплавом с высоким содержанием Li и кристаллической кремниевой подложкой. Определено соотношение между скоростями внедрения лития в разные кристаллографические плоскости: (110), (111) и (100) $V_{110} : V_{111} : V_{100} = 3.1 : 1.1 : 1.0$. Продемонстрировано, что микроструктурные аноды со стенками (110) имеют наиболее высокий циклический ресурс и при скорости заряда/разряда 0.36 С выдерживают ~ 600 циклов.

1. Введение

Наноструктурированный кремний является перспективным материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов [1,2]. Исследование кинетики процессов, происходящих в отрицательном электроде при заряде и разряде, необходимо для разработки устойчивого к деградации анодного материала. В ряде работ последних лет было обнаружено, что монокристаллические наноструктуры кремния, подвергающиеся циклическому внедрению и экстракции лития, увеличиваются в объеме по-разному, в зависимости от кристаллографического направления [3–5]. Наибольшее „разбухание“, происходящее при электрохимическом литировании, присуще направлению $\langle 110 \rangle$. Это приводит, например, к тому, что в случае использования Si нанопроволок, исходно круглое их сечение искажается и приобретает форму эллипса, квадрата или шестиугольника в зависимости от кристаллографической оси, вдоль которой ориентированы нанопроволоки. Считается, что причиной этого является анизотропия скорости проникновения Li в кремний, сопровождающаяся концентрацией механических напряжений и упругопластической деформацией. Явление вызвало большой интерес и привлекло внимание теоретиков [6–8]. В проводимые ими расчеты закладывается анизотропия мобильности лития, которая позволяет получить форму сечения нанопроволоки, близкую к экспериментальной. Некоторые авторы исходят из того, что скорость литирования вдоль оси $\langle 110 \rangle$ больше, чем вдоль $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, в 6 и 60 раз соответственно [9]. Однако экспериментальные данные, подтверждающие столь высокую анизотропию, отсутствуют.

Целью настоящего исследования — определение мобильности лития в кристаллических кремниевых анодах в зависимости от ориентации плоскостей структуры. Для этого использовались пластины монокристаллического

кремния, вырезанные вдоль определенных направлений, и микроструктуры, тонкие вертикальные стенки которых образованы разными плоскостями: (110) и (100). Ранее было показано, что такие микроструктуры со стенками толщиной 300 нм проявляют высокую устойчивость к деградации и выдерживают при испытаниях до 1400 циклов [10,11].

2. Образцы

Для изготовления микроструктурных анодов использовалась технология электрохимического травления пластин монокристаллического n -Si (100) с удельным сопротивлением $\rho = 15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, на поверхности которых создавались затравочные ямки с помощью фотолитографии [12]. Затравки были организованы в квадратную решетку с периодом $a = 8 \text{ мкм}$. Затем проводилось анодирование в HF в режиме подсветки обратной стороны пластины. Образовавшийся слой с глубокими цилиндрическими макропорами отделялся от подложки и подвергался анизотропной обработке в щелочном растворе, после чего сечение пор становилось квадратным с огранкой медленно травящимися плоскостями. При обработке в растворе КОН + IPA (изопропиловый спирт) структуры приобретали форму сетки с тонкими вертикальными стенками, образованными кристаллографическими плоскостями (110), при обработке в КОН — плоскостями (100) [13–15]. Толщина стенок в обоих случаях составляла 0.5 мкм, что соответствует пористости 88%. На рис. 1 показаны такие структуры. На одну из сторон полученных мембран наносился толстый слой гальванической меди, служивший контактом к аноду. Были изготовлены две пары структур с разной ориентацией вертикальных стенок: первая пара с высокими стенками $l = 125$ и 155 мкм , вторая пара с низкими стенками оди-

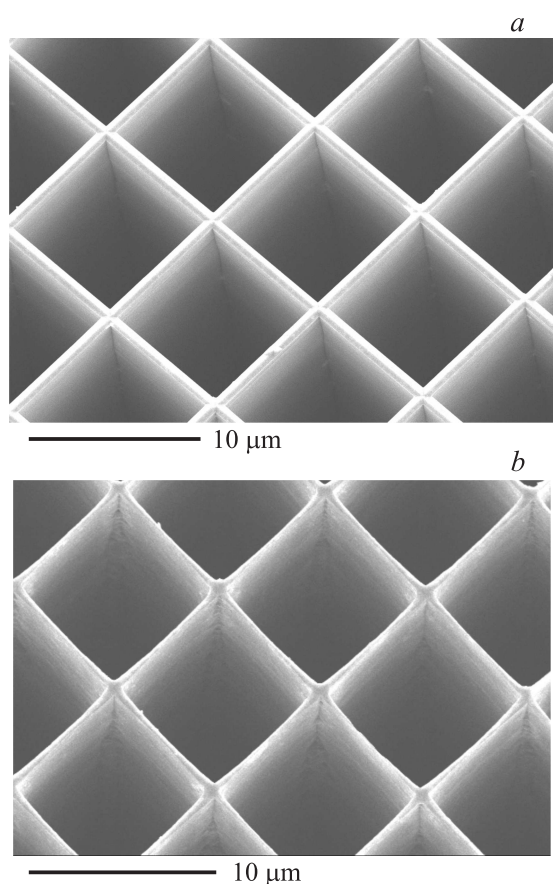


Рис. 1. SEM-изображение сетчатых микроструктур, вертикальные стенки которых образованы плоскостями: *a* — (110) и *b* — (100).

наковой высоты 42 мкм. Параметры микроструктурных анодов приведены в табл. 1.

Из полученных структур вырезались образцы площадью 0.12 см², которые помещали в двухэлектродные дисковые ячейки CR2032 с литиевым противэлектродом. Электролит TC-E810 (Tinci) представлял собой 1M LiPF₆ в смеси EC/PC/DEC/EMC/PA (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, пропилацетат). Циклические испытания проводились на стенде СТ-3008W-5V10mA (Neware) в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.42 мА/см² в диапазоне напряжений от 10 мВ до 2 В по отношению к литию и при ограничении удельной зарядной емкости величиной $Q = 1000 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$.

Таблица 1. Параметры микроструктурных анодов

Ориентация стенок	№ образца	Высота стенок (<i>l</i>), мкм
(110)	411	125
	468	42
(100)	414	155
	416	42

Пластины монокристаллического кремния № 494, 495 и 496 с кристаллографической ориентацией (110), (111) и (100) вырезались из одного и того же слитка p^+ -Si с удельным сопротивлением $\rho = 0.018 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и подвергались односторонней полировке (конечная толщина пластин 400–500 мкм). Их делили на квадратные образцы размером 1 × 1 см, которые после стандартной процедуры очистки поверхности помещали в такие же ячейки, как и микроструктурные аноды. Внедрение лития проводили при постоянном токе 50 мкА в течение 17 ч ($Q = 0.85 \text{ мА} \cdot \text{ч}$).

3. Гальваностатическое литирование

На рис. 2 приведены характеристики первых трех циклов для микроструктурных анодов № 411 и 414. Зависимости зарядной и разрядной емкости от напряжения на обоих графиках демонстрируют характерное для кремния поведение, когда первая зарядная кривая существенно отличается от последующих, а величина

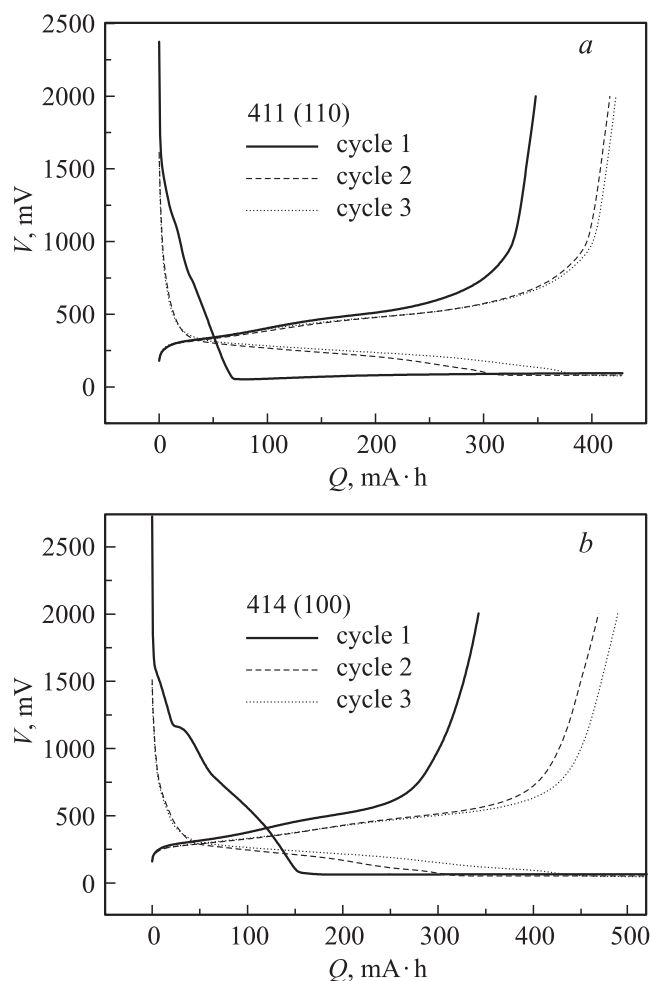


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые первых трех циклов для микроструктурных образцов № 411 и 414 с разной ориентацией стенок: *a* — (110), *b* — (100).

разрядной емкости возрастает по мере увеличения номера цикла, приближаясь к величине зарядной емкости, т. е. эффективность циклирования ν приближается к 100%. Внедрение лития на первом цикле характеризуется довольно быстрым снижением потенциала анода. По мере накопления заряда потенциал анода слегка возрастает и медленно выходит на плато. Зарядные кривые второго и третьего циклов к концу заряда также имеют участки, близкие к горизонтальным. Внимательное изучение напряжения на этих горизонтальных участках указывает на то, что его величина различна для образцов разной ориентации. На рис. 3, *a* показана нижняя часть первой зарядной кривой для образцов № 411 и 414. Видно, что для микроструктур с ориентацией (110) напряжение на горизонтальном участке U_h на 30 мВ выше, чем для (100). Для последующих двух циклов разница между разными ориентациями сохраняется, хотя абсолютное значение U_h падает (см. на рис. 3, *b*). Падение потенциала на повторных циклах говорит об увеличении концентрации лития в образующемся на поверхности электрода сплаве Li_xSi .

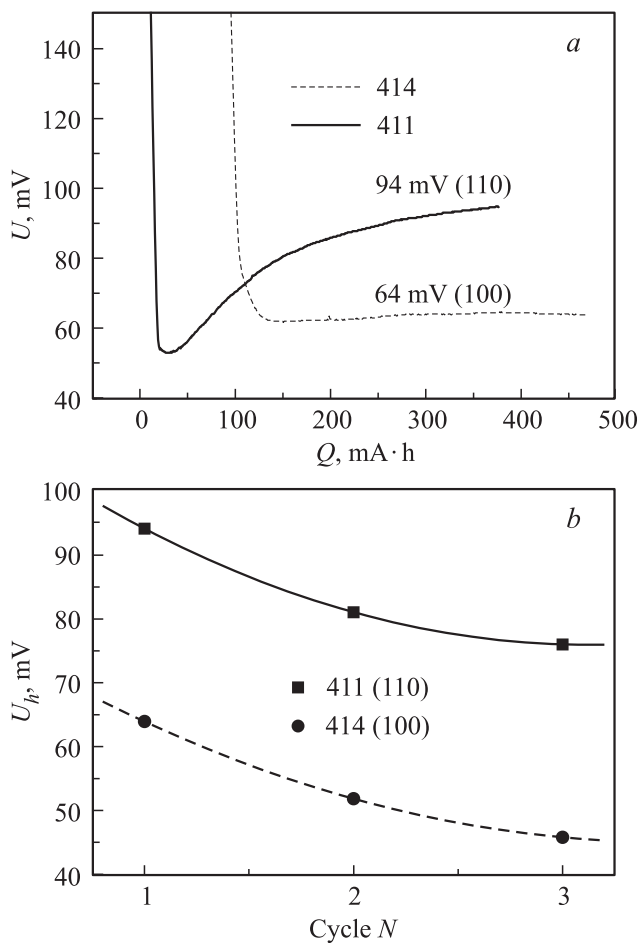


Рис. 3. Зарядные кривые для микроструктурных анодов с разной ориентацией стенок: *a* — нижняя часть зарядных кривых для первого цикла, *b* — зависимость напряжения U_h от номера цикла.

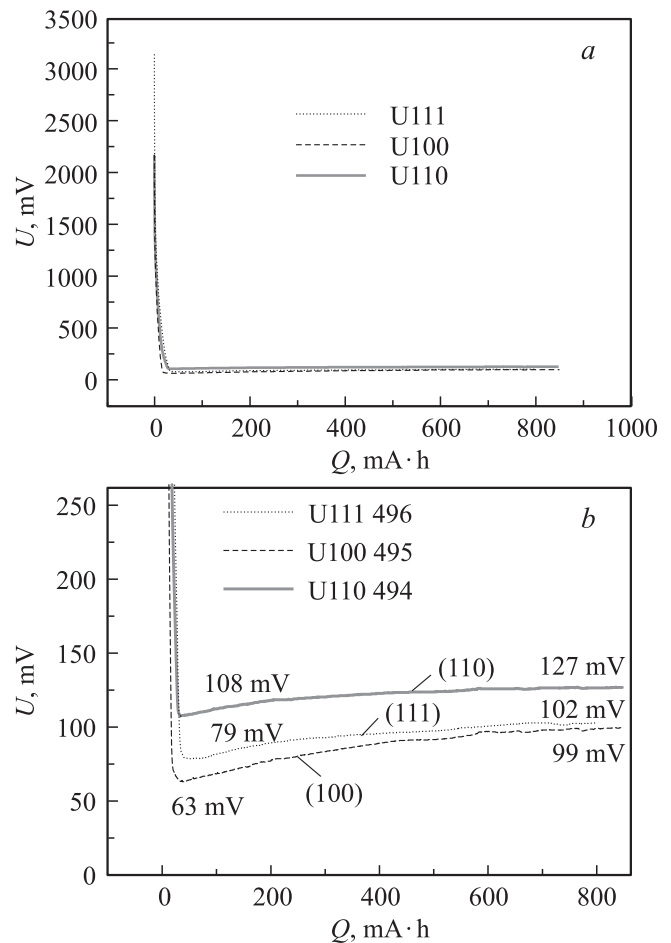


Рис. 4. Зарядные кривые первого цикла для пластин с разной ориентацией: *a* — общий вид, *b* — нижняя часть кривых.

Для пластин форма первых зарядных кривых (рис. 4) была аналогична тем, что наблюдались для микроструктурных анодов. В этом случае уменьшение напряжения до минимального значения происходило более резко, а дальнейшее небольшое возрастание носило тот же медленный характер. Из рис. 4, *b* видно, что установившийся к концу заряда потенциал на пластине ориентации (110) больше, чем на (100) и (111) на 28 и 25 мВ соответственно. Это близко к наблюдавшейся разнице в 30 мВ на микроструктурных анодах. Отсюда можно заключить, что содержание интеркалированного лития в сплаве на поверхности (110) меньше, чем на плоскостях другой ориентации.

На рис. 5 приведены микрофотографии литированных пластин. Видно, что на поверхности имеются трещины, и пластины покрыты пятнами полупрозрачной пленки. Ее состав определялся методом EDX с помощью электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL), оснащенного системой PCMA Oxford Instruments INCA PentaFETx. Исследования показали, что пленка, покрывающая электрод, на ~ 75% состоит из кислорода и на ~ 25% из углерода (литий не регистрируется, хотя он конечно

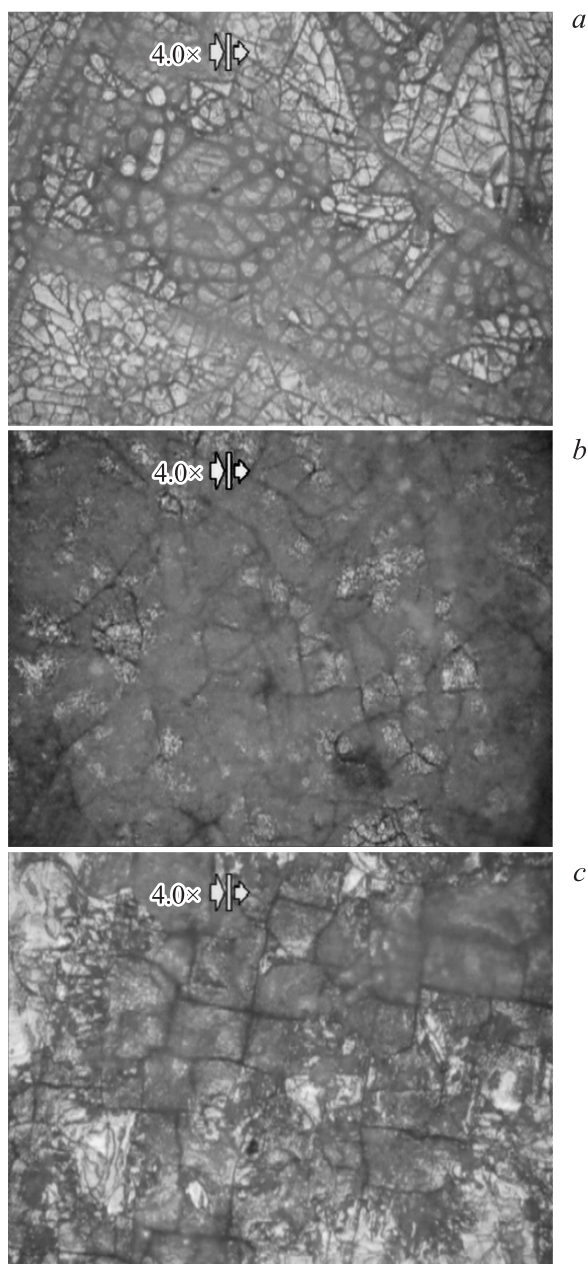


Рис. 5. Оптические микрофотографии пластин после внедрения лития: *a* — № 494 (110), *b* — № 496 (111), *c* — № 495 (100). Замутненные участки — пятна SEI.

присутствует). Это позволяет идентифицировать ее как слой SEI (surface electrolyte interface), который образуется в результате восстановления электролита.

4. Вторичная ионная масс-спектрометрия

Сразу после литирования пластины Si извлекали из ячейки и промывали в ацетоне. Их исследовали с помощью динамической вторичной ионной масс-

спектрометрии (ВИМС) с использованием микрозонда IMS 7f (CAMECA). Исследуемые образцы бомбардировались пучком первичных ионов $^{133}\text{Cs}^+$ с энергией 5 кэВ, сканирующим область 200×200 мкм. Регистрировались вторичные ионы $^{133}\text{Cs}^7\text{Li}^+$ и $^{133}\text{Cs}^{28}\text{Si}^+$, эмитированные из центральной части кратера ионного травления размером 40×40 мкм. Массовое разрешение составляло $M/\Delta M = 300$. Глубины кратеров травления измерялись с помощью механического стилусного профилометра XP-1 (AMBIOS).

На рис. 6 показаны профили, полученные на пластинках № 494 и 495, при регистрации вторичных ионов $^{133}\text{Cs}^7\text{Li}^+$ и $^{133}\text{Cs}^{28}\text{Si}^+$. По мере продвижения в глубь пластины сигнал от ионов, содержащих Si, выходит на плато, а интенсивность сигнала от литийсодержащих ионов характеризуется наличием максимума, расположенного вблизи поверхности кремния. Поскольку слой SEI неравномерно распределен по площади пластины, то расстояние от поверхности образца до Si подложки зависело от исследуемого участка. Зависимости, приве-

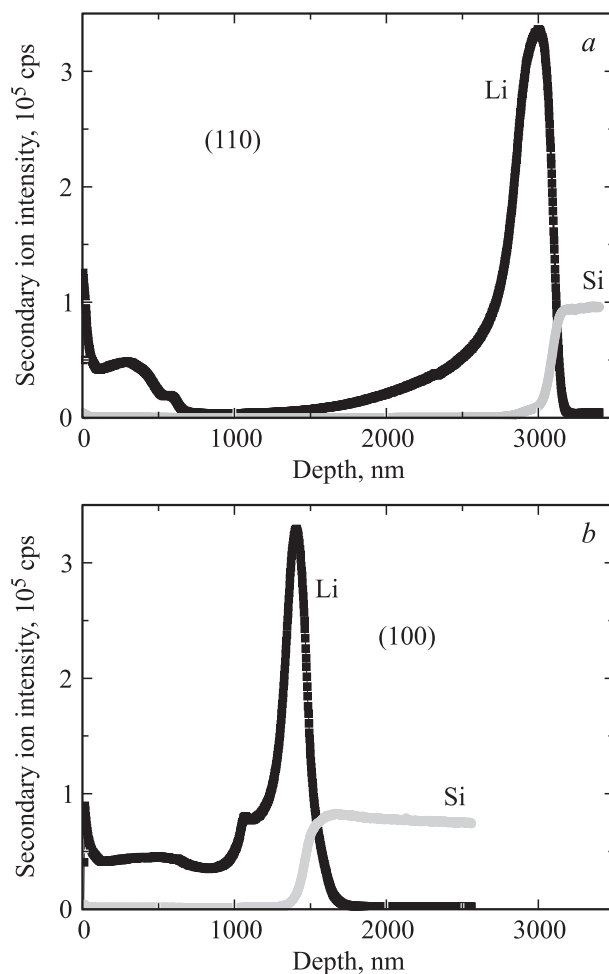


Рис. 6. Профили распределения сигналов вторичных ионов $^{133}\text{Cs}^7\text{Li}^+$ и $^{133}\text{Cs}^{28}\text{Si}^+$ по глубине пластин разной ориентации после электрохимического внедрения лития: *a* — № 494 (110), *b* — № 495 (100).

Таблица 2. Параметры кривых ВИМС, характеризующих распределение лития

Ориентация пластины	(110)	(100)
Высота пика, отн. ед.	3.57	4.33
Ширина пика, нм	286	179
S_{Li} , отн. ед.	1.67	1.60

денные на рис. 6, дают качественную оценку распределения Li и Si. При этом видно, что максимальная концентрация лития в несколько раз превосходит концентрацию кремния. Если сравнивать пластины разной ориентации, то можно обнаружить, что пик, связанный с литием, на пластине (100) более узкий, чем на (110), а высота его, нормированная на сигнал от кремния, выше. В табл. 2 приведены значения относительной высоты пика $^{133}Cs^7Li^+$, его ширины на полувысоте (FWHM) и площади под кривой S_{Li} , характеризующей общее количество лития в поверхностном слое.

Поскольку при литировании во все пластины вводился одинаковый заряд, то общее количество внедренного Li, должно быть одинаково. Сравнение площадей S_{Li} под кривыми, относящимися к Li, действительно дает очень близкие значения.

5. Обсуждение результатов

Известно, что в результате электрохимического литирования кремния при комнатной температуре образуются аморфные сплавы Li_xSi с высоким содержанием лития (до $x = 3.75$). Сильное нарушение кристаллической решетки Si при внедрении лития приводит к тому, что кремний претерпевает фазовое превращение и после экстракции лития становится аморфным [16–19]. Для оценки подвижности Li в твердофазном электроде чаще всего используется эффективный коэффициент диффузии. Если говорить о коэффициенте диффузии в кристаллической решетке кремния с кубической симметрией, то он должен быть изотропен, тем более нельзя ожидать анизотропию для аморфной фазы. Свойства SEI также вряд ли можно связать с той или иной кристаллографической ориентацией. В работах [20–22] рассмотрена двухфазная модель электрохимического литирования кремния, основанная на наличии атомарно резкой подвижной границы фаз между аморфным слоем и кристаллическим кремнием. Такая граница $\alpha-Li_xSi/c-Si$ наблюдалась экспериментально с помощью просвечивающей электронной микроскопии [23]. Анизотропия литирования, согласно этой модели, обусловлена различием в скорости реакции лития с кремнием разной кристаллографической ориентации на границе двух фаз. Плотность упаковки и энергия связи поверхностных атомов кремния с решеткой различна для разных кристаллографических плоскостей, что может приво-

дить к изменению скорости реакции Li с кремнием. Известно, что анизотропия реакционной способности проявляется при жидкофазном травлении кремния в щелочных растворах [24] и при термическом окислении [25].

На рис. 7 приведена схема, согласно которой наружный аморфный слой имеет почти постоянный состав, а при переходе через границу $\alpha-Li_xSi/c-Si$ содержание лития изменяется скачком (небольшой градиент концентрации внутри аморфного слоя не показан). Такое распределение соответствует случаю, когда восстановление лития на границе с электролитом и диффузия через аморфный слой происходят намного быстрее, чем продвижение фронта $\alpha-Li_xSi/c-Si$, иными словами, скорость литирования ограничивается скоростью химической реакции на границе с кристаллической подложкой. По мере внедрения лития в кремниевую пластину происходит увеличение толщины аморфного слоя. Продвижение фронта $\alpha-Li_xSi/c-Si$ происходит за счет расходования кремния. В стационарных условиях (при протекании постоянного тока) поверхность кремния насыщается литием до образования сплава с определенным стехиометрическим составом. Содержание лития в Li_xSi зависит от скорости реакции на границе с $c-Si$: чем быстрее литий проникает в глубь кристаллической подложки, тем меньше его стационарная концентрация в аморфном сплаве.

Оценим, как связаны между собой скорость V продвижения фронта $\alpha-Li_xSi/c-Si$ и плотность тока при гальваностатическом заряде J . Заряд Q_s , прошедший через единичную площадь электрода равен $Q_s = Jt$, где t — время заряда. Если не учитывать потери на образование SEI, то по закону Фарадея при этом в электрод внедряется $m_{Li} = Q_s/F$ молей лития (F — число Фарадея). Количество вступившего в реакцию кремния, легко найти как $m_{Si} = m_{Li}/x = Q_s/xF$. С учетом молярного

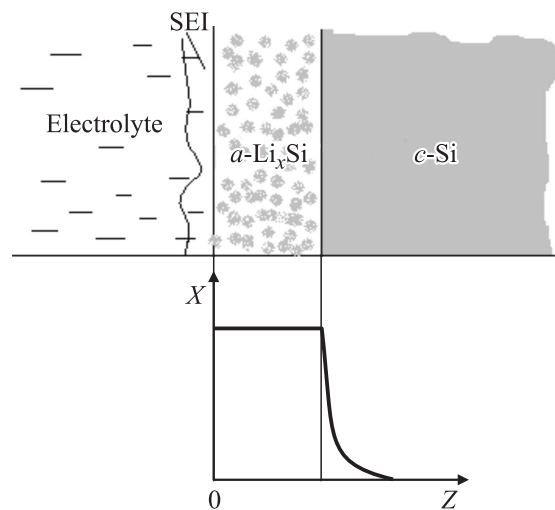


Рис. 7. Структура поверхности литированной пластины кремния и схема распределения в ней лития.

объема кремния $\Omega_{\text{Si}} = 12.1 \text{ см}^3/\text{моль}$ можно вычислить толщину израсходованного кремния d_{Si} :

$$d_{\text{Si}} = Q_s \Omega_{\text{Si}} / xF. \quad (1)$$

Подставив значение Q_s и разделив (1) на время t , получим, что скорость движения фронта V пропорциональна плотности тока и обратно пропорциональна атомной доле x лития в образовавшемся сплаве:

$$V = d_{\text{Si}}/t = J\Omega_{\text{Si}}/xF = 1.25 \cdot 10^{-4} J/x. \quad (2)$$

Минимальная скорость V_{min} соответствует наибольшему содержанию лития в аморфном сплаве при комнатной температуре $x = 3.75$. В этом случае коэффициент пропорциональности между плотностью тока и скоростью литирования составляет $3.33 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Кл}$. При использованном нами режиме ($J = 50 \text{ мкА}/\text{см}^2$, $t = 17 \text{ ч}$) $V_{\text{min}} = 1.66 \cdot 10^{-9} \text{ см}/\text{с}$, что согласуется с данными работы [20], а толщина кремния, вступившего в реакцию, составляет $d_{\text{Si}} = 1 \text{ мкм}$.

Вернемся к зарядным кривым. Наиболее высокое содержание лития для пластин и микроструктур с плоскостями (100) указывает на самую низкую скорость продвижения фронта, а самое низкое для плоскостей (110) на наибольшую мобильность лития. Для количественной оценки анизотропии воспользуемся связью между потенциалом литированного электрода и концентрацией потенциалопределяющей примеси по упрощенному уравнению Нернста [26]

$$E = E_0 - RT/F \ln C, \quad (3)$$

где C — концентрация восстановленных атомов лития в аморфном литированном слое, R и T универсальная газовая постоянная и абсолютная температура. В нашем случае отличие активности α от концентрации C можно не учитывать, так как связывающий их молярный коэффициент активности для кремниевых плоскостей с разной ориентацией примерно одинаков. Разность стационарных потенциалов ΔU_h на зарядных кривых для плоскостей с ориентацией (110) и (100) позволяет определить отношение их концентраций:

$$\Delta U_h = (RT/F) \ln(C_{100}/C_{110}) = 0.059 \lg(C_{100}/C_{110}). \quad (4)$$

Анизотропию скоростей литирования можно определить как отношение скоростей реакции на границе литированный слой — кремний с ориентацией (110) и с ориентацией (100), которая, как видно из (2), $V_{110}/V_{100} = x_{100}/x_{110}$. Положив $C_{100}/C_{110} \approx x_{100}/x_{110}$, получим, что

$$V_{110}/V_{100} = \exp(\Delta U_h F/RT). \quad (5)$$

Как следует из кривых на рис. 4, *b*, разность между поверхностными потенциалами для пластин с ориентацией (110) и (100) $\Delta U_h = 28 \text{ мВ}$, а для пластин с ориентацией (110) и (111) $\Delta U_h = 25 \text{ мВ}$, т.е. из (5)

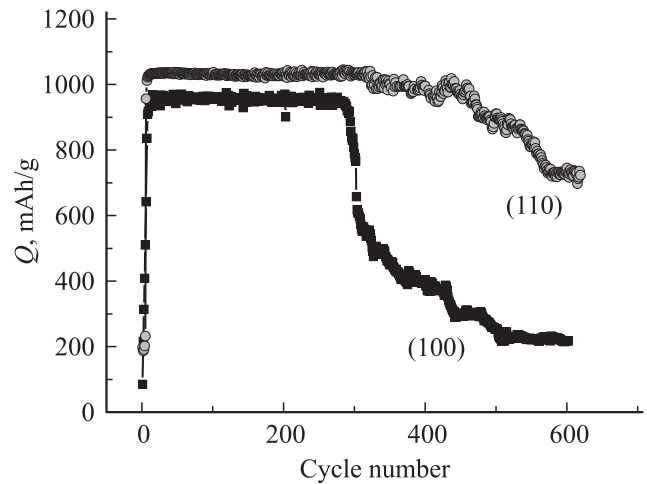


Рис. 8. Разрядная емкость микроструктур № 468 (110) и № 416 (100) в зависимости от числа циклов гальваностатического заряда/разряда.

получаем, что отношение скоростей $V_{110}/V_{100} = 2.98$, а $V_{110}/V_{111} = 2.65$. Качественно полученные результаты согласуются с данными [20], но отличаются от данных работы [22], где сообщается, что наиболее медленная скорость присуща плоскости (111). Полученное нами значение анизотропии ниже, чем значение, полученное в работе [20], где $V_{110}/V_{100} = 6.4$. Такое расхождение может быть обусловлено тем, что в их экспериментах использовался потенциал, установившийся после короткого импульса тока (0.5 ч). Из наших экспериментов (см. рис. 4, *b*) видно, что начальное различие потенциалов для электродов разной ориентации больше, чем то, что устанавливается через 17 ч. Действительно, если взять разность потенциалов $\Delta U = 45 \text{ мВ}$, соответствующую минимальным значениям U_h (при $t < 1 \text{ ч}$), то получится $V_{110}/V_{100} = 5.8$, что уже удовлетворительно согласуется с упомянутыми выше литературными данными.

Для микроструктурных анодов, где $\Delta U_h = 30 \text{ мВ}$, анизотропия равна $V_{110}/V_{100} = 3.22$. Среднее значение анизотропии для пластин и микроструктурных анодов $V_{110}/V_{100} = 3.1$. Следует заметить, что в отличие от пластин внедрение лития в достаточно тонкие стенки микроструктур происходит по всей их толщине, т.е. граница $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}/c\text{-Si}$ после первых циклов литирования исчезает. В дальнейшем проникновение лития происходит посредством более быстрой диффузии в аморфной фазе и сопровождается увеличением концентрации Li. Это видно из снижения потенциала электродов на втором и третьем циклах (рис. 3, *b*).

Более высокая мобильность лития в кремнии с ориентацией (110) делает более равномерным распределение лития по толщине кремниевых стенок, что снижает напряжения в структуре. В результате этого время жизни микроструктур, стенки которых образованы плоскостями (110), оказывается выше, чем микроструктур со стенками (100). На рис. 8 приведена зависимость

разрядной емкости от числа циклов для микроструктурных анодов с высотой стенок 42 мкм, заряжавшихся и разряжавшихся при плотности тока $j = 0.42 \text{ мА/см}^2$ в режиме ограничения удельной емкости величиной $Q = 1000 \text{ мАч/г}$. Видно, что деградация микроструктурных анодов со стенками (100) наступает быстрее, чем анодов со стенками (110). Таким образом, из данных об анизотропии скорости литирования может быть сделан важный для практики вывод о том, что кремниевые анодные микроструктуры предпочтительно изготавливать со стенками, имеющими ориентацию (110).

6. Заключение

Проведенные исследования указывают на то, что электрохимическое литирование монокристаллического кремния происходит анизотропно. Наибольшая скорость внедрения лития наблюдается для плоскостей (110), наименьшая — для (100). Следствием анизотропии является более высокий циклический ресурс для микроструктурных анодов со стенками (110). Скорости литирования соотносятся как $V_{110} : V_{111} : V_{100} = 3.1 : 1.1 : 1.0$, т. е. экспериментально найденное значение анизотропии существенно меньше, чем то, что использовалось для моделирования морфологии литированных нанопроволок [9,22]. Для токов, при которых внедрение лития ограничивается скоростью реакции на границе фаз, абсолютное значение скорости литирования прямо пропорционально плотности тока с коэффициентом пропорциональности — $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Кл}$.

Выражаем нашу признательность Т.Л. Куловой и А.М. Скундину за полезное обсуждение.

Авторы благодарят фонд РФФИ за финансовую поддержку: Е.В. Астрова и Г.В. Ли грант № 15-08-02805, А.М. Румянцев грант № 16-33-01030 мол_а. Измерения методом ВИМС выполнены с использованием приборной базы Северо-Западного ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.621.21.0007, id RFMEFI62114X0007).

Список литературы

- [1] E. Evarts. *Nature*, **526**, 93 (2015).
- [2] H. Wu, Y. Cui. *Nano Today*, **7**, 414 (2012).
- [3] S.W. Lee, M.T. McDowell, J.W. Choi, Y. Cui. *Nano Lett.*, **11**, 3034 (2011).
- [4] X. Liu, H. Zheng, L. Zhong, S. Huang, K. Karki, L.Q. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W.T. Liang, J.W. Wang, J.-H. Cho, E. Epstein, S.A. Dayeh, S.T. Picraux, T. Zhu, J. Li, J.P. Sullivan, J. Cumings, C. Wang, S.X. Mao, Z.Z. Ye, S. Zhang, J.Y. Huang. *Nano Lett.*, **11**, 3312 (2011).
- [5] J.L. Goldman, B.R. Long, A.A. Gewirth, R.G. Nuzzo. *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 2412 (2011).
- [6] Q. Zhang, W. Zhang, W. Wan, Y. Cui, E. Wang. *Nano Lett.*, **10**, 3243 (2010).
- [7] M.K.Y. Chan, C. Wolverton, J.P. Greeley. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14362 (2012).
- [8] H. Jung, M. Lee, B.C. Yeo, K.-R. Lee, S.S. Han. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 3447 (2015).
- [9] H. Yang, S. Huang, X. Huang, F. Fan, W. Liang, X.H. Liu, L.-Q. Chen, J.Y. Huang, J. Li, T. Zhu, S. Zhang. *Nano Lett.*, **12**, 1953 (2012).
- [10] G.V. Li, A.M. Rumyantsev, V.S. Levitskii, E.V. Beregulina, V.V. Zhdanov, E.I. Terukov, E.V. Astrova. *Semicond. Sci. Technol.*, **31**, 014008 (2016).
- [11] Е.В. Астрова, Г.В. Ли, А.М. Румянцев, В.В. Жданов. *ФТП*, **50**, 279 (2016).
- [12] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* (Weinheim, Wiley-VCH, 2002), chap. 9, p. 183.
- [13] А.В. Черниенко, Е.В. Астрова, Ю.А. Жарова. *Письма в ЖТФ*, **39** (22), 17 (2013).
- [14] Е.В. Астрова, А.В. Парфеньева, Г.В. Ли, Ю.А. Жарова. *ФТП*, **49**, 561 (2015).
- [15] Г.В. Ли, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев, В.Б. Воронков, А.В. Парфеньева, В.А. Толмачев, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. *Электрохимия*, **51**, 1020 (2015).
- [16] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y.J. Mo, N. Pei. *Solid State Ionics*, **135** (1–4), 181 (2000).
- [17] M.N. Obrovac, L. Christensen. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A93 (2004).
- [18] W.J. Zhang. *J. Power Sources*, **196**, 877 (2011).
- [19] Е.В. Астрова, Г.В. Ли, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, В.В. Жданов, С.И. Павлов, В.С. Левицкий, Е.И. Теруков, В.Ю. Давыдов. *ЖТФ*, **85**, 52 (2015).
- [20] M. Pharr, K. Zhao, X. Wang, Z. Suo, J.J. Vlassak. *Nano Lett.*, **12**, 5039 (2012).
- [21] K. Zhao, M. Pharr, Q. Wan, W.L. Wang, E. Kaxiras, J.J. Vlassak, Z. Suo. *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A238 (2012).
- [22] H. Yang, F. Fan, W. Liang, X. Guo, T. Zhu, S. Zhang. *J. Mech. Phys. Solids*, **70**, 349 (2014).
- [23] X.H. Liu, J.W. Wang, S. Huang, F. Fan, X. Huang, Y. Liu, S. Krylyuk, J. Yoo, S.A. Dayeh, A.V. Davydov, S.X. Mao, S.T. Picraux, S. Zhang, J. Li, T. Zhu, J.Y. Huang. *Nature Nanotechnology*, **7**, 749 (2012).
- [24] M. Elwenspoek, H.V. Jansen. *Silicon micromachining* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004) chap. 2, p. 5.
- [25] D.-B. Kao, J.P. McVittie, W.D. Nix, K.C. Saraswat. *Electron Dev., IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-34**, 1008 (1987).
- [26] А.В. Чуриков. *Математика диффузии в приложениях к литиевым электрохимическим системам* (М., Наука, 2015) с. 48.

Редактор А.Н. Смирнов

Electrochemical lithiation of silicon with different crystallographic orientation

E.V. Astrova, A.M. Rumyantsev, G.V. Li, A.V. Nashchekin, D.Yu. Kazantsev, B.Ya. Ber, V.V. Zhdanov

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract To study anisotropy of lithium insertion in silicon anodes of Li-ion batteries we used microstructures in the form of a grid with vertical walls of $0.5\ \mu\text{m}$ thick and silicon wafers of various orientation. Electrochemical lithiation was performed at room temperature in a galvanostatic mode. Information was extracted from the charge voltage profiles of microstructured and flat Si anodes. By means of secondary ion mass spectroscopy we determined the distribution of Li atoms in the wafer depth. For analysis of the experimental data we used two-phase model. The model assumes that the lithiation process is limited by the propagation velocity of the front between the amorphous alloy with a high Li content and the crystalline Si substrate. We found relation between the rates of Li insertion in different crystallographic planes: (110), (111) and (100) $V_{110} : V_{111} : V_{100} = 3.1 : 1.1 : 1.0$. We demonstrate that microstructured anodes with (110) walls have the highest cycle life and withstand ~ 600 cycles when charged and discharged at the rate 0.36 C.