

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

На правах рукописи

Худорожкова Анастасия Олеговна

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

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2022

Работа выполнена в лаборатории электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Зайков Юрий Павлович**,
доктор химических наук, профессор, научный
руководитель ФГБУН Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН

Официальные оппоненты: **Кушхов Хасби Билялович**,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической и
физической химии ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

Шубин Алексей Борисович,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией физической химии
металлургических расплавов ФГБУН Института
металлургии УрО РАН

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «30» ноября 2022 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.045.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне
E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihte.uran.ru/?page_id=18228

Автореферат разослан «__» октября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

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

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

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

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

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

На сегодняшний день имеется значительное количество работ, посвященных получению кремния во фторидных, хлоридно-фторидных расплавах. Ранее в ИВТЭ УрО РАН проводили эксперименты по получению кремниевых покрытий из расплава $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$, содержащих от 0 до 4 мол.% иодида калия. В расплавах без иодида калия получали волокна поликристаллического кремния, а при добавлении KI на стеклоуглеродной подложке формировались несплошные, слабосцепленные покрытия.

При этом, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, средний размер зерен с увеличением концентрации иодида калия снижался. Создание основ электрохимической технологии получения кремния заданной структуры, в том числе сплошных пленок, требует исследования физико-химических свойств расплавов на основе KF-KCl-KI с добавлением соединений кремния. Это позволит влиять на морфологию катодных осадков, получать сплошные пленки кремния заданной структуры и химического состава.

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

Цель работы

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

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Определены температуры первичной кристаллизации расплавленных солевых систем KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ при варьировании их составов.
2. Изучено влияние на удельную электропроводность расплавленного электролита добавок иодида калия в KF-KCl (2/1), K₂SiF₆ – в KF-KCl-KI и SiO₂ – в KF-KCl-KI-K₂SiF₆.
3. Определены температурные и концентрационные зависимости плотности расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂.
4. Исследовано поверхностное натяжение расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ в зависимости от температуры и концентраций компонентов.
5. Выбраны условия электроосаждения и получены сплошные кремниевые пленки на стеклоглеродной подложке из расплавленного электролита KF-KCl-KI-K₂SiF₆.
6. Определены состав и морфология полученных пленок; измерены их толщина, шероховатость, оценена электропроводность.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

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

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

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

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

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

6) Определены электрохимические свойства изученных кремнийсодержащих галогенидных расплавов.

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

Практическая значимость работы

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

Найдены условия электроосаждения сплошных кремниевых пленок на стеклоуглеродной подложке: состав электролита $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (0.23-1 \text{ мол.\%})$, плотность пропускаемого тока 0.1 А/см^2 либо катодный потенциал 0.2 В , температура 973 или 993 К .

Методология и методы исследования

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

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

Для определения параметров осаждения использован метод циклической вольтамперометрии.

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования температуры ликвидуса расплавов KF-KCl-KI с мольными соотношениями KF/KCl=0.8 и 2 в интервале концентраций KI от 0 до 100 мол.%, KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) с добавками K₂SiF₆ (0-4 мол.%) и KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%) с добавками SiO₂ (0-2 мол.%).

2. Результаты измерения удельной электропроводности расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ с мольными соотношениями KF/KCl=2, KF-KCl-KI (KI=0-100 мол.%), KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) с добавками K₂SiF₆ (0-2 мол.%) и KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%) с добавками SiO₂ (0-1 мол.%).

3. Результаты экспериментального исследования плотности и поверхностного натяжения расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂ с мольным соотношением KF/KCl=2, KF-KCl-KI, KCl (2/1)-KI (75 мол.%) с добавками K₂SiF₆ (0-2 мол.%) и KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%) с добавками SiO₂ (0-3 мол.%).

4. Параметры электролиза расплавленного электролита KF-KCl-KI-K₂SiF₆ и свойства синтезированных покрытий.

Личный вклад автора

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

Достоверность полученных результатов

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

Апробация работы

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

экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2021); XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик, 2020).

Публикации

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

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, указана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, дана оценка достоверности полученных результатов, сведения об апробации научной работы, приведена информация о личном вкладе автора и структуре диссертационного исследования.

В первой главе сделан обзор литературных данных о параметрах плавления и удельной электропроводности расплавов солей KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K₂SiF₆, KF-KCl-KI-K₂SiF₆-SiO₂.

Приведена методика подготовки солей и электролита, описана методика измерения температуры ликвидуса. Составы для измерения свойств: KF-KCl (0.8) = KF (45 мол.%) - KCl (55 мол.%); KF-KCl (2/1) = KF (66 мол.%) - KCl (34 мол.%); KF-KCl (2/1) - KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ = KF (16.7 мол.%) - KCl (8.3 мол.%) - KI (75 мол.%) - K₂SiF₆. Измерение температуры ликвидуса исследуемых составов проводили методом термического анализа (APPA 109 N, APPA Technology Corporation, Тайвань) и синхронного термического анализа (СТА). Метод СТА включал в себя дифференциальную сканирующую

калориметрию (ДСК), сопряженную с термогравиметрическим анализом (ТГ). Синхронный термический анализ образцов проводили, используя термический анализатор (STA 449F3 Jupiter, NETZSCH, Германия). Приведена методика по измерению вязкости, которое проводили для качественного определения наличия твердых продуктов реакций разложения гексафторсиликата калия.

Результаты измерения температур ликвидуса для квазибинарных расплавов KF-KCl-KI представлены в виде диаграмм состояния на рисунке 1.

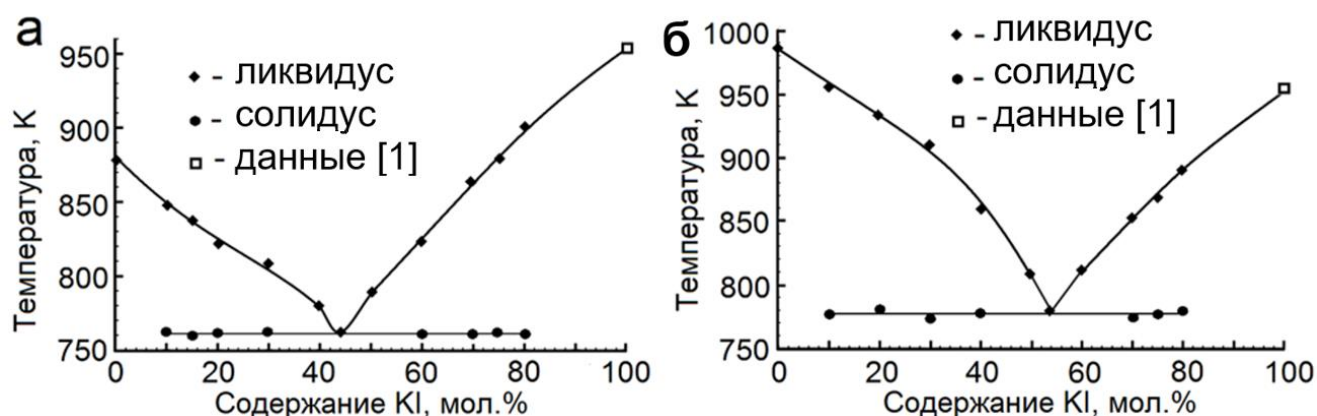


Рисунок 1 – Диаграмма состояния квазибинарных систем:
а – KF-KCl (0.8)-KI; б – KF-KCl (2/1)-KI

Выявлено, что квазибинарная эвтектика для расплава KF-KCl (0.8)-KI наблюдается при концентрации 44 мол. % KI и температуре 761 К. Для расплава KF-KCl (2/1)-KI эвтектическая точка соответствует концентрации KI 54 мол.% и 775 К. Наименьшей температурой ликвидуса, согласно литературным [2] данным, в тройной системе обладает эвтектический состав KF (25 мол.%) - KCl (34 мол.%) - KI (41 мол.%) с температурой плавления 761 К. Из полученных нами ДСК и ТГ следует, что эвтектическая точка равна 765 К и соответствует концентрации иодида калия 44 мол.%. Разница между нашими и литературными данными составляет 4 К.

Были получены данные о влиянии концентрации кремния в виде K_2SiF_6 на диапазон гомогенности расплава. По результатам предварительных экспериментов установлено, что содержание в расплаве иодида калия 75 мол.% способствовало равномерному росту кремниевых пленок, поэтому добавки K_2SiF_6 вводили именно в этот состав. Данные по температурам ликвидуса расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 представлены на рисунке 2.

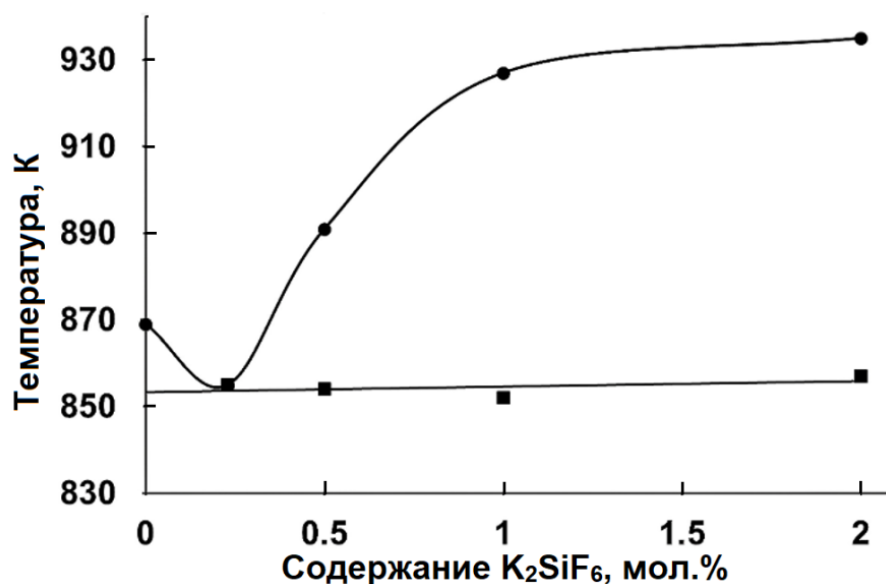


Рисунок 2 – Фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы $KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%) - K_2SiF_6$

Введение гексафторсиликата калия в количестве 0.23 мол.% приводит к снижению температуры ликвидуса до 855 К. Повышение концентрации гексафторсиликата калия до 1 мол.% в системе $KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%)$ приводит к повышению температуры ликвидуса, которая составляет 925 К. Дальнейшее увеличение концентрации K_2SiF_6 не влияет на температуру ликвидуса ввиду низкой растворимости добавки.

В системе $KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%) - K_2SiF_6 (1 \text{ мол.}\%)$ с добавкой 1 мол.% SiO_2 температура ликвидуса расплава составляет 912 К, что на 13 К ниже, чем для состава без добавки диоксида кремния.

Измерения удельной электропроводности проводили с помощью потенциостата/гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N. Опыты выполняли в ячейке с параллельными электродами и в ячейке с электродом капиллярного типа, изготовленного из пиролитического нитрида бора. Константу ячейки определили по двум хорошо исследованным солям: эвтектический расплав $CsCl-KCl-NaCl$ и иодид калия. На рисунке 3 представлена температурная зависимость изменения электропроводности для систем $KF-KCl-KI$, температурный диапазон измерения составил от 973 до 1043 К.

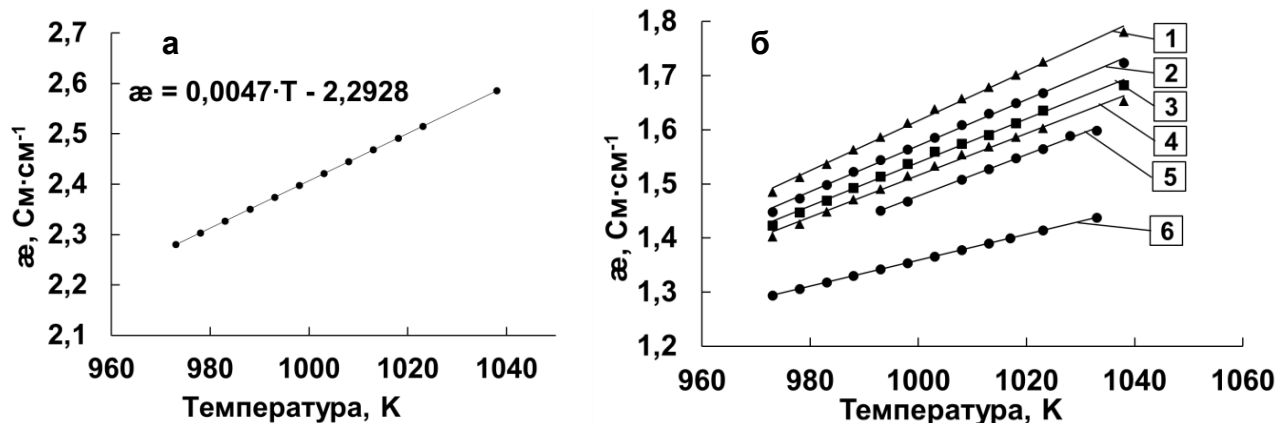


Рисунок 3 – Температурные зависимости электропроводности расплавов KF-KCl (2/1) при содержании KI, мол.%

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

Добавка иодида калия в расплав KF-KCl приводит к значительному снижению электропроводности. При температуре 1023 К происходит снижение удельной электропроводности от $2,51 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ до $1,55 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (при содержании KI 90 мол.%).

Исследовано влияние содержания K_2SiF_6 на электропроводность расплавов KF-KCl-KI- K_2SiF_6 при мольном соотношении KF/KCl равном 2 и KI (75 мол.%). Зависимости изменения электропроводности представлены на рисунке 4.

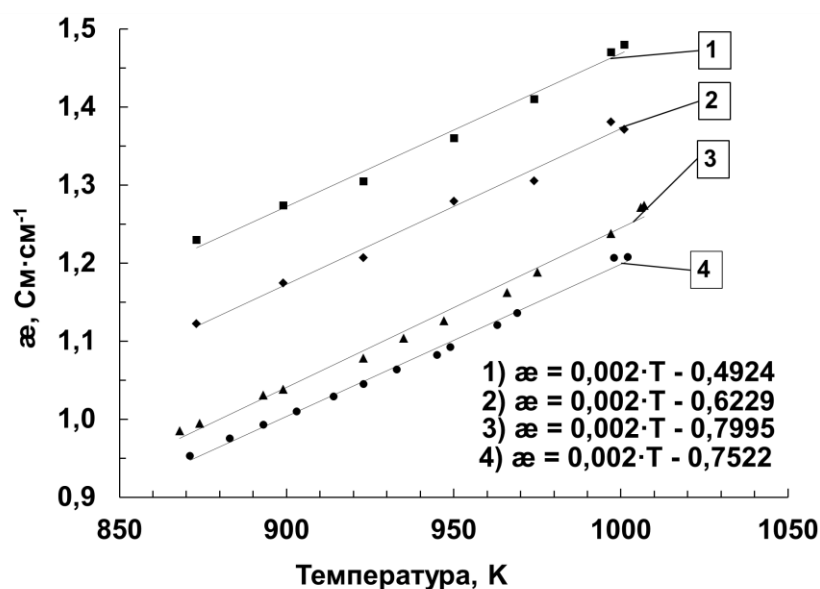


Рисунок 4 – Температурные зависимости электропроводности расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%)- K_2SiF_6 при содержании K_2SiF_6 , мол. %:

1 – 0; 2 – 0.23; 3 – 1; 4 – 2

Добавки гексафторсиликата калия к расплаву KF-KCl-KI приводят к уменьшению электропроводности, что, вероятно, связано с появлением в расплаве комплексных группировок кремния.

Изучено влияние содержания диоксида кремния в составе расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%) - SiO₂ на электропроводность. Результаты измерения электропроводности представлены на рисунке 5.

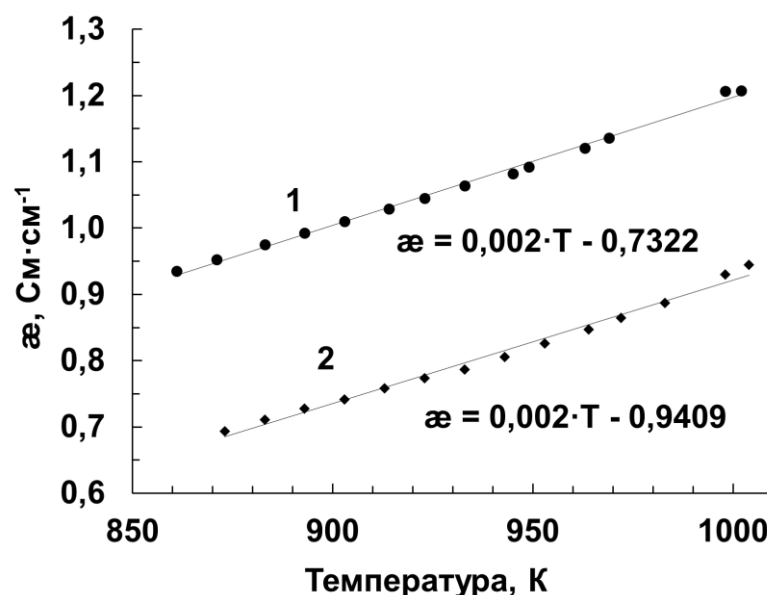


Рисунок 5 – Температурные зависимости электропроводности расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K₂SiF₆ (1 мол.%) с добавками SiO₂, мол. %: 1 – 0; 2 – 1

Установлено, что добавки диоксида кремния к расплаву KF-KCl-KI-K₂SiF₆ приводят к снижению электропроводности, ввиду появления изолированных, достаточно устойчивых силикатных тетраэдров [SiO₄]⁴⁻ [3].

Во второй главе приведен литературный по плотности и поверхностному натяжению хлоридно-фторидных расплавов. Для измерения плотности использовали метод гидростатического взвешивания с помощью весов (Mettler AT20, Mettler-Toledo, GmbH, Швейцария). Результаты измерения плотности представлены на рисунке 6.

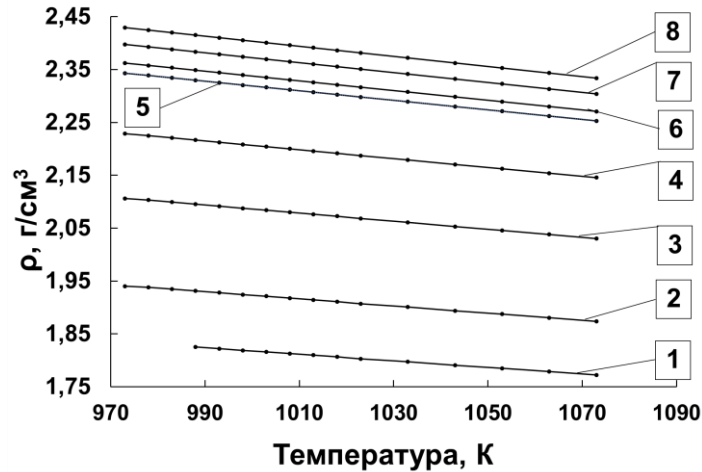


Рисунок 6 – Температурные зависимости плотности расплавленных солевых систем KF-KCl (2/1)-KI при содержании KI, мол. %:
1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 90; 8 – 100

Добавки KI к расплаву с мольным соотношением KF-KCl (2/1) приводят к увеличению плотности. Выявлены зависимости изменения плотности для расплавов KF-KCl (2/1)-KI, они могут быть аппроксимированы линейными уравнениями в исследованном температурном диапазоне.

В работе приведены расчеты мольных объемов расплавов KF-KCl (2/1)-KI. Показано, что в системе KF-KCl-KI мольный объем солевых смесей увеличивается по мере роста в ней доли тяжелого аниона, что соответствует [4].

На рисунке 7 представлены результаты измерения плотности для системы KF-KCl (2/1)-KI (75 мол. %)-K₂SiF₆.

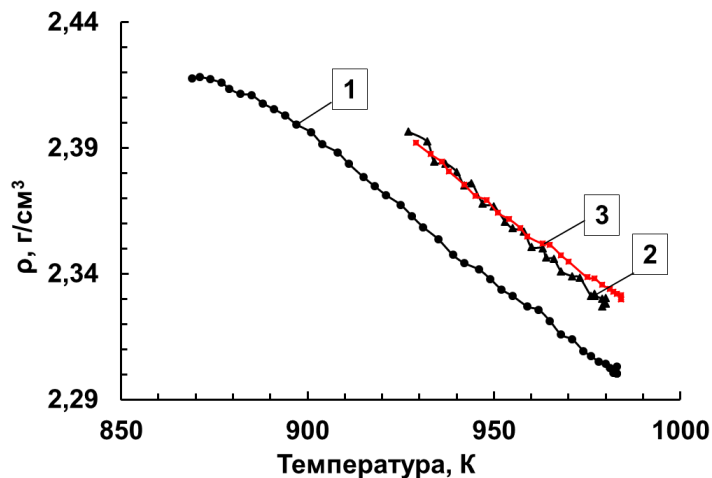


Рисунок 7 – Температурная зависимость плотности расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол. %)-K₂SiF₆ при содержании K₂SiF₆, мол. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2

Добавка гексафторсиликата калия приводит к незначительному увеличению плотности. Для увеличения растворимости диоксида кремния в расплаве KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 задали максимально возможную концентрацию K_2SiF_6 1 мол.%. Добавление диоксида кремния к исследованному электролиту приводит к незначительному увеличению плотности.

Введение SiO_2 позволяет изменять структуру комплексных группировок с фторидных на оксидно-фторидные и силикатные [3]. В связи с изменением состава расплава может происходить изменение в кинетике катодных процессов. Эта особенность может быть использована, чтобы формировать кремниевые материалы в виде нановолокон.

Измерение поверхностного натяжения проводили наиболее надежным методом отрыва платинового цилиндра [5] с помощью весов (Mettler AT20, Mettler-Toledo, GmbH, Швейцария). На рисунке 8 представлена зависимость поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI от температуры.

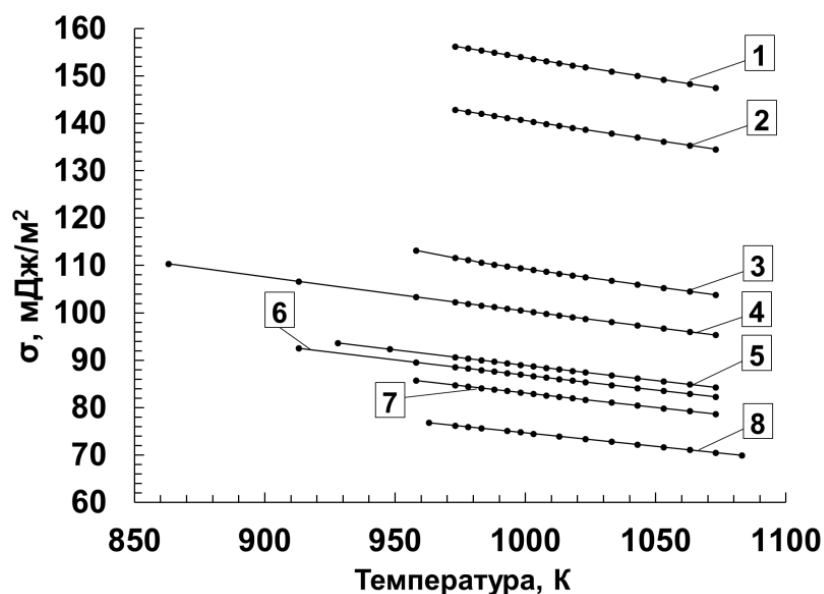


Рисунок 8 – Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавленных солевых систем KF-KCl (2/1)-KI при содержании KI, мол. %:

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

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

На рисунке 9 представлены данные по поверхностному натяжению расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 в зависимости от содержания K_2SiF_6 в диапазоне от 0 до 2 мол. %.

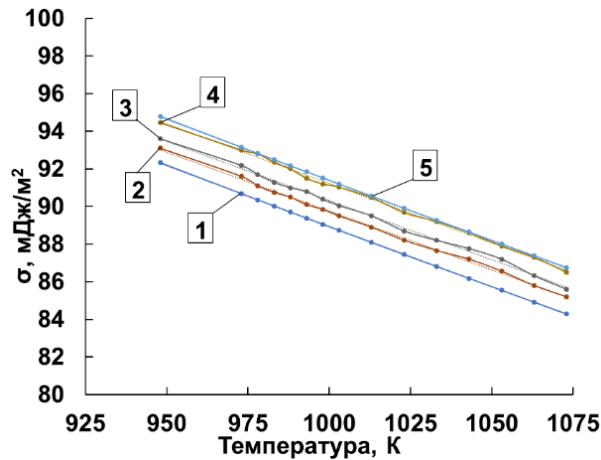


Рисунок 9 – Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 от содержания K_2SiF_6 :
1 – 0 мол.%; 2 – 0.23 мол.%; 3 – 0.5 мол.%; 4 – 1 мол.%; 5 – 2 мол.%

Полученные результаты свидетельствуют о малой растворимости (1 мол.%) K_2SiF_6 в расплаве KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%), поскольку при увеличении концентрации гексафторсиликата калия более 1 мол. % поверхностное натяжение не изменяется во всем температурном диапазоне [6].

Влияние добавок SiO_2 исследовали в расплавах KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (1 мол. %). Изменение поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (1 мол.%) - SiO_2 от температуры при разном содержании SiO_2 представлены на рисунке 10 [6].

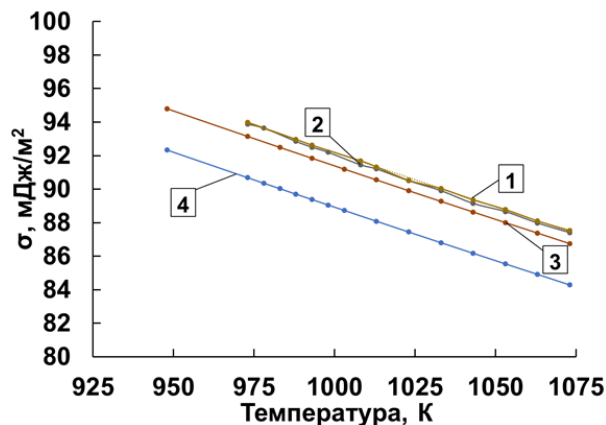


Рисунок 10 – Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (1 мол.%) - SiO_2 при содержании SiO_2 , мол. %:
1 – 3; 2 – 1; 3 – 0; KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) (поз. 4)

Добавление диоксида кремния к расплавленной солевой смеси $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол.\%)$ в диапазоне концентраций от 0 до 3 мол.% приводит к незначительному увеличению поверхностного натяжения с 93.1 до 94 мДж/м² при температуре 973 К. Установлено, что поверхностное натяжение расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (1 мол.\%)-\text{SiO}_2 (1 мол.\%)$ возрастает от 87.53 до 94 мДж/м² с понижением температуры от 1073 до 973 К.

В третьей главе приведен обзор литературных источников по электролитическому получению кремниевых осадков из расплавленных солевых систем.

Затем описано получение кремниевых осадков в наших экспериментах при гальваностатическом и потенциостатическом электролизе. Электрохимическое восстановление кремния проводили в расплавах $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$. В качестве источника кремния использовали растворенный в расплаве K_2SiF_6 в концентрационном диапазоне от 0.23 до 1.5 мол.%. Схема ячейки для электролиза расплавов $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ показана на рисунке 11.

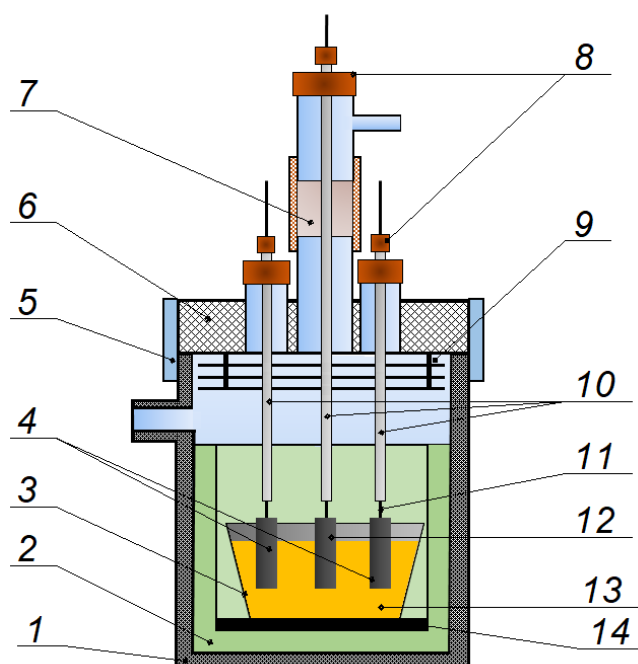


Рисунок 11 – Схематическое изображение ячейки для исследования электродных процессов в расплаве $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$:

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

Электрохимические измерения и электролиз производили при помощи потенциостата/гальваностата AutoLAB с использованием программного обеспечения Nova 2.2, скорость развертки составляла от 0.1 В/с (рисунок 12). Перед измерением электроды выдерживали в течение 30 минут в расплаве для установления потенциала. Начальные значения потенциалов электрода контролировали с помощью потенциостата/гальваностата и они не отличались больше чем на 5 мВ перед каждой серией измерений.

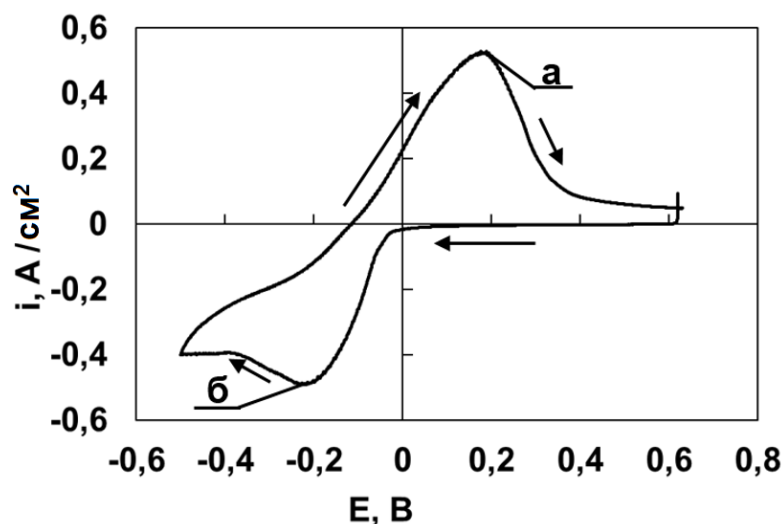


Рисунок 12 – Результаты циклической вольтамперометрии, полученные в расплаве KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) $-K_2SiF_6$ (0.5 мол.%) при 973 К (подложка Si), при скорости развертки 0.1 В/с; а – анодный пик; б – катодный пик

Процесс осаждения проводили в потенциостатическом и гальваностатическом режимах, варьируя длительность электролиза, потенциал от 0.05 до 0.4 В относительно кремниевого монокристалла или плотность тока от 0.07 до 0.1 А/см² и

Для исследования образцов использовали методы: микрорентгеноспектральный анализ и микрофотографирование образцов (JMS-5900LV (Jeol, Япония)), (Mira 3 LMU, (Tescan, Чехия)), спектроскопия комбинационного рассеяния света (Renishaw U1000, Renishaw, Великобритания), полуконтактный метод рассогласования, метод отображения сопротивления растекания (NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия)).

Электролитическое получение кремниевых пленок проводили в расплавах KF-KCl-KI- K_2SiF_6 , сочетающих технологические преимущества такие как низкие температуры плавления, маленькое поверхностное натяжение, низкая вязкость систем KF-KCl- K_2SiF_6 и KF-KCl-KI. Анализ литературных данных [6] показал, что расплавы KF-KCl- K_2SiF_6 с мольным соотношением KF-KCl (2/1) по сравнению с расплавами KF-KCl (0.8) являются

более термически устойчивыми. Избыточное содержание фторида калия способствует увеличению температуры начала разложения гексафторсиликата калия в расплаве системы $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$. В данной системе температуры ликвидуса являются достаточно низкими. Выбранный состав расплава для электролитического получения кремниевых осадков имеет рабочий температурный диапазон от 933 К до 973 К, вплоть до температуры 973 К не наблюдается (по сигналу ДСК-ТГ) удаление SiF_4 в газовую фазу. При этом соотношение KF-KCl (2/1) позволяет удерживать концентрацию K_2SiF_6 на уровне достаточном для проведения электролиза, а значительная доля KI (75 мол. %) делает расплав менее агрессивным по отношению к конструкционным материалам. Исследуемый электролит по сравнению с хлоридно-фторидным имеет низкое поверхностное натяжение, что значительно облегчает образование зародышей с уменьшением его критического радиуса [7]. Кроме перечисленных технологических преимуществ, расплав благодаря своему диапазону гомогенности позволит проводить сопоставление данных по зародышеобразованию в системах $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$.

На рисунке 13 в качестве примера представлен общий вид кремниевых осадков для времени осаждения 60 и 300 секунд. Данные СЭМ-МРСА пленок приведены в таблице 1 и на рисунке 14. Результаты свидетельствуют об отсутствии в осадках нежелательных металлических примесей (Fe, Cr, Mo, Co, W).

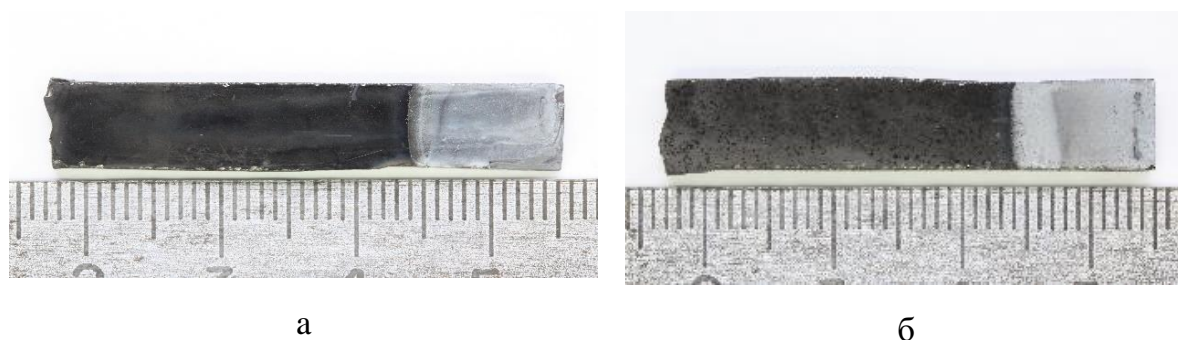


Рисунок 13 – Общий вид кремниевых осадков на стеклоуглеродной (СУ) подложке, полученных электролизом расплава KF-KCl (2/1)- KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (0.23 мол.%), потенциал 0.2 В, $T=973$ К, а – время осаждения 60 с; б – время осаждения 300 с

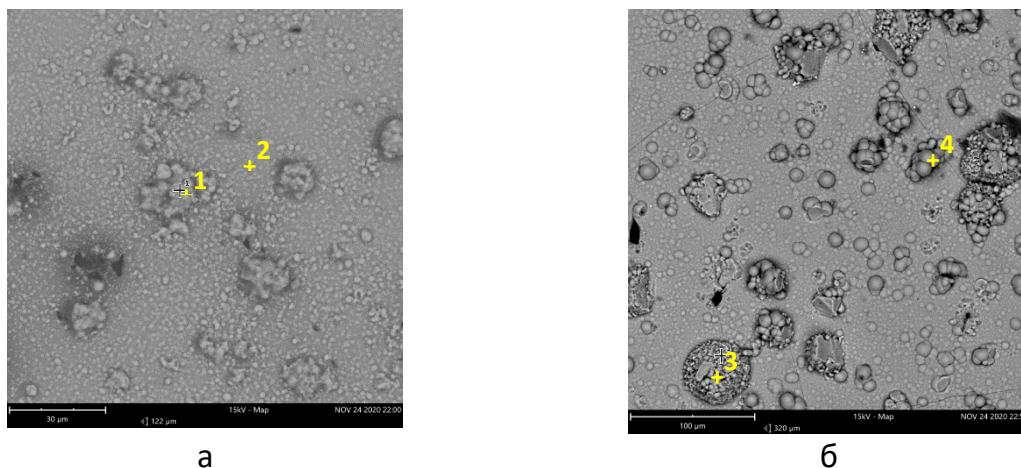


Рисунок 14 – СЭМ изображения поверхности образцов 1 (а) и 2 (б), расплав KF-KCl (2/1)-75 мол.% KI-1.5 мол.% K₂SiF₆, катодный потенциал 0.2 В, время осаждения 60 с (образец 1) и 300 с (образец 2)

Таблица 1 – Данные СЭМ-МРСА для рисунка 14

Образец	Рисунок	Спектр	Элемент, мас.%			
			С	О	Si	К
1	14а	1	0.62	14.36	85.01	-
		2	-	20.08	76.37	3.55
2	14 б	3	-	-	100.00	-
		4	-	15.39	83.10	1.51

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

Провели исследования полученных кремниевых покрытий, на рисунке 15 приведен типичный КР спектр. На спектре КР выявлена колебательная полоса около 512-515 см⁻¹ характерная для колебаний связи Si-Si, вторичная колебательная полоса соответствует 925 см⁻¹. Других колебательных полос отмечено не было, что говорит об отсутствии на поверхности осадка диоксида кремния.

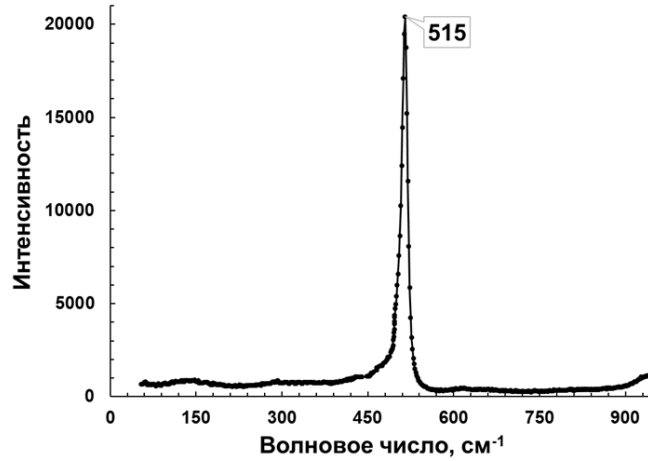


Рисунок 15 – Результаты КР спектроскопии для образца полученного на СУ подложке в потенциостатическом режиме при 0.2 В, $T=973$ К, время осаждения 1800 с, электролизом расплава KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (0.23 мол.%)

Далее исследование катодного осадка проводили методами полуконтактного рассогласования и отображения сопротивления растекания. Используя метод выделения локальных объектов на 2D-изображении была получена таблица размеров частиц. На полученном 2D-изображении (рисунок 16) видны частицы сферической формы со средним диаметром 296 нм. По данным полученным с 3D изображения (рисунок 17) определено, что высота частиц в среднем составляет 114 нм. Средний объем одного сферического кластера составил $5.924 \cdot 10^{-3}$ мкм³.

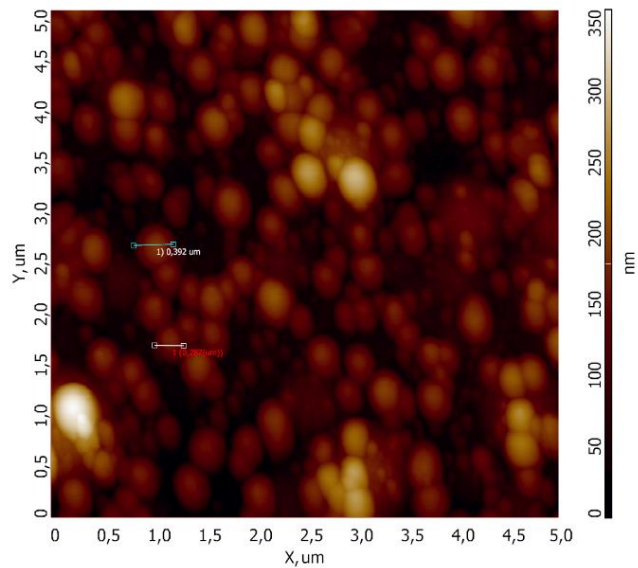


Рисунок 16 – Результаты атомно-силовой микроскопии для образца полученного при плотности тока 0.1 А/см², $T=973$ К, время осаждения – 60 с, в расплаве KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) - K_2SiF_6 (0.5 мол.%)

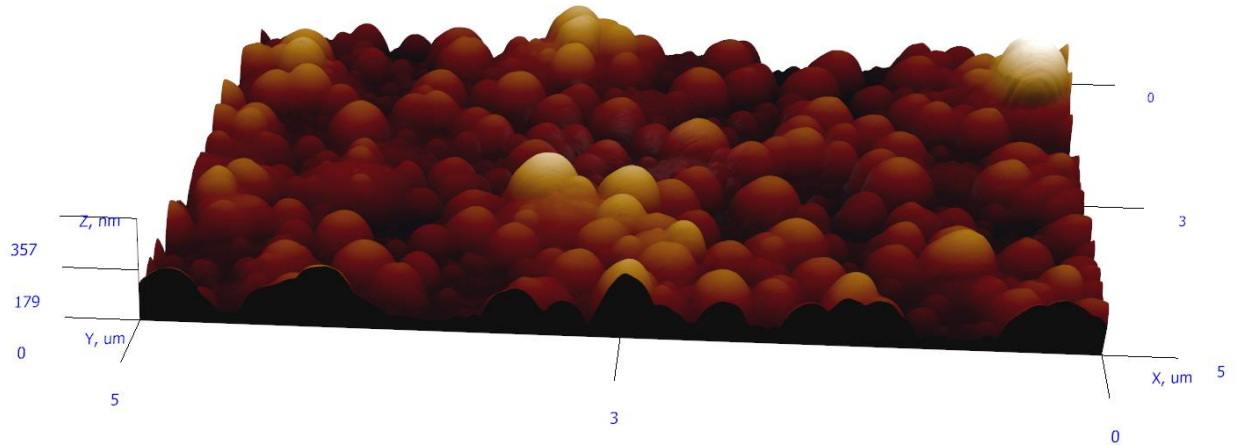


Рисунок 17 – Результаты атомно-силовой микроскопии для образца полученного при плотности тока 0.1 A/cm^2 , $T=973 \text{ K}$, время осаждения – 60 с, в расплаве $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.\%)-K}_2\text{SiF}_6 (0.5 \text{ мол.\%})$.

Данные атомно-силовой микроскопии были получены для всех осадков и по ним можно оценить шероховатость. Самую большую шероховатость имел осадок полученный при плотности тока 0.1 A/cm^2 и времени электролиза 300 с, самую низкую шероховатость имеют осадки при тех же условиях, но при меньшем времени осаждения – 60 с. На данном этапе исследования можно заключить, что сплошные кремниевые пленки можно получить при плотностях тока от 0.07 A/cm^2 до 0.1 A/cm^2 и времени осаждения 60 с. В потенциостатическом режиме можно получать кремниевые пленки при потенциалах от 0.170 В до 0.2 В и времени осаждения 30 – 60 с.

С помощью метода отображения сопротивления растекания были получены данные по растеканию тока по поверхности кремниевой пленки. Результаты измерения представлены на рисунке 18.

По изображениям, полученным при помощи атомно-силового микроскопа можно оценить проводимость синтезированных кремниевых осадков. На рисунке 18 светлая область отражает проводящий слой, соответственно темная – мало проводящий. Растекание тока по поверхности исследуемых пенок составило от 10 до 20 нА, самое равномерное и сплошное распределение тока имеют осадки, полученные в гальваностатическом режиме при 0.1 A/cm^2 и в потенциостатическом при 0.2 В, время осаждения 60 с. Увеличение времени осаждения приводит к более неравномерному распределению растекания тока по поверхности осажденного кремния.

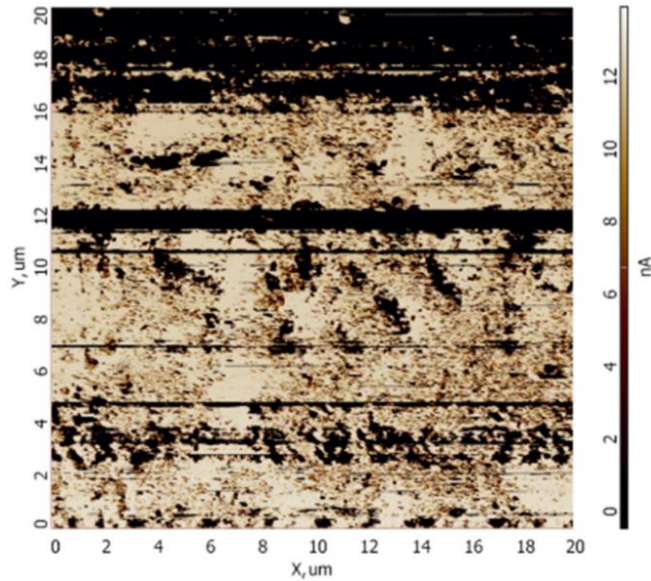


Рисунок 18 – АСМ-изображение поверхности кремниевой пленки, полученной в гальваностатическом режиме при 0.1 А/см^2 , $T=973 \text{ К}$, время осаждения 60 с, электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%)-K_2SiF_6 (0.5 \text{ мол.}\%)}$

Также в работе представлены толщины полученных кремниевых осадков в зависимости от условий электролиза. Измерения толщины пленки проводили на оптическом микроскопе Leica DM/LM ("Leica Micro systems Wetzlar GmbH", Германия) и на цифровом металлографическом микроскопе Альтами МЕТ 1М (ООО «Альтами», Россия). Толщина полученных осадков составила от <1000 до 35000 нм , в зависимости от условий и времени электролиза.

На сканирующем электронном микроскопе Mira 3 LMU провели измерение толщины и состава пленки, результаты представлены на рисунке 19 а, б. Данные СЭМ-МРСА для рисунка 19 б представлены в таблице 2.

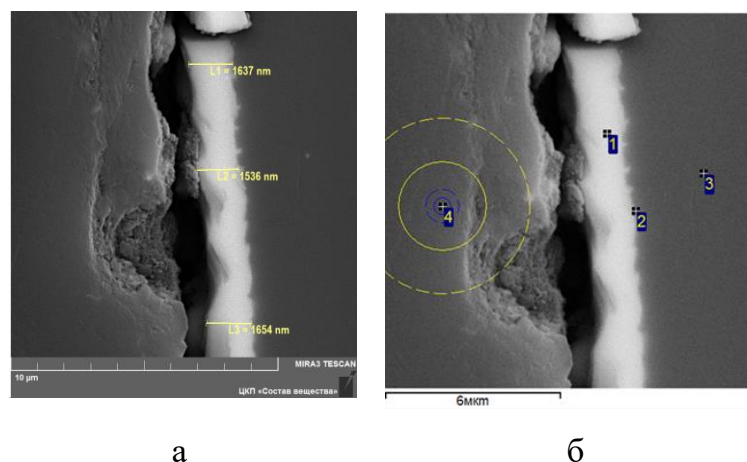


Рисунок 19 – Результаты измерения толщины кремниевой пленки (а) полученной в гальваностатическом режиме при 0.1 А/см^2 , $T=973 \text{ К}$, время осаждения 60 с, электролизом расплава $\text{KF-KCl (2/1)-KI (75 \text{ мол.}\%)-K_2SiF_6 (0.5 \text{ мол.}\%)}$; б – МРСА поперечного среза образца: 1 – кремниевая пленка; 2 – кремниевая пленка на границе кремний/стеклоуглерод; 3 – стеклоуглерод; 4 – эпоксидная смола

Таблица 2 – Данные СЭМ-МРСА для рисунка 19 б

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

3. Измерена удельная электропроводность расплавленных смесей KF-KCl-KI- K_2SiF_6 - SiO_2 разных составов в диапазоне температур 860-1043 К. Выявлено, что увеличение концентрации иодида калия существенно снижает удельную электропроводность: в случае расплавов с KF-KCl (2/1), например, на 2.4% на каждые 10 мол.% KI. Введение в эту систему кремнийсодержащих соединений приводит к дальнейшему понижению электропроводности. Добавка 1 мол.% K_2SiF_6 уменьшает эту

величину от 1.4 до 1.1 См·см⁻¹, последующее введение в электролит 1 мол.% диоксида кремния приводит к понижению еще на 0.3 См·см⁻¹.

4. Определены температурные зависимости плотности расплавов KF-KCl-KI с мольным отношением KF-KCl (2/1) во всем концентрационном интервале KI. Рассчитанные на основании полученных данных мольные объемы расплавленных смесей в зависимости от концентрации иодида калия изменяются аддитивно. Введение в расплав KF-KCl (2/1)-KI (75 мол.%) гексафторсиликата в максимально возможном количестве приводит к незначительному увеличению плотности (от 2.32 до 2.36 г/см³ при 973 К), так же как и последующее добавление диоксида кремния.

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

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

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

8. Получены сплошные кремниевые покрытия серого цвета, имеющие хорошее сцепление со стеклотуголеродной подложкой. Их толщина составила 0.5–1.5 мкм, а поверхность образована частицами сферической формы со средним диаметром 296 нм и средней высотой 114 нм. Содержание кремния в составе полученных пленок варьируется от 89 до 100 мас.%, в качестве примесей присутствуют калий (0–3 мас.%) и кислород, адсорбированный на поверхности. Методом сканирующей зондовой микроскопии определен ток растекания, который имел максимальное значение для пленок, осажденных

в течение 60 с при постоянной плотности тока 0.1 A/cm^2 или при постоянном потенциале 0.2 В.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

Научные статьи:

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

2) Isakov, A.V. Electrodeposition of silicon onto copper substrate from KF-KCl-KI- K_2SiF_6 melt / A.V. Isakov, A.P. Apisarov, **A.O. Khudorozhkova**, M.V. Laptev, Yu. P. Zaikov // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf.Series. – 2018. – № 1. – P. 1134. DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012021

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

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

5) Laptev, M.V. Electrodeposition of thin silicon films from the KF-KCl-KI- K_2SiF_6 melt / M. V. Laptev, A.V. Isakov, O. V. Grishenkova, A. S. Vorob'ev, **A. O. Khudorozhkova**, L. A. Akashev, Yu. P. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society. – 2020. – 167 042506. – DOI 10.1149/1945–7111/ab7aec

6) **Khudorozhkova, A.** Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of KF-KCl-KI system containing K_2SiF_6 / **A Khudorozhkova**, A Isakov, A Apisarov, A Redkin, Y Zaikov // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2020. – № 65 (5). P. 2505–2511. DOI: 10.1021/acs.jced.9b01161

7) Isakov, A. V. Rheological and thermal properties of the KF-KCl- K_2SiF_6 electrolyte for electrolytic production of silicon. / A. V. Isakov, **A. O. Khudorozhkova**, A. A. Red'kin, Y. P. Zaikov. // Journal of Rheology. – 2021. – № 65, issue 2.P. 171–177 DOI: 10.1122/8.0000083

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

Материалы конференций:

1) Исаков, А.В. Электрохимическое осаждение кремния и получение тонких пленок Si в расплавах KF-KCl-KI-K₂SiF₆. / А.В. Исаков, Ю.П. Зайков, М.В. Лаптев, **А.О. Худорожкова** // Труды конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». Санкт-Петербург. – 2017. – С. 175–176.

2) Исаков, А.В. Исследование электровосстановления кремния на Cu подложке из расплава KF-KCl-KI-K₂SiF₆. / А.В.Исаков, **А.О. Худорожкова**, М.В. Лаптев, А.П. Аписаров, Ю.П. Зайков.// Труды VII международной конференции с элементами научной школы для молодежи в сборнике докладов к конференции «ФНМ-2018». Суздаль. – 2018. – С. 333–335.

3) **Худорожкова, А.О.** Изучение температур ликвидуса в расплаве KF–KCl–KI содержащем SiO₂ и K₂SiF₆. / **А.О. Худорожкова**, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // Труды VI Международной молодежной конференции Физика. Технология. Инновации. Екатеринбург. – 2019. – С. 448.

4) **Худорожкова, А.О.** Электропроводность расплавов KF-KCl-KI-K₂SiF₆. / **А.О. Худорожкова**, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // Труды XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. – 2019. – Т.26. –С.521.

5) **Худорожкова, А.О.** Плотность расплавленных солевых систем галогенидов калия. / **А.О. Худорожкова**, А.В. Исаков, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков. // Труды VIII международной конференции с элементами научной школы для молодежи «ФНМ-2020». Суздаль. – 2020. С.369–370.

6) **Худорожкова, А.О.** Плотность расплава KF-KCl в зависимости от содержания KI. / **А.О. Худорожкова**, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // Труды проблемы теоретической и экспериментальной химии-XXX. Екатеринбург. – 2020. С.347.

7) **Худорожкова, А.О.** Вязкость и диапазон гомогенности KF-KCl-K₂SiF₆ электролита для получения кремния электролизом. / **А.О. Худорожкова**, А.В. Исаков, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков. // Труды XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (с международным участием). Нальчик. – 2020. – С. 87-89.

8) Худорожкова, А.О. Поверхностное натяжение расплавленных солей KF–KCl (2/1)–KI (75 мол. %) с добавлением K₂SiF₆. / А. О. Худорожкова, А. В. Исаков, М. В. Лаптев, А. А. Редькин, Ю. П. Зайков. // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «IV БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ». Улан-Удэ – оз. Байкал. – 2022. – С. 465–466.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

3. Zaykov, Yu.P. Interaction between SiO₂ and a KF-KCl-K₂SiF₆ melt / Yu.P. Zaykov, A.V. Isakov, I.D. Zakiryanova, O.V. Chemezov, A.A. Redkin // J. Phys. Chem. B. – 2014. – 118(6). – P. 1584–1588.

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

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

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

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