

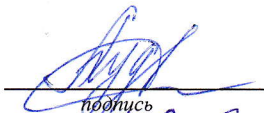
**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

**РАСПЛАВЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ  
КАЛИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ**

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

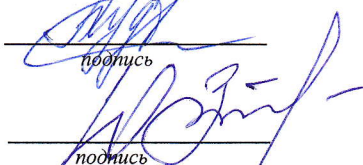
<b>ФИО</b>	Худорожкова Анастасия Олеговна
<b>Направление подготовки</b>	18.06.01 Химическая технология
<b>Профиль (направленность) программы</b>	05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии
<b>Структурное подразделение</b>	Лаборатория электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники

Аспирант

  
подпись

/Худорожкова А.О./

Научный руководитель

  
подпись

/Зайков Ю.П./

Руководитель структурного подразделения

  
подпись

/Исаков А.В./

Екатеринбург, 2021

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы.**

Кремний распространенный химический элемент, который используется во многих отраслях промышленности. Важнейшими высокотехнологичными применениями кремния являются фотоэлектрический кремниевый преобразователь, химические источники тока нового поколения, полупроводниковые приборы и т.д. 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, обладает высокой экологической нагрузкой.

Перспективным процессом получения кремния и наноматериалов на его основе является электролиз расплавов солей.

Процесс электролиза кремний содержащих расплавов обладает следующими преимуществами:

- относительно простое аппаратное оформление
- более низкие температуры процесса
- возможность формирования осадков кремния с заданными параметрами (толщина, морфология) путем варьирования параметров процесса электролиза.

Для эффективного ведения процесса необходимо знать свойства расплава, из которого осуществляется получение кремниевых осадков. Создание основ технологии получения кремния заданной структуры, в том числе тонких пленок требует исследования физико-химических свойств расплавов на основе  $KF-KCl-KI$  содержащих соединения кремния. Знания структуры комплексов и механизмов взаимодействия соединений кремния с расплавленными средами позволит влиять на морфологию катодных осадков. Это откроет возможности создания технологии получения тонких пленок кремния заданной структуры и химического состава.

### **Цели и задачи:**

Целью исследования является изучение физико-химических свойств галогенидных расплавов с добавками гексафторсиликата калия и диоксида кремния для получения тонких кремниевых пленок электролизом галогенидных расплавов.

**Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:**

1. Изучить физико-химические свойства расплавленных солевых систем  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-SiO}_2$
2. Получить данные по поверхностному натяжению расплавов  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-SiO}_2$
3. Исследовать механизм взаимодействия  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$  с расплавом  $\text{KF-KCl-KI}$  (55-75 мол. %)
4. Выбрать оптимальные условия осаждения тонких кремниевых пленок на  $\text{Cu}$  подложке из расплавленного электролита  $\text{KF-KCl}$  (2/1) -  $\text{KI}$  (75 мол. %) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,26 мол. %)

**В качестве объекта исследования были выбраны расплавленные солевые системы  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-SiO}_2$ .**

**Теоретические и методологические основы исследования.** В представленной работе были изучены физико-химические свойства расплавленных солевых систем  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-SiO}_2$  методом термического анализа, импедансной спектроскопии, гидростатического взвешивания, отрыва платинового цилиндра. Получение тонких кремниевых пленок осуществлялось методом электролиза представленных выше солей.

*Измерение температуры ликвидуса* проводили методом термического и синхронного термического анализа. Схема ячейки для измерения температур ликвидуса представлена на рисунке 1.

Для регистрации кривых использовали платинородиевую термопару марки (типа) ТПП 10-Е производства АО «ЕЗ ОЦМ» с измеряемым



диапазоном температур 273 – 1573 К. Регистрацию температуры проводили с помощью высокоомного мультиметра Appa 109 N (APPA Technology Corporation). Определение диапазонов гомогенности расплавов проводили методом синхронного термического анализа используя термический анализатор TA 449C Jupiter. Синхронный термический анализ включал в себя два метода: дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию.

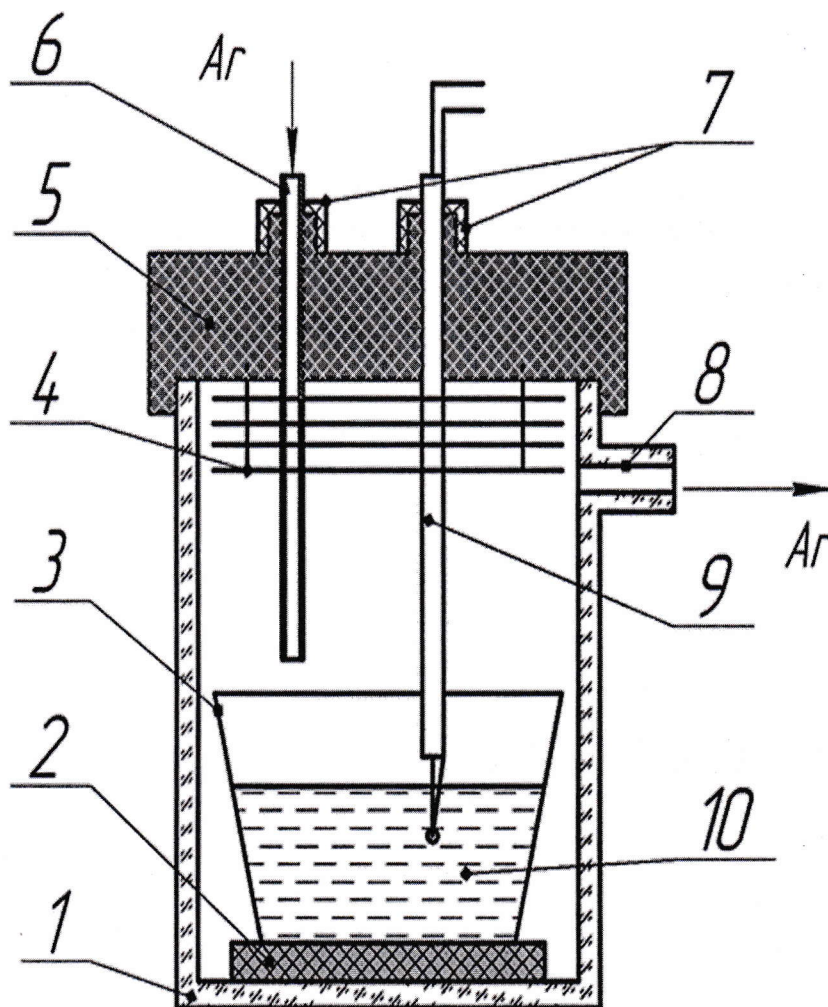


Рисунок 1 - Схема ячейки для измерения температуры ликвидуса: 1 – кварцевая реторта; 2 – графитовая подставка; 3 – стеклоуглеродный контейнер; 4 – графитовые экраны; 5 – фторопластовая пробка; 6 – вход аргона; 7 – резиновые уплотнения; 8 – выход аргона; 9 – термопара; 10 – расплав солей.

*Измерение электропроводности электролитов  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  в ячейке с параллельными электродами представленный на рисунке 2.*



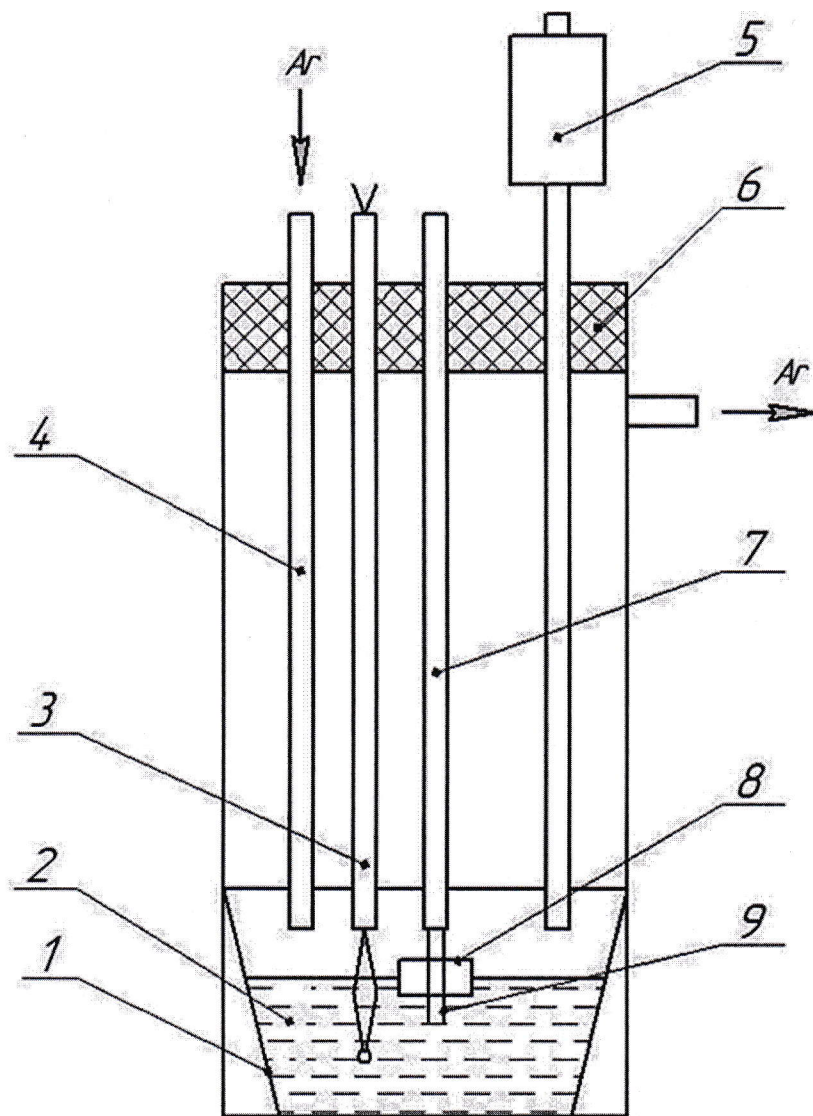


Рисунок 2 - Схема измерительной ячейки с двумя параллельными электродами: 1 – тигель из стеклоуглерода; 2 – исследуемый расплав; 3 – термопара Pt – PtRh (тип S) в алундовом чехле; 4 – трубка подачи инертного газа; 5 – шлюз для подачи добавок; 6 – пробка из фторопласта; 7 – алундовый чехол для электродов в кварцевом кожухе; 8 – фиксирующее устройство из нитрида бора; 9 – параллельные молибденовые электроды.

Калибровку, электрохимической ячейки с параллельными электродами, проводили в эвтектическом расплаве CsCl-KCl-NaCl. Измерения проводились в интервале температур от 753 К до 1153 К. Для определения константы ячейки использовали данные, представленные в литературе [1]. Константа ячейки снижалась с уменьшением температуры в пределах 823-1023 К и составила  $0,55-0,68 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 3)

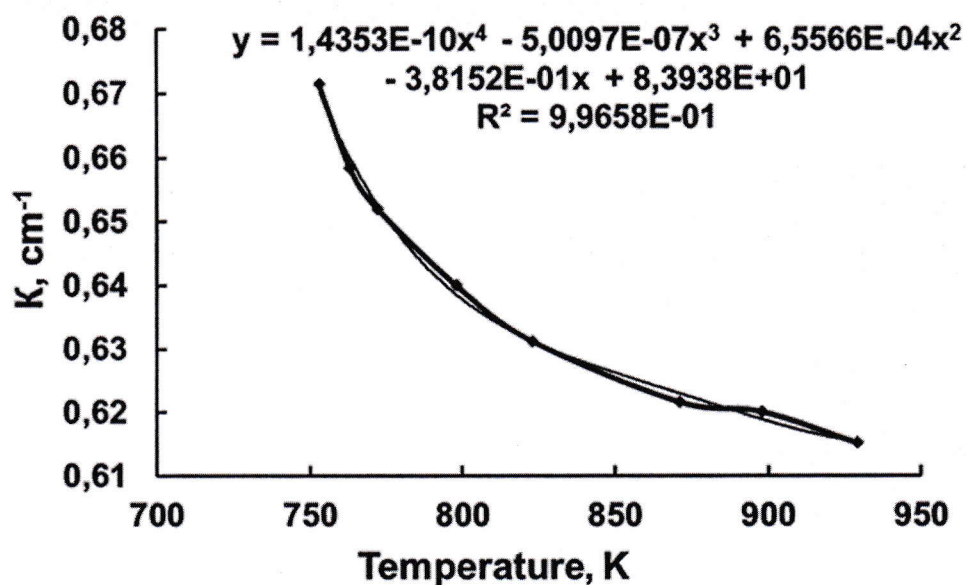


Рисунок 3 – кривая для нахождения постоянной ячейки для установки с параллельными электродами.

*Измерение электропроводности* электролитов  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  в ячейке с электродом капиллярного типа. Схема экспериментальной ячейки для измерения электропроводности с электродом капиллярного типа представлена на рисунке 4.

Капиллярное устройство, представленное на рисунке 4 позиция 8, состоящее из пиролитического нитрида бора и двух платиновых проволок, одна из которых была закручена спиралью в верхней части капилляра, вторая размещалась в нижней.

Калибровку электрохимической ячейки с капиллярным устройством проводили в расплаве KI. Измерения проводились в интервале температур от 973 К до 1053 К. Использовали данные для определения константы ячейки, представленные в литературе [2]. Константа ячейки снижалась с уменьшением температуры в пределах 973-1053 К и составила 11-12,4 см<sup>-1</sup>. (рисунок 5)

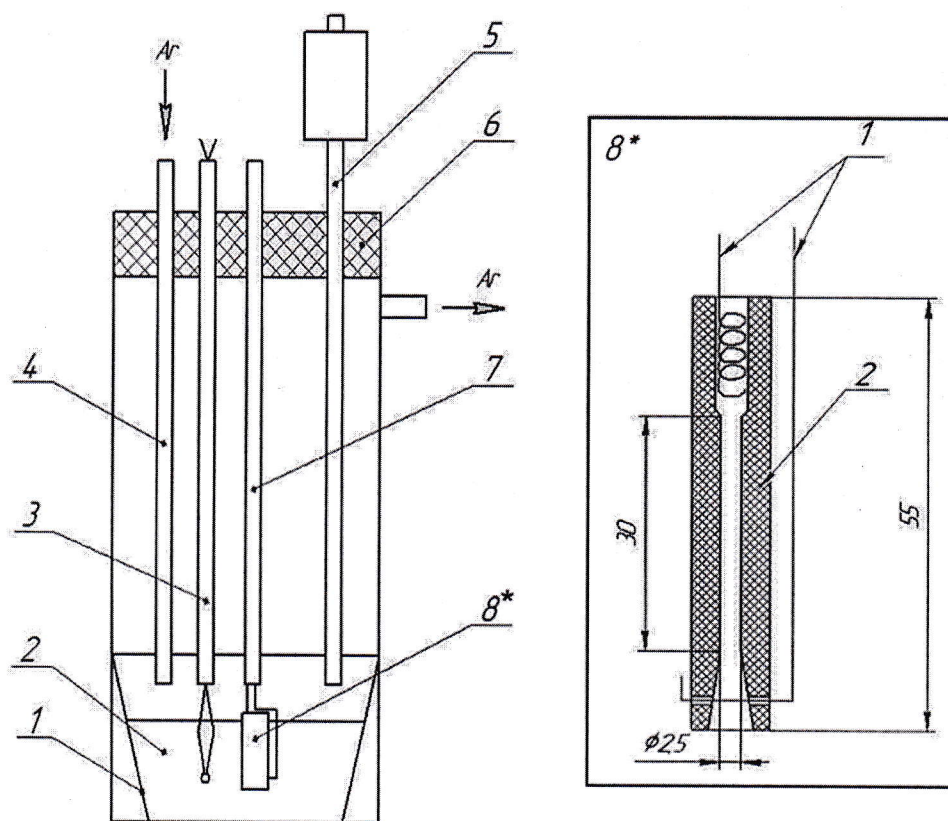


Рисунок 4 – Схема измерительной ячейки с электродом капиллярного типа: 1 – тигель из стеклоуглерода; 2 – исследуемый расплав; 3 – термопара Pt – PtRh (тип S) в алундовом чехле; 4 – трубка подачи инертного газа; 5 – шлюз для подачи добавок; 6 – пробка из фторопласта; 7 – алундовый чехол для электродов в кварцевом кожухе; 8 – фиксирующее устройство из нитрида бора; 9 – параллельные молибденовые электроды. Внутри 8\*: 1 – Pt электроды; 2 – капилляр из BN

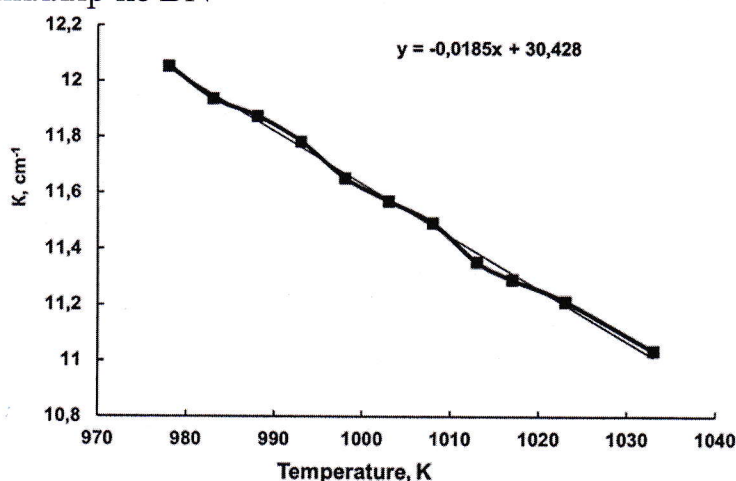


Рисунок 5 – кривая для нахождения постоянной ячейки для установки с капиллярным устройством.

Измерения сопротивления смеси расплавленных солей проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса с помощью прибора гальваностат-потенциостат Avtolab 302N (Голландия). Сопротивление



расплава, определенное из диаграмм импеданса, использовалось для расчета электропроводности в соответствии с:

$$\chi = \frac{K}{R_3}, \quad (1)$$

где  $\chi$  – удельная электропроводность ( $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ );  $K$  – константа ячейки ( $\text{см}^{-1}$ );  $R_3$  – сопротивление электролита (Ом).

*Измерение плотности* расплавов солей проводили методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда) [3].

Схема измерительной ячейки представлена на рисунке 6.

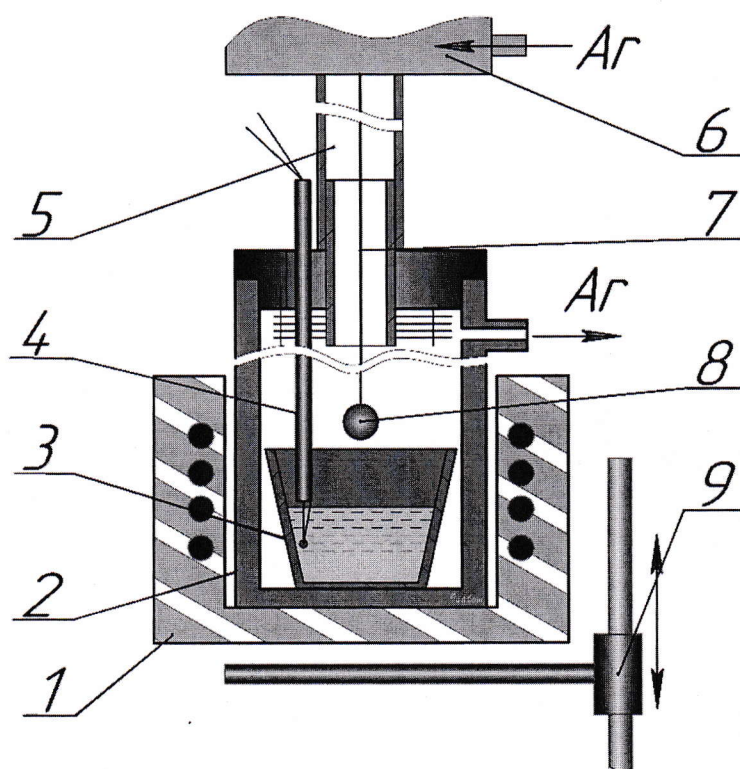


Рисунок 6 – Схема установки для измерения плотности методом гидростатического взвешивания: 1 – печь сопротивления; 2 – кварцевая реторта; 3 – стеклоуглеродный контейнер; 4 – термопара; 5 – шлюз; 6 – весы; 7 – подвес; 8 – тело; 9 – подъемник.

Расчет плотности производили согласно уравнению:

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2)}{V}, \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность расплава, ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $m_1$  – масса не погруженного груза, (г),  $m_2$  – масса погруженного груза, (кг),  $V$  – объем груза, ( $\text{м}^3$ ).

*Для измерения поверхностного натяжения* в работе использовали метод отрыва платинового цилиндра.

Схема ячейки для измерений поверхностного натяжения представлена на рисунке 7.

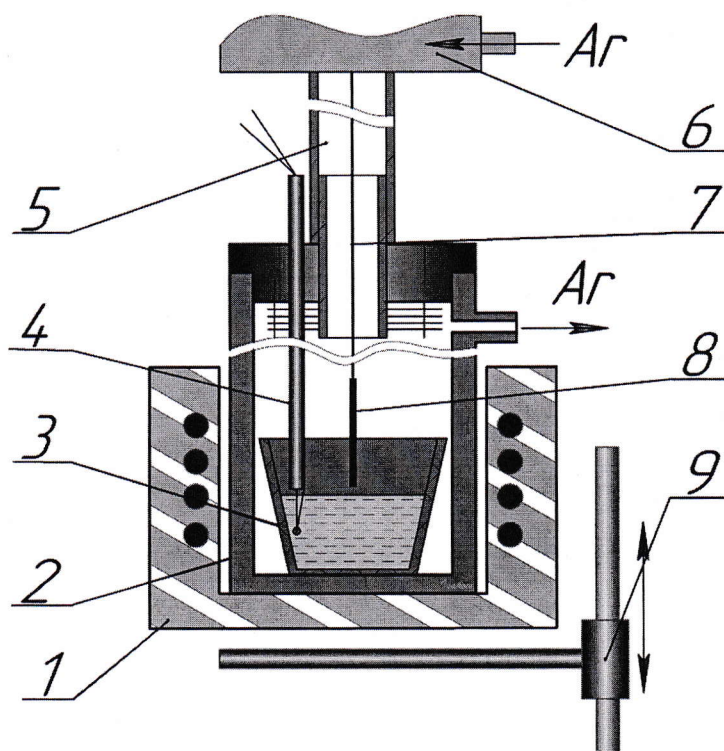


Рисунок 7 – Схема установки для измерения поверхностного натяжения расплава методом отрыва платинового цилиндра: 1 – печь сопротивления; 2 – кварцевая реторта; 3 – стеклоуглеродный контейнер; 4 – термопара; 5 – шлюз; 6 – весы; 7 – подвес; 8 – платиновый цилиндр; 9 – подъемник.

Поверхностное натяжение было рассчитано по уравнению:

$$\sigma = g\Delta m / 2\pi r \cdot \cos\Theta \quad (3)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\Delta m$  – масса мениска;  $r$  – радиус цилиндра;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\Theta$  – краевой угол смачивания.

Поскольку платина полностью смачивается галогенидными расплавами,  $\Theta=0$ , и  $\cos\Theta=1$ .

Электролиз проводился в закрытой трехэлектродной ячейке из кварца в атмосфере высокочистого аргона. Схематическое изображение собранной ячейки представлено на рисунке 8. Для предотвращения взаимодействия продуктов возгона расплава с материалом ячейки был предусмотрен никелевый экран 2. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель 3, помещенный на графитовую подставку 12. В качестве электрода



сравнения и вспомогательного электрода 4 использовался монокристаллический кремний. Рабочий стеклоуглеродный электрод 11 перед экспериментом промывался дистиллированной водой, обезжиривался этанолом и сушился под вакуумом. Токоподводами для РЭ, ВЭ и ЭС служили вольфрамовые стержни 10 помещенные в кварцевые чехлы 9. Для смены рабочего электрода в течение эксперимента было предусмотрено шлюзовое устройство 7.

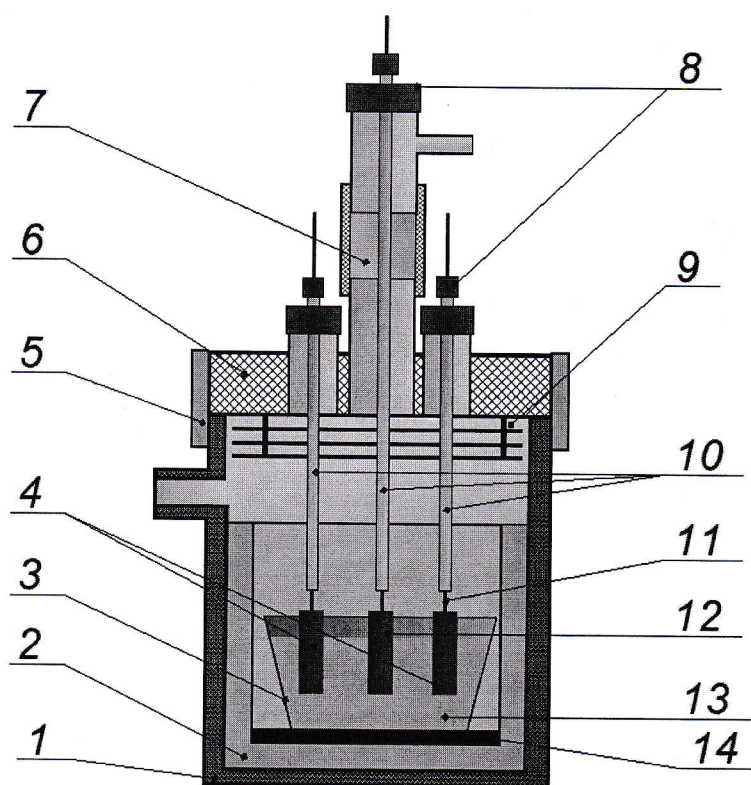


Рисунок 8 – Схематическое изображение ячейки для исследования электродных процессов в расплаве  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ : 1 – кварцевая ячейка, 2 – экран из никеля; 3 – тигель из стеклоуглерода; 4 – кремниевые электроды; 5 – манжета из вакуумной резины; 6 – фторопластовая крышка; 7 – шлюзовое 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.

Электрохимическое осаждение производилось при помощи потенциостата/гальваностата AutoLAB302N с программным обеспечением Nova 2.1.2. Исследование поверхности подложек производилось при помощи сканирующего электронного микроскопа JMS-5900LV.



## **Обоснованность и достоверность результатов**

Основные имеющиеся результаты работы доложены и обсуждены на VI Международная 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 Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург); XVIII Российская конференция «физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик)

Опубликовано 6 научных статей, 7 тезисов докладов.

## **Научная новизна исследования**

1) Впервые определены температуры первичной кристаллизации расплавленных солевых систем KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF-KCl-KI-SiO<sub>2</sub>. Также получены значения электропроводности и плотности вышеуказанных систем.

2) Впервые получены закономерности изменения поверхностного натяжения для KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> расплавов в зависимости от температуры и состава электролита.

3) На основании Раман-спектроскопических, рентгенофазовых исследований предложен механизм взаимодействия K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и SiO<sub>2</sub> с расплавом KF-KCl-KI. Определены продукты взаимодействия, ограничен перечень структурных кремнийсодержащих комплексов характерных для взаимодействия соединений с расплавом.

4) Показана принципиальная возможность получения тонких кремниевых пленок на стеклоуглеродной и медной подложке.

**Структура работы.** Диссертационная работа содержит введение, результаты исследования и их обсуждение, выводы и список цитируемой литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Физико-химические свойства $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ и $KF-KCl-KI-SiO_2$

#### 1.1 Температура ликвидуса

Результаты измерения температур ликвидуса и солидуса представлены на рисунке 9 в виде квази-бинарных фазовых диаграмм для расплавов [45 мол. % KF - 55 мол. % KCl] – KI, [66 мол. % KF - 34 мол. % KCl]-KI

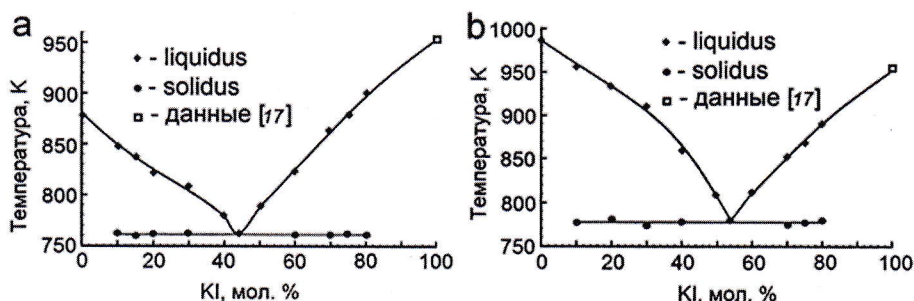


Рисунок 9 - Квази-бинарная диаграмма плавкости систем: а - [45 мол. % KF- 55 мол. % KCl] – KI; б - [66 мол. % KF- 34 мол. % KCl]-KI.

Установлено, что квази-бинарные диаграммы расплавов [45 мол. % KF - 55 мол. % KCl] – KI, [66 мол. % KF - 34 мол. % KCl]-KI представляют собой диаграммы эвтектического типа. Выявлено, что квази-бинарная эвтектика для расплава [45 мол. % KF - 55 мол. % KCl] – KI существует при концентрации 44 мол. % KI при 761 К. Для расплава [66 мол. % KF - 34 мол. % KCl]-KI эвтектическая точка соответствует концентрации KI 54 мол. % при 775 К. Данные полученные методом термического анализа верифицировали методом СТА. Типичные данные для расплавов KF-KCl (2/1), KF-KCl (0,8) с содержанием KI 75 мол. % представлены на рисунке 10.

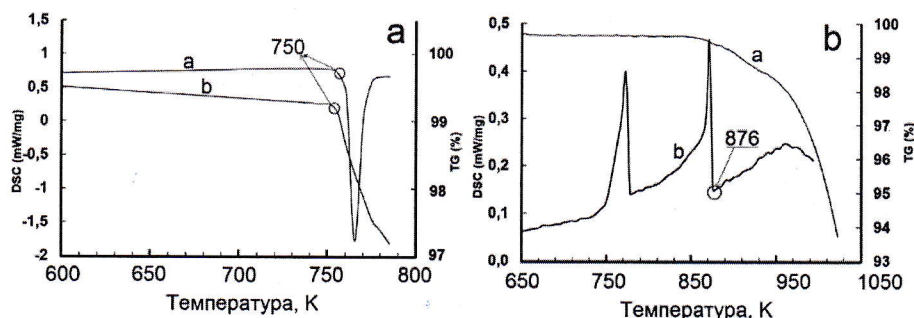


Рисунок 10 – Кривые полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа трехкомпонентной системы KF-KCl-KI: а – [45 мол. % KF- 55 мол. % KCl] – 75 мол. % KI; б - KF (25 мол. %)-KCl (34 мол. %)-KI (41 мол. %).



Изучено влияние добавок  $K_2SiF_6$  на температуру ликвидуса расплава [66,6 мол. % KF- 33,4 мол. % KCl]-75 мол. % KI. Выявлено, что добавки  $K_2SiF_6$  (от 0 до 1 мол. %) приводят к понижению температуры ликвидуса, повышение концентрации гексафторсиликата калия с 1 до 10 мол. % приводит к повышению температуры ликвидуса до 876 К (рисунок 11).

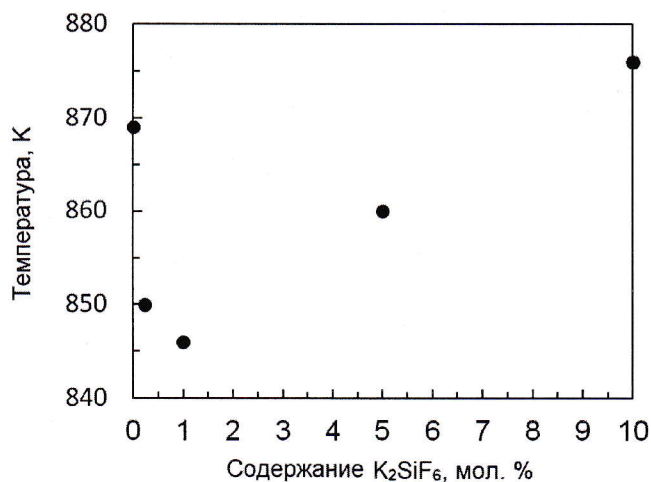


Рисунок 11 – Квази-бинарная диаграмма расплава ([66,6 мол. % KF- 33,4 мол. % KCl]-75 мол. % KI) –  $K_2SiF_6$

Исследовано влияние добавок  $SiO_2$  на температуру ликвидуса расплавов [66,6 мол. % KF- 33,4 мол. % KCl] -75 мол. % KI. Показано, что при концентрации  $SiO_2$  в 0,23 мол. % ликвидус снижается. При последующем повышении концентрации вырастает. Это говорит о том, что расплав способен взаимодействовать с диоксидом кремния (таблица 1).

Таблица 1 – Температуры ликвидуса квази-бинарной диаграммы мол. %: KF(16,7)-KCl(8,3)-KI(75) +  $SiO_2$

№	Расплав, мол. %	Добавка $SiO_2$ , мол. %	Температура ликвидус, К
1	(KF(16,7)-KCl(8,3)-KI(75)) – $SiO_2$	0	869
2		0,23	858
3		1	874

Изучено влияние добавок  $SiO_2$  на температуру ликвидуса расплава ([66,6 мол. % KF- 33,4 мол. % KCl]-(75 мол. %) KI)- $K_2SiF_6$ . Установлено, что добавка  $SiO_2$  (от 0 до 2 мол. %) снижает температуру ликвидуса с 860 до 832 К. Результаты представлены в таблице 2



Таблица 2 – Температуры ликвидуса квази-бинарной диаграммы мол. %:  
(KF(16,7)-KCl (8,3)-KI(75)) – (5 мол. %) K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – SiO<sub>2</sub>

№	Расплав, мол. %	Добавка SiO <sub>2</sub> , мол. %	Температура ликвидус, К
1	(KF(16,7)-KCl (8,3)-KI(75))	0	860
2	– (5 мол. %) K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> – SiO <sub>2</sub>	1	854
3		2	832

Показано, что добавка гексафторсиликата в расплав (KF (16,7 мол. %)-KCl (8,3 мол. %)-KI (75 мол. %)) приводит к повышению растворимости диоксида кремния.

### 1.2 Исследование электропроводности расплавов KF-KCl-KI, KF-KCl-KI-SiO<sub>2</sub>, KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>

Данные по электропроводности расплавов представлены на рисунке

12

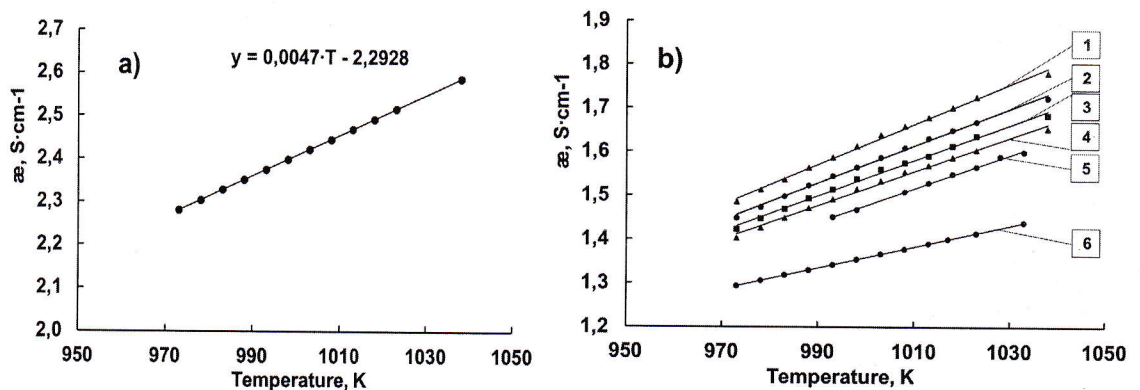


Рисунок 12 – Температурные зависимости изменения электропроводности расплава (KF-KCl (2:1)) при содержании KI, мол. % а): 0, б): 1 - 30; 2 - 50; 3 - 75; 4 - 80; 5 - 90, 6 - 100.

Установлено, что добавка иодида калия в расплав KF-KCl приводит к значительному снижению электропроводности с 2,4 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> до 1,63 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Электропроводность KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> исследовали при мольном соотношении KF/KCl равном 2 и KI (75 мол. %). Зависимости изменения электропроводности представлены на рисунке 13.

Установлено, что с повышением концентрации гексафторсиликата калия происходит линейное увеличение сопротивления электролита. Это связано с появлением в расплаве и увеличением концентрации комплексных группировок кремния.

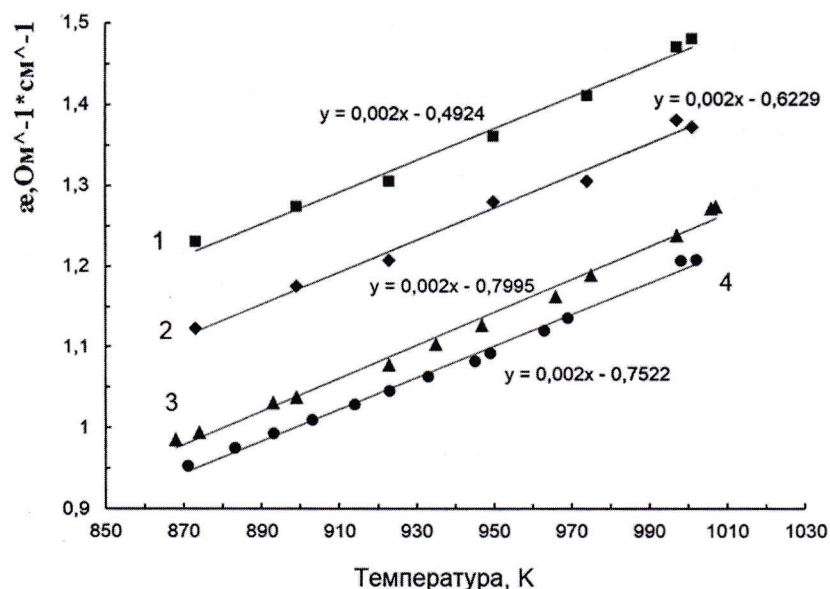


Рисунок 13 – Температурные зависимости изменения электропроводности расплава (KF-KCl (2:1))-(75)KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при содержании K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, мол. %: 1 - 0; 2 - 0,23; 3 - 1; 4 - 5 мол. %.

Влияние содержания диоксида кремния исследовали в составе (KF-KCl (2:1))-(75)KI-(5) K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>. Результаты измерения электропроводности представлены на рисунке 14.

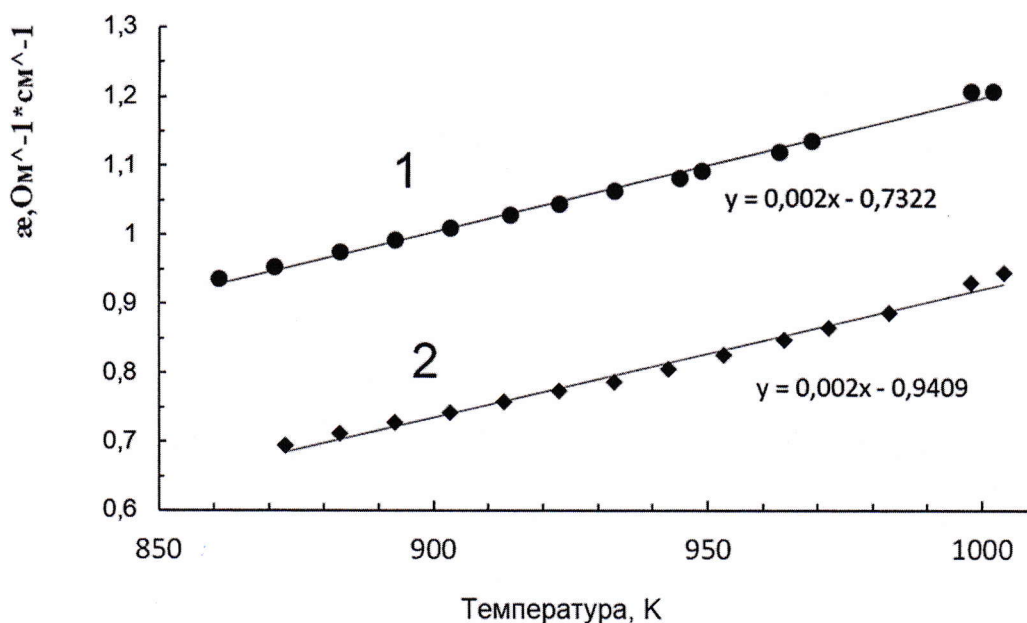


Рисунок 14 – Температурные зависимости изменения электропроводности расплава (KF-KCl (2:1))-(75)KI-(5)K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>: 1 - 0 мол. % SiO<sub>2</sub>; 1 мол. % - SiO<sub>2</sub>.

Установлено, что добавки диоксида кремния к расплаву KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> приводят к линейному снижению электропроводности.

### 1.3 Плотность

Изучение плотности проводили в расплавах KF–KCl–KI с мольным соотношением KF/KCl равным 2. Для калибровки измеряли плотность чистого KI.

Плотность измеряли в интервале от 973 К до 1073 К, для всех составов. Температурные и концентрационные зависимости плотности регистрировали при разных концентрациях KI.

На рисунке 15 представлена зависимость плотности расплава (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI от температуры с отношением KF/KCl равным 2.

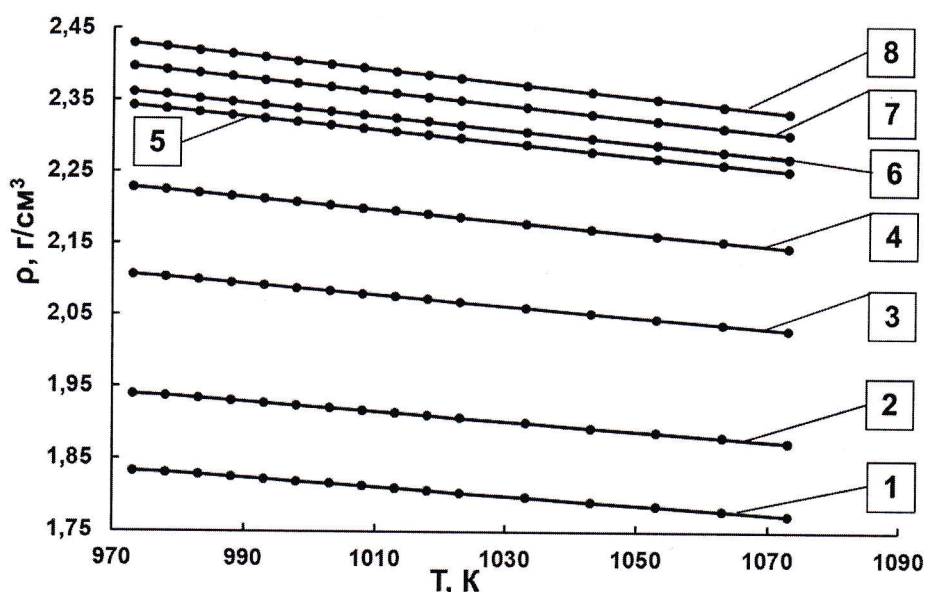


Рисунок 15. Зависимость плотности расплавленных солевых систем (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI от температуры, при содержании KI, мол. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 90; 8 – 100.

Показано, что добавки KI к расплаву (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) с мольным соотношением KF/KCl равным 2 приводят к увеличению плотности и могут быть аппроксимированы линейными уравнениями:

$$\rho = a - b \cdot T \quad (5)$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$  температурных зависимостей плотности расплавов (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI представлены в таблице 3.



Таблица 3. Температурные зависимости плотности системы [66,6 мол. % KF- 33,4 мол. % KCl] - KI.

№*	мол. %			$\rho = a - b \cdot T (K), \text{г/см}^3$		Диапазон применимости, К
	KF	KCl	KI	a	$b \cdot 10^3$	
1	66.6	33.40	0	2.436	0.62	973-1073
2	60.0	30.00	10	2.592	0.67	
3	46.6	23.40	30	2.845	0.76	
4	33,3	16.70	50	3.037	0.83	
5	16.7	8.30	75	3.219	0.90	
6	13.3	6.70	80	3.247	0.91	
7	6.66	3.44	90	3.313	0.94	
8	-	-	100	3.364	0.96	

\*- номера соответствуют кривым на рисунке 15.

Установлено, что для расплавов (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI наиболее значительное изменение плотности происходит при добавках KI до 75 мол. %. Это свидетельствует об определяющем вкладе содержания ионов I в свойства расплавов KF-KCl-KI.

На рисунке 16 представлены изотермы плотности расплава (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI в зависимости от содержания KI.

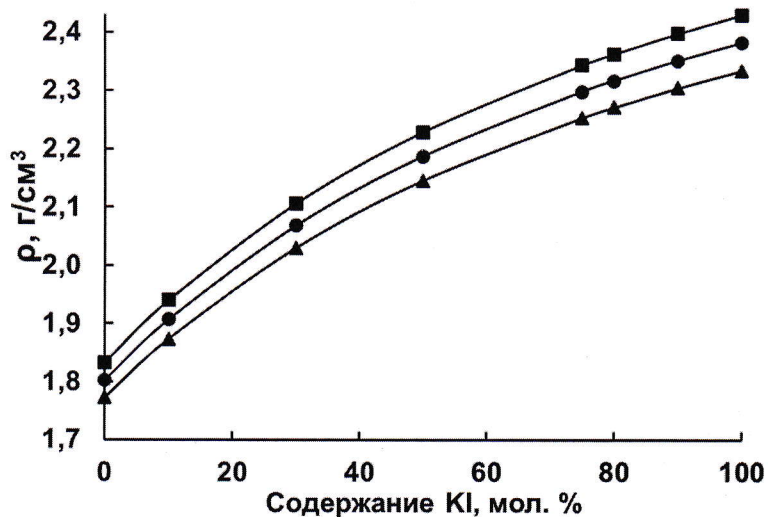


Рисунок 16. Зависимости плотности (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI расплавов от содержания KI при, К: ■ - 973; ● – 1023; ▲ – 1073.

Показано, что повышение температуры приводит к снижению плотности расплавов (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI.

Установлено, что добавка KI в изотермических условиях повышает плотность расплавов системы KF-KCl-KI нелинейно (рисунок 17).

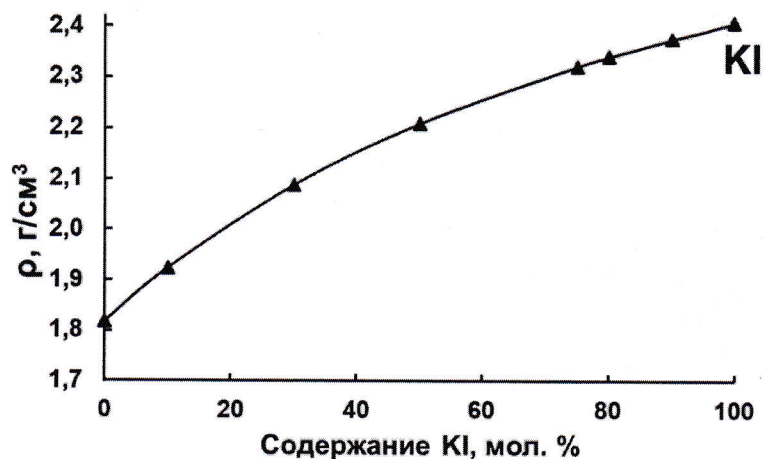


Рисунок 17. Влияние KI на плотность расплавленных солевых систем при 998 К: ▲ - 66,6 мол. % KF - 33,4 мол. % KCl; ● - 45 мол. % KF - 55 мол. % KCl.

Информацию о строении смеси можно получить из свойств мольного объема. Данные по плотности использовали для расчета мольных объемов по уравнению:

$$V_m = \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\rho_{\text{exp}}} \quad (6)$$

где:  $V_m$  - молярный объем,  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{exp}}$  - плотность  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  $x$  - мольная доля;  $M_i$  - молярная масса,  $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

Молярные объемы исследуемой системы для трех температур представлены в таблице 4.

Таблица 4. Молярные объемы тройных расплавленных смесей [66,6 мол. % KF - 33,4 мол. % KCl] - KI

№	мол. %			$V, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ (T=973 K)	$V, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ (T=998 K)	$V, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ (T=1023 K)
	KF	KCl	KI			
1	66.60	33.40	-	34.690	34.967	35.275
2	60.00	30.00	10	38.053	38.371	38.717
3	46.60	23.40	30	44.781	45.178	45.601
4	33.30	16.70	50	51.508	51.986	52.486
5	16.70	8.30	75	59.917	60.496	61.092
6	13.30	6.70	80	61.599	62.198	62.813
7	6.66	3.44	90	64.963	65.601	66.255
8	-	-	100	68.327	69.005	69.697

Показано, что в системе KF-KCl-KI объем, моля солевых смесей увеличивается по мере роста в ней доли тяжелого аниона.

**1.3.1 Изучение плотности расплава KF-KCl (2/1) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,23 мол. %) в зависимости от содержания KI в диапазоне от 0 до 75 мол. %**

На рисунке 18 представлены данные плотности расплавов KF-KCl (2/1) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,23 мол. %) в зависимости от содержания KI в диапазоне от 0 до 75 мол. %.

Установлено, что увеличение содержания иодида калия в расплаве KF-KCl (2/1) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,23 мол. %) приводит к линейному повышению плотности. Коэффициенты для уравнений и диапазоны применимости представлены в таблице 5.

Таблица 5. Температурные зависимости плотности системы [66,6 мол. % KF- 33,4 мол. % KCl] - KI.

№	Состав расплава	Содержание KI, мол. %	$\rho = a - b \cdot T (K), \text{г/см}^3$		Диапазон применимости, К
			a	$b \cdot 10^3$	
1	KF-KCl (2/1) - KI- K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (0,23 мол. %)	0	2.395	0.6	950 – 994
2		30	2.720	0.7	906 – 1012
3		55	3.084	0.8	919 – 974
4		75	3.776	0.15	881 – 1007

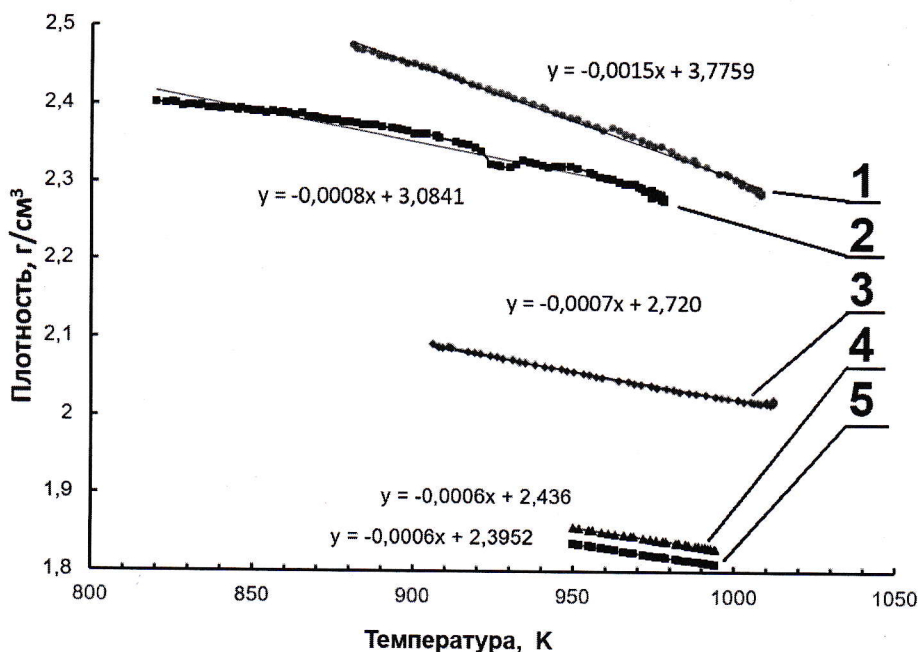


Рисунок 18 – Данные изменения плотности расплавов KF-KCl (2/1) - KI- K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,23 мол. %) от содержания KI: 1 -75 мол. %; 2 – 55 мол. %; 4 - 30 мол. %; 5 – 0 мол. %; и KF-KCl (2/1) (поз. 4)



С повышением содержания KI значения плотности могут быть аппроксимированы линейным уравнением (рисунок 19). Такой характер зависимости может свидетельствовать о том, что с повышением доли крупных анионов йода происходит взаимодействие в рамках анионной подрешетки расплава растворителя KF-KCl (2/1) – KI, перестроения существенного в составе кремниевых комплексов не происходит.

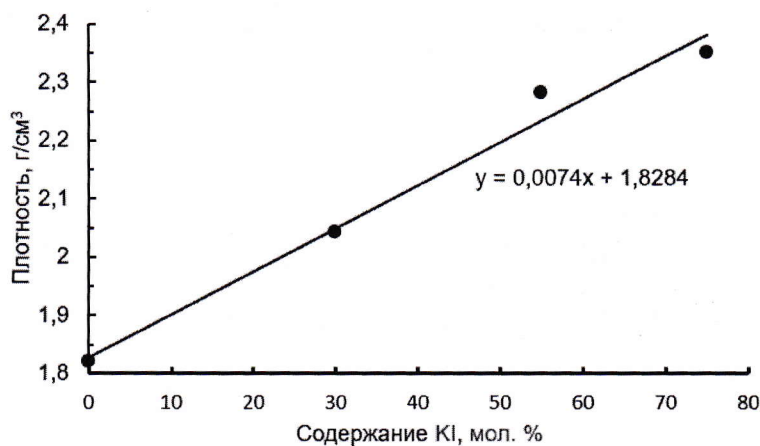


Рисунок 19 – Изменение значений плотности расплавов KF-KCl (2/1) - KI- K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,23 мол. %) при 973 К с увеличением содержания KI

### ***1.3.2 Изучение плотности расплава KF-KCl (2/1) - KI (75 мол. %) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (5 мол. %) в зависимости от содержания SiO<sub>2</sub> в диапазоне от 0 до 3 мол. %***

Введение диоксида кремния позволяет изменять структуру комплексных группировок с фторидных на оксидно-фторидные и силикатные. В связи с изменением состава расплава может происходить изменение в кинетике катодных процессов.

С увеличением концентрации SiO<sub>2</sub> и температуры плотность возрастает (Рисунок 20). Это связано с появлением и увеличением доли силикатных структурных единиц в составе расплава. Изменение угла наклона температурных зависимостей говорит о присутствии структурной перестройки в расплаве.

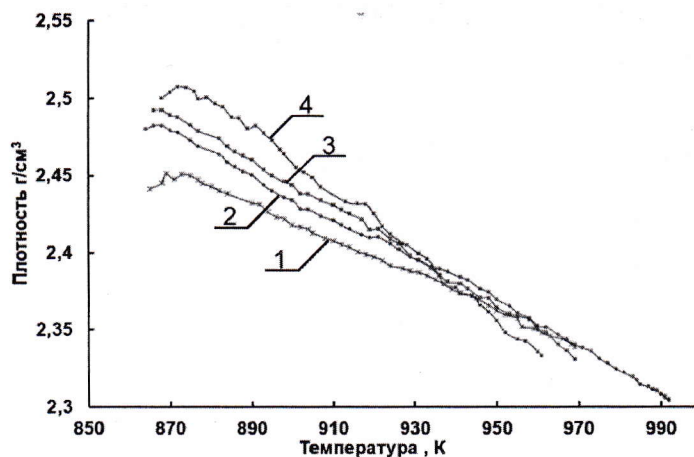


Рисунок 20 – Данные изменения плотности расплавов KF-KCl (2/1) – KI (75) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (5 мол. %) – SiO<sub>2</sub> от содержания SiO<sub>2</sub>: 1 - 0 мол. %; 2 – 1 мол. %; 3 - 3 мол. %.

Выявлено, что плотность расплава с увеличением концентрации SiO<sub>2</sub> до 3 мол.% увеличивается нелинейно (рисунок 21). Это вероятно связано с изменением доли окси-фторидных и силикатных структурных единиц в составе расплава [4].

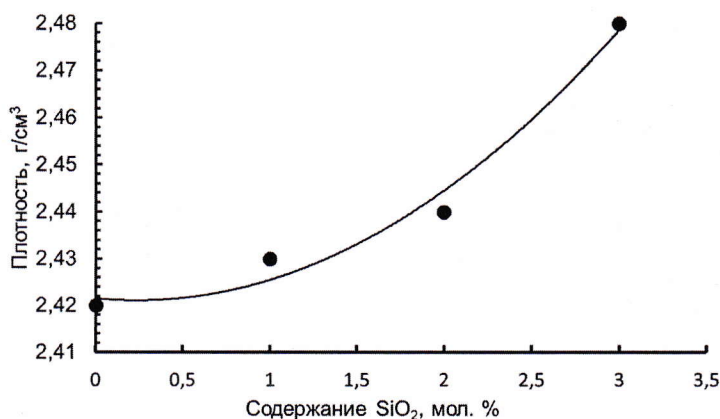


Рисунок 21 – Изменение значений плотности расплавов KF-KCl (2/1) – KI (75 мол. %) - K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (5 мол. %) – SiO<sub>2</sub> при 900 К с увеличением содержания SiO<sub>2</sub>.

## 2. Поверхностное натяжение расплавов KF-KCl-KI

Изучение поверхностного натяжения проводили в вышеуказанных расплавах при разных концентрациях KI в интервале от 863 К до 1083 К.

Зависимости изменения поверхностного натяжения для расплавов (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI расплавов могут быть аппроксимированы линейными уравнениями (рисунок 22) в температурном диапазоне



применимости:  $\sigma = a - b \cdot T$ . Коэффициенты температурных зависимостей  $a$  и  $b$  состава представлены в таблице 6.

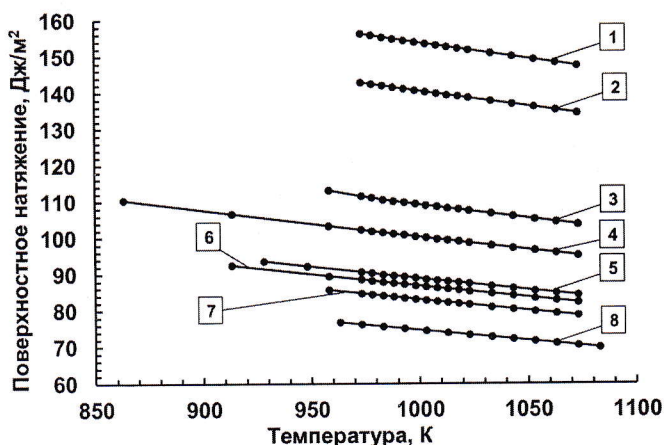


Рисунок 22. Зависимость поверхностного натяжения расплавленных солевых систем (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI от температуры, при содержании KI, мол. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 90; 8 – 100.

Показано, что добавки KI приводят к уменьшению поверхностного натяжения. Результаты демонстрируют, что наиболее значительно на поверхностное натяжение влияет добавки от 0-75 мол % (Рисунок 22).

Таблица 6. Температурные зависимости поверхностного натяжения системы [66,6 мол. % KF- 33,4 мол. % KCl] - KI.

№	мол. %			$\rho = a - b \cdot T$ (K), $г/см^3$		Диапазон применимости, К
	KF	KCl	KI	a	$b \cdot 10^3$	
1*	66.6	33.40	0	241.55	87.69	973-1073
2*	60.0	30.00	10	223.79	83.20	973-1073
3*	46.6	23.40	30	188.23	78.82	958-1073
4*	33,3	16.70	50	171.82	71.40	863-1073
5*	16.7	8.30	75	153.48	64.54	928-1073
6*	13.3	6.70	80	150.59	63.70	913-1073
7*	6.66	3.44	90	144.99	61.87	958-1073
8*	-	-	100	131.90	57.20	963-1083

\*- номера соответствуют кривым на рисунке 22.

Изотермы поверхностного натяжения приведены на рисунке 23. Изменение поверхностного натяжения становится линейным, если рассмотреть это изменение в зависимости от обратного мольного объема (рисунок 24).

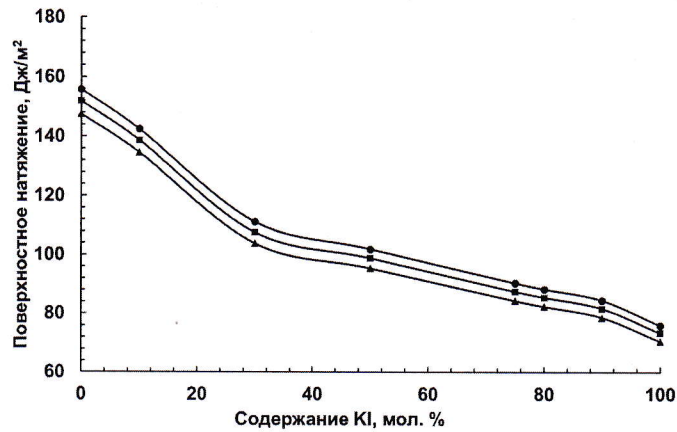


Рисунок 23. Зависимости поверхностного натяжения (66.6 мол. % KF-33.4 мол. % KCl) – KI расплавов от содержания KI при, К: ● – 978; ■ - 998; ▲ –1073.

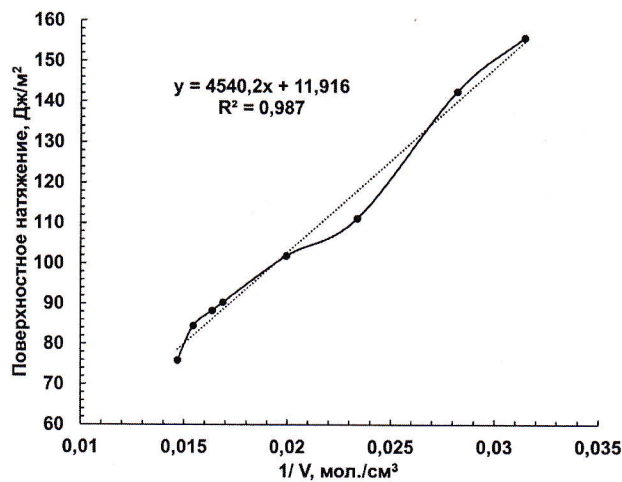


Рисунок 24. Зависимости поверхностного натяжения расплава (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI от обратного мольного объема при температуре 978 К.

### 3. Механизм взаимодействия $K_2SiF_6$ и $SiO_2$ с расплавом KF-KCl-KI (55-75 мол. %)

#### 3.1 Исследование структуры комплексов кремния в расплавах KF-KCl и KF-KCl-KI содержащих $K_2SiF_6$ и $SiO_2$

Для того, чтобы прояснить процессы, имеющие место при растворении кремниевых соединений в расплавах KF-KCl-KI- $K_2SiF_6$  и KF-KCl-KI- $K_2SiF_6$ - $SiO_2$  было выполнено исследование при помощи метода Raman спектроскопии. Исследования проводили в расплавах с мольным соотношением KF/KCl равном 2. На рисунке 25 представлены Raman спектры расплавов KF-KCl и KF-KCl-KI содержащих  $K_2SiF_6$  и  $SiO_2$ .



Кривая 1 (Рисунок 25, таблица 7) представляет собой Raman спектр расплава, мол %:  $[(66.6\text{KF}-34.4\text{KCl})-55\text{KI}] - 10\text{K}_2\text{SiF}_6$ . На спектре зарегистрированы колебательные полосы, связанные с колебанием Si-I [5]. Непостоянное значение максимумов, согласно данным [5], может быть объяснено повышением межкристаллитного давления и некоторым несовершенством структуры образцов расплавов. Колебательная полоса с максимумом около  $667\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связей Si-F [6] в группировках  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ .

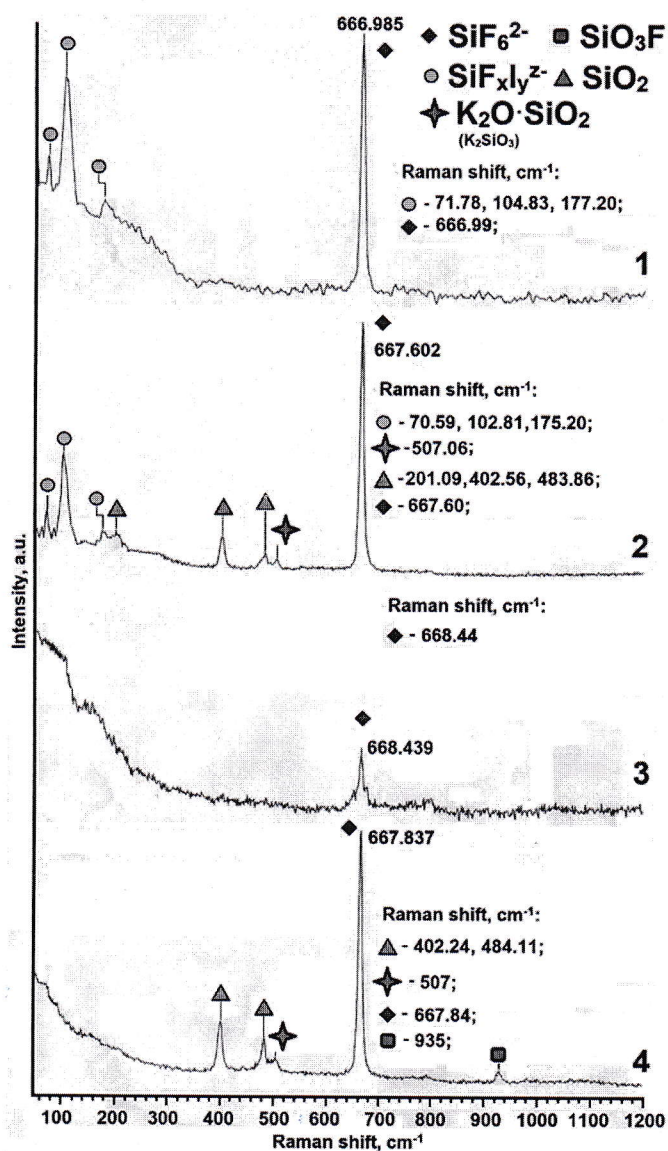


Рисунок 25 – Данные КР спектроскопии расплавов, мол %:  
 1 –  $[(66.6\text{KF}-34.4\text{KCl})-55\text{KI}]-10\text{K}_2\text{SiF}_6$ ; 2 –  $[(66.6\text{KF}-34.4\text{KCl})-55\text{KI}]-10\text{K}_2\text{SiF}_6-3\text{SiO}_2$ ; 3 –  $[66.6\text{KF}-34.4\text{KCl}]-10\text{K}_2\text{SiF}_6$ ; 4 –  $[66.6\text{KF}-34.4\text{KCl}]-10\text{K}_2\text{SiF}_6-3\text{SiO}_2$ ;

Показано, что при взаимодействии  $K_2SiF_6$  с расплавом KF-KCl-KI при кристаллизации могут быть сформированы комплексные кремниевые структуры  $[SiF_6]^{2-}$ ,  $[SiF_xI_y]^z$  [7].

Для того что бы прояснить процессы взаимодействия  $SiO_2$  и KF-KCl-KI- $K_2SiF_6$  образцы расплавов KF-KCl-KI- $K_2SiF_6$ - $SiO_2$  были подвергнуты исследованиям (спектр 2, рисунок 25, таблица 7).

Добавка  $SiO_2$  к расплаву вызвала колебаниям связи Si-O в трехмерной сетке диоксида кремния [8, 9]. Выявлена колебательная полоса характерная для колебаний связи K-O в фазе  $K_2SiO_3$  [10]. Следует отметить, что в образце KF-KCl-KI- $K_2SiF_6$ - $SiO_2$  сохранились группы  $[SiF_6]^{2-}$ ,  $[SiF_xI_y]^z$  характерные для расплавов не содержащих  $SiO_2$ .

Установлено, что при кристаллизации расплавов KF-KCl-KI- $K_2SiF_6$ - $SiO_2$  диоксид кремния кристаллизуется в виде отдельной фазы. Для образцов KF-KCl-KI- $K_2SiF_6$ - $SiO_2$  характерными являются группировки  $[SiO_4]^{4-}$  (трехмерной сетки  $SiO_2$ ), и  $[SiF_6]^{2-}$  ( $K_2SiF_6$ ),  $[SiF_xI_y]^z$

Для выявления влияния KI были выполнены исследования расплавов KF-KCl- $K_2SiF_6$ , KF-KCl- $K_2SiF_6$ - $SiO_2$ . Выявлено, что отсутствие KI приводит к прекращению образования группировок  $[SiF_xI_y]^z$ .

Таблица 7 – Данные максимумов колебательных полос спектроскопии КР для расплавов KF-KCl и KF-KCl-KI содержащих  $K_2SiF_6$  и  $SiO_2$

no.	Состав расплава, мол %	Соединения/ группировки	Максимумы колебательных полос, см <sup>-1</sup>		
1	([66.6KF- 34.4KCl] - 55KI) – 10 $K_2SiF_6$	$[SiF_6]^{2-}$	668	-	-
		$[SiF_xI_y]^z$	71	103	177
2	([66.6KF- 34.4KCl] - 55KI) – 10 $K_2SiF_6$ – 3 $SiO_2$	$[SiF_xI_y]^z$	668	-	-
		$[SiFI_3]$	71	103	177
		$SiO_2$	402	485	-
		$K_2O \cdot SiO_2$	507	-	-
		$SiO_2$ (goesite)	201	-	-
3	[66.6KF- 34.4KCl] – 10 $K_2SiF_6$	$[SiF_6]^{2-}$	668	-	-
4	[66.6KF- 34.4KCl] – 10 $K_2SiF_6$ – 3 $SiO_2$	$[SiF_6]^{2-}$	668	-	-
		$[SiO_3F]^{3-}$	935	-	-
		$SiO_2$	402	485	-
		$K_2O \cdot SiO_2$	507	-	-



Таким образом, выявлено, что при взаимодействии  $K_2SiF_6$  с расплавами  $KF-KCl-KI$  происходит растворение с образованием  $[SiF_6]^{2-}$  и кремниевых группировок типа  $[SiF_xI_y]^{z-}$ . При взаимодействии  $SiO_2$  с расплавами  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$  происходит разрушение трехмерной сетки диоксида кремния и соединения кремния стабилизируются в форме  $[SiO_4]^{4-}$ ,  $[SiO_3F]^{3-}$ .

### 3.2 Исследование фазового состава расплавов $KF-KCl$ и $KF-KCl-KI$ содержащих $K_2SiF_6$ и $SiO_2$

Вышеуказанные расплавы были подвергнуты исследованиям при помощи рентгенофазового анализа (рисунок 26). Выявлено, что расплавы кристаллизуются в виде многофазных твердых плавов белого матового цвета.

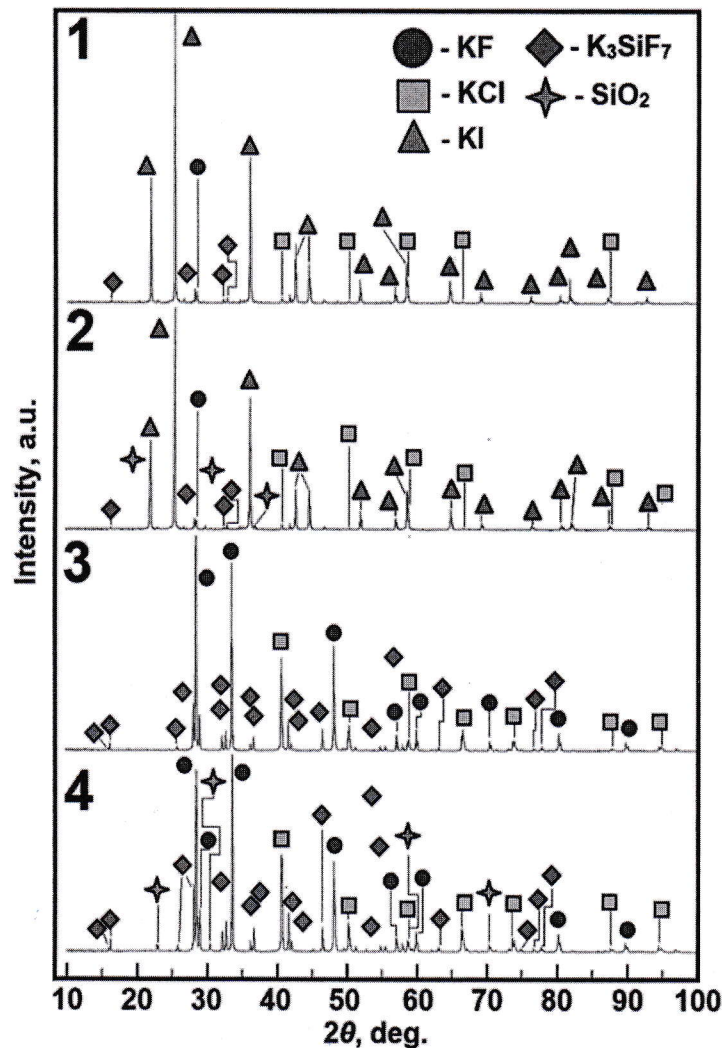


Рисунок 26 – Дифрактограммы расплавов, мол %: 1 –  $(KF-KCl-KI)_{эвт.}-(10)K_2SiF_6$ ; 2 –  $(KF-KCl-KI)_{эвт.}-(10)K_2SiF_6 - SiO_{2(нас.)}$ ; 3 –  $(KF-KCl)_{эвт.}-(10)K_2SiF_6$ ; 4 –  $(KF-KCl)_{эвт.}-(10)K_2SiF_6 - SiO_{2(нас.)}$



Наличие  $K_3SiF_7$  может быть зарегистрировано фазовым анализом в системе  $KF-KCl-K_2SiF_6$  (Таблица 8). Добавка  $K_2SiF_6$  к  $(KF-KCl-KI)_{эвт.}$  так же приводила к кристаллизации  $K_3SiF_7$  по схеме:



Практически наличие  $K_3SiF_7$  ( $T_{melt} = 1133$  К [8]) может говорить о том, что прежде чем может быть начато воспроизводимое получение кремниевых структур должно пройти некоторое количество времени для гомогенизации расплавов  $KF-KCl-K_2SiF_6$  и  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$  со значительным содержанием кремния.

Установлено, что  $SiO_2$  может кристаллизоваться отдельной фазой.

В расплавах  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$  и  $KF-KCl-K_2SiF_6$  содержащих  $SiO_2$  фиксировали пики, отвечающие фазе  $SiO_2$  слабой интенсивности. Это связано с тем, что  $SiO_2$  выпадает в виде аморфной фазы. Отмечено, что кристаллизация силикатов щелочных металлов и фазы оксида кремния не происходит после прокаливания в плоть до  $800$  °С [5].

Таблица 8 - Образование фаз при кристаллизации  $SiO_2$  и  $K_2SiF_6$  из растворов в расплавах солей

по.	Расплав, мол %	Содержание, мол %		Фазы в составе плава*
		$K_2SiF_6$	$SiO_2$	
1	$(KF-KCl)_{эвт.}-K_2SiF_6$	10	-	$KF, KCl, K_3SiF_7$
2	$(KF-KCl)_{эвт.}-K_2SiF_6-SiO_2$	10	нас.	$KF, KCl, K_3SiF_7, \alpha-SiO_2$
3	$(KF-KCl-KI)_{эвт.}-K_2SiF_6$	10	-	$KF, KCl, KI, K_3SiF_7$
4	$(KF-KCl-KI)_{эвт.}-K_2SiF_6-SiO_2$	10	нас.	$KF, KCl, KI, K_3SiF_7, \alpha-SiO_2$ (кристобалит) <sup>a</sup>
5	$[(66.6KF- 34.4KCl) - 55KI] - K_2SiF_6$	10	-	$KF, KCl, KI, K_3SiF_7$
6	$[(66.6KF- 34.4KCl] - 55KI)-K_2SiF_6-SiO_2$	10	3	$KF, KCl, K_3SiF_7, \alpha-SiO_2$
7	$[66.6KF- 34.4KCl]-K_2SiF_6$	10	-	$KF, KCl, KI, K_3SiF_7$
8	$[66.6KF-34.4KCl]-K_2SiF_6-SiO_2$	10	3	$KF, KCl, KI, K_3SiF_7, \alpha-SiO_2$

\*- образцы получены закаливанием на стеклоуглеродном стержне из образцов расплавов общей массой 100 г, не менее

<sup>a</sup> - наличие  $\beta$  кристобалита не исключается (пики  $KI$  могут перекрывать пики  $SiO_2$ )

Таким образом, при замораживании вышеуказанных расплавов оксид кремния и соединения с ним кристаллизуются в виде рентгеноаморфной фазы, а  $K_2SiF_6$  перекристаллизовывается в  $K_3SiF_7$ .



На основании проведенных исследований может быть сформирован список группировок, являющийся результатом взаимодействий соединений кремния в расплавах  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ :

-  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ :  $[\text{SiF}_7]^{3-}$ ;  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ;  $[\text{SiF}_x\text{I}_y]^{z-}$  ( $[\text{SiF}_4\text{I}_2]^{2-}$ ;  $[\text{SiF}_3\text{I}_3]^{2-}$ ;

-  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ :  $[\text{SiF}_7]^{3-}$ ;  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ;  $[\text{SiF}_x\text{I}_y]^{z-}$  ( $[\text{SiF}_4\text{I}_2]^{2-}$ ;  $[\text{SiF}_3\text{I}_3]^{2-}$ );  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ;  $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ ;

#### 4. Электролиз.

4.1 Получение тонких кремниевых пленок из расплава  $\text{KF-KCl}$  (2/1) -  $\text{KI}$  (75 мол. %) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,23 мол. %) на медной и стеклоуглеродной подложке.

Гальваностатическим электролизом расплава  $\text{KF-KCl}$  (2:1)- $\text{KI}$ (75мол.%) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  получены электролитические осадки на медной подложке. (Рисунок 27).

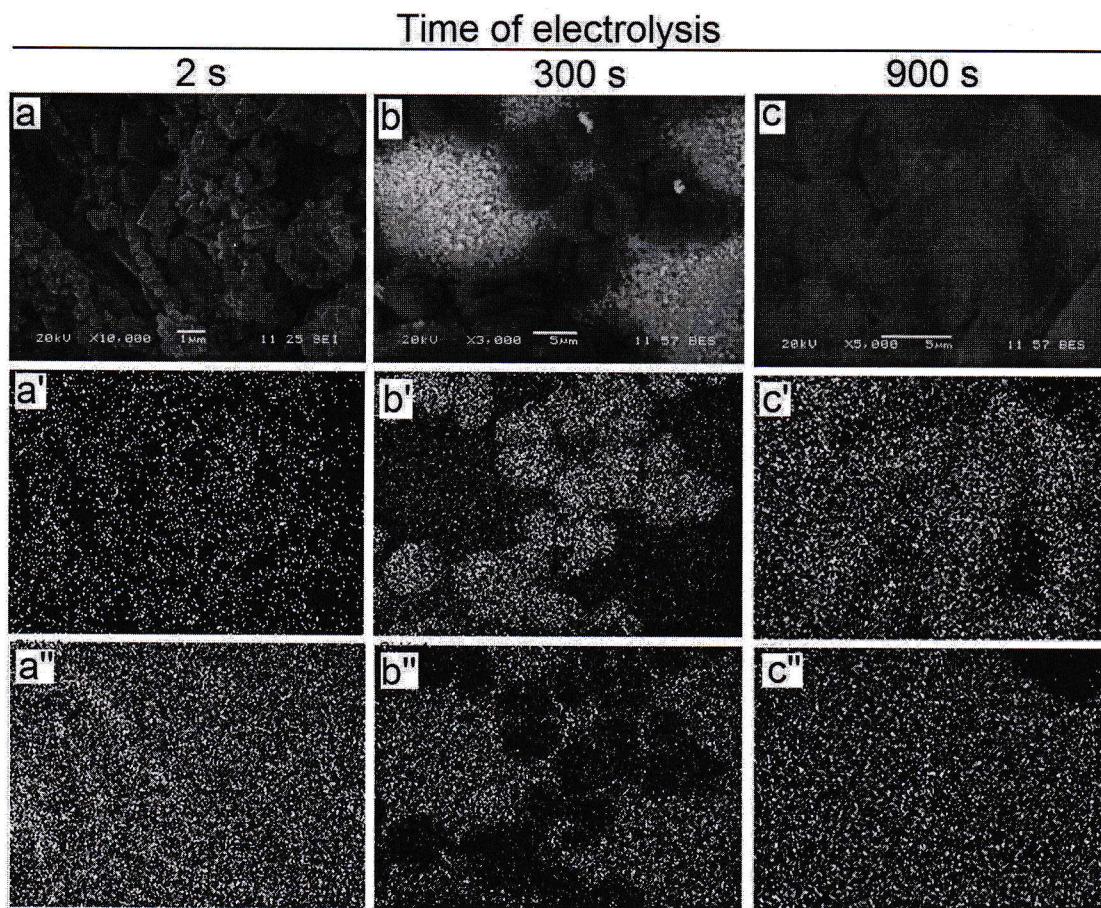


Рисунок 27. Данные СЭМ и ЭДС осадков, полученных электролизом в расплавах  $\text{KF-KCl}$  (2:1) -  $\text{KI}$  (75 мол.%) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,23 мол.%): a', b', c'- кремний распределение; a'', b'', c''- распределение меди,  $T=998$  К.

Таблица 9 – Весовое распределение элементов в сплавах Cu-Si в зависимости от времени электроосаждения.

Время осаждения, сек	Элементный состав, масс %		
	Si	Cu	I
2	7,2	67,17	25,63
300	18,53	67,92	13,55
900	23,99	76,01	-

Одной из реакций катодного процесса является электровосстановление кремния:



Установлено, при длительном электролизе (рисунок 27, с) кремний практически полностью диффундирует по поверхности электрода и образует сплав Si-Cu. Анализ данных электроосаждения и химического состава покрытия позволяет составить стадию формирования сплава по реакции:



Общую реакцию, происходящую на электроде, можно записать как:

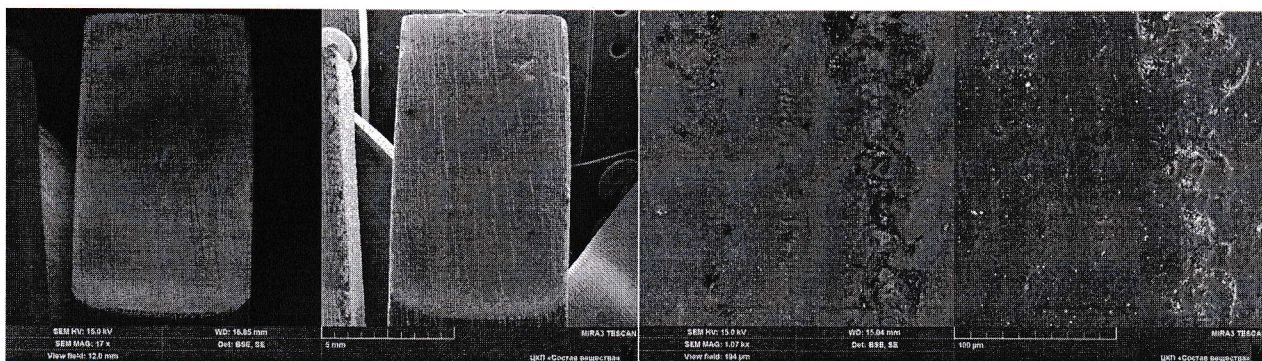


где  $n$  - мольная доля атомов меди в поверхностном слое медного электрода;

Полученные пленки имеют достаточно высокое содержание Si, на изгиб подложки не приводит к отслаиванию пленок. Это положительный фактор для изготовления электродов с большой площадью поверхности для литий-ионных аккумуляторов.

Также электролизом вышеуказанных расплавов были получены кремниевые осадки на стеклоуглеродной подложке, представленные на рисунке 28, 29, 30.





а

б

Рисунок 28 – Кремниевые осадки на стеклоуглеродной подложке полученные электролизом расплавов  $\text{KF-KCl}$  (2:1) -  $\text{KI}$  (75 мол.%) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,23 мол.%), время осаждения 60 сек, потенциал 0,2 В,  $T=973$  К, а – без увеличения, б – увеличение в 50 раз.

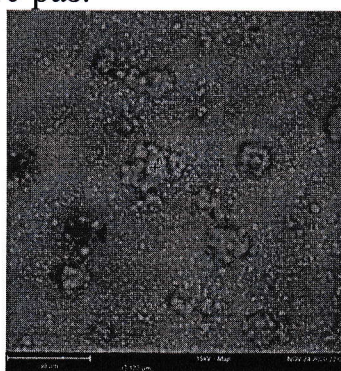


Рисунок 29 – Кремниевый осадок полученный электролизом  $\text{KF-KCl}$  (2:1) -  $\text{KI}$  (75 мол.%) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,23 мол.%), время осаждения 60 сек, потенциал 0,2 В,  $T=973$  К, содержание кремния 85 весовых %.

Получены сплошные, плотные, светло-серые осадки с хорошей адгезией к поверхности.

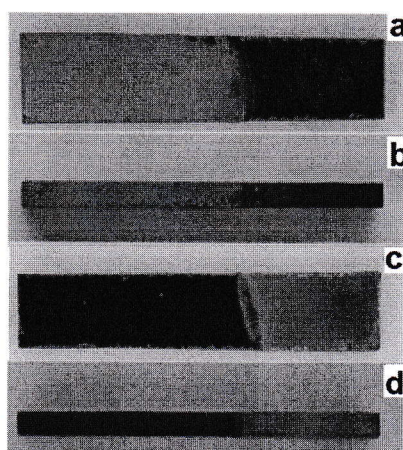


Рисунок 30 – Кремниевые осадки на стеклоуглеродной подложке полученные электролизом расплавов  $\text{KCl-KF}$  (1: 2) -  $\text{KI}$  (75 мол.%) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (0,5 мол.%), время осаждения для а, б 120 сек, для с, d 600 сек,  $i = 0.1 \text{ A/cm}^2$ ,  $T=973$  К.



### **Выводы:**

Методом термического анализа и СТА впервые определены температуры первичной кристаллизации расплавов KF-KCl-KI при мольном соотношении KF/KCl равном 0,8 и 2. Показано, что квази-бинарные диаграммы состояния расплавов [45 мол. % KF- 55 мол. % KCl] – KI, [66 мол. % KF- 34 мол. % KCl]-KI могут быть отнесены к эвтектическому типу.

Установлено, что KI снижает электропроводность расплавов KF-KCl. Добавки  $K_2SiF_6$ ,  $SiO_2$  в расплавы KF-KCl-KI снижают их электропроводность.

Установлено, что добавка KI в изотермических условиях повышает плотность расплавов системы KF-KCl-KI нелинейно.

Рассчитан мольный объем исследованных KF-KCl-KI расплавов, который меняется аддитивно при добавлении KI. Показано, что в системе KF-KCl-KI объем моля солевых смесей увеличивается по мере роста в ней доли тяжелого аниона.

Установлено, что с увеличением концентрации диоксида кремния и температуры плотность возрастает. Это связано с появлением и увеличением доли силикатных структурных единиц в составе расплава. Изменение угла наклона температурных зависимостей говорит о присутствии структурной перестройки в расплаве.

Показано, что добавки KI к расплаву 66,6 мол. % KF - 33,4 мол. % KCl приводит к уменьшению поверхностного натяжения расплавов. Установлено, что добавка KI в изотермических условиях понижает поверхностное натяжение расплавов системы KF-KCl нелинейно, а пропорционально обратному мольному объему солевого расплава.

При взаимодействии  $K_2SiF_6$  с расплавами KF-KCl-KI происходит его растворение с образованием  $[SiF_6]^{2-}$  и кремниевых группировок типа  $[SiF_xI_y]^{z-}$ . При взаимодействии  $SiO_2$  с расплавами KF-KCl-KI- $K_2SiF_6$  происходит разрушение трехмерной сетки диоксида кремния и соединения кремния стабилизируются в форме  $[SiO_4]^{4-}$ ,  $[SiO_3F]^{3-}$ . В расплаве KF-KCl-KI- $K_2SiF_6$  присутствуют группировки:  $[SiF_7]^{3-}$ ;  $[SiF_6]^{2-}$ ;  $[SiF_xI_y]^{z-}$  ( $[SiF_4I_2]^{2-}$ ;  $[SiF_3I_3]^{2-}$ ), в

расплаве  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  -  $[\text{SiF}_7]^{3-}$ ;  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ;  $[\text{SiF}_x\text{I}_y]^{z-}$  ( $[\text{SiF}_4\text{I}_2]^{2-}$ ;  $[\text{SiF}_3\text{I}_3]^{2-}$ );  $[\text{SiO}_4]^{4-}$   $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ ;

Электролизом расплава  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  получены кремниевые осадки на стеклоуглеродной и медной подложке, осадки имеют хорошую адгезию с поверхностью, обладают светло-серым цветом. Установлено, что электровосстановление кремния на медной подложке протекает с образованием сплава  $\text{Cu-Si}$  (кремниевая бронза).

#### ***Список литературы:***

1. Alexey Rudenko, Andrey Isakov, A. Apisarov, A. Chernyshev, O. Tkacheva, Yu. Zaikov Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of Molten Eutectic  $\text{CsCl-NaCl-KCl}$  Containing  $\text{ReCl}_4$  // J. Chem. Eng. Data, 2019, 64 (2), pp 567–573
2. G. Janz, Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts: Correlation Equations for Critically Evaluated Density, Surface Tension, Electrical Conductance, and Viscosity Data. J. Phys. Chem. Ref. Data 1988, 17, suppl. 2, 1–309.
3. Zaikov Yu.P., Redkin A.A., Apisarov A.A., Korzun I.V., Kulik N.P., Isakov A.V., Kataev A.A., Chemezov O.V. // J. Chem. Eng. Data. 2011. 58 (4). P 932–937 DOI: 10.1021/je301195x
4. Zaikov Yu.P., Redkin A.A., Apisarov A.A., Korzun I.V., Kulik N.P., Isakov A.V., Kataev A.A., Chemezov O.V. // J. Chem. Eng. Data. 2011. 58 (4). P 932–937 DOI: 10.1021/je301195x
5. Shimizu H., Kume T., Kuroda T., Sasaki S., Fukuoka H., Yamanaka S. High-Pressure Raman study of iodine-doped silicon clathrate  $\text{I8Si}_{44}\text{I}_2$  // Phys. Rev. B., 2003, 212102, 1-4
6. Zaykov Yu.P., Isakov A.V., Zakiryanova I.D, Chemezov O.V., Redkin A.A. Interaction between  $\text{SiO}_2$  and a  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  melt // J. Phys. Chem. B., 2014, 118(6), 1584-1588



7. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах, Т. 3. Пер. с нем. М.: Мир, 1985. С. 392

8. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 112, 1-20

9. Mysen B.O., Virgo D. Interaction Between Fluorine and Silica in Quenched Melts on the Joins  $\text{SiO}_2\text{-AlF}_3$  and  $\text{SiO}_2\text{-NaF}$  Determined by Raman Spectroscopy // *Phys Chem Minerals* (1985) 12:77-85

10. Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts // *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 4029–4042

**Основные научные публикации по теме научно-квалификационной работы:**

1) **Khudorozhkova A. O.** Liquidus Temperatures of  $\text{KF-KCl-KI}$  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  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  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  $\text{KF-KCl}$  содержащих  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{SiO}_2$ . / 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  $\text{KF-KCl-KI}$  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) **Khudorozhkova A** Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of  $\text{KF-KCl-KI}$  system containing  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  / **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

6) Isakov, A. V. Rheological and thermal properties of the  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  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

### **Материалы конференций**

1) Исаков А.В., Электрохимическое осаждение кремния и получение тонких пленок Si в расплавах  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ . 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) Исследование электровосстановления кремния на Cu подложке из расплава  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ . Труды VII международной конференции с элементами научной школы для молодежи в сборнике докладов к конференции «ФНМ-2018»

3) **Худорожкова А.О.** Изучение температур ликвидуса в расплаве  $\text{KF-KCl-KI}$  содержащем  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . / **А.О. Худорожкова**, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков // Труды VI Международной молодежной конференции Физика. Технология. Инновации. Екатеринбург. 2019. 448 с

4) **Худорожкова А.О.** Электропроводность расплавов  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ . / **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.**, Исаков А.В., Редькин А.А., Зайков Ю.П. 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  $\text{KF-KCl}$  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-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 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.