

УДК 544.654.2

**ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl-KF-K_2SiF_6$** © 2021 г. С. И. Жук^{a, b, *}, Т. А. Гевел^{a, b}, Ю. П. Зайков^{a, b}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Zhuk.SI83@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2021 г.

После доработки 28.01.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

В работе методом циклической хроновольтамперометрии изучено влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из (мол. %) $66.51KF-33.26KCl-0.23K_2SiF_6$ при температуре $750^\circ C$. Показано, что на стеклоуглеродном, серебряном и кремниевом электроде электроосаждение кремния протекает в области потенциалов от -0.05 до -0.20 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения с формированием пика катодного тока. На основании анализа зависимостей $i_p(v^{1/2})$ и $E_p(\ln v)$ установлено, что исследуемый процесс на вышеперечисленных электродах протекает в одну стадию в условиях необратимой электрохимической реакции. На никелевом электроде электроосаждение кремния протекает при потенциале отрицательнее 0.20 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения с деполяризацией, связанной с формированием соединения Ni_2Si . По уравнению Мацуды–Аябэ для электрохимически необратимого процесса оценен коэффициент диффузии электроактивных ионов, который составил от $2.8 \cdot 10^{-5}$ до $5.8 \cdot 10^{-5}$ cm^2/c в зависимости от материала катодной подложки. На основании электрохимических измерений определены параметры электроосаждения кремния на разных катодных подложках.

Ключевые слова: кремний, $KCl-KF-K_2SiF_6$, электроосаждение, хроновольтамперометрия, сплавообразование

DOI: 10.31857/S0235010621040101

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремний является важным элементом, используемым в современной электронике [1, 2]. Фотоэлектрические преобразователи и электронные устройства лишь часть сфер возможного применения кремния. Одним из перспективных методов получения кремния и кремнийсодержащих композиционных материалов с заданным составом и морфологией является электроосаждение из расплавов солей.

Существует ряд работ, направленных на изучение закономерностей электроосаждения кремния из расплавленных галогенидов щелочных металлов при разных температурах, в которых источником кремния служат гексафторсиликат кремния, оксид кремния, монокристаллический или металлургический кремний и ряд других соединений [3–8]. Перспективными являются способы получения кремния из водорастворимых систем $KF-KCl-K_2SiF_6$ при температуре $700-750^\circ C$ кинетика и механизм электроосаждения кремния из которых на углеводе хорошо изучен [9–17].

Наряду с элементарным кремнием интерес представляют и материалы на его основе, а именно кремниевые порошки, волокна, пленки, а также кремний-металлические композиты и многослойные системы. В этой связи остро встает вопрос о влиянии на процесс электроосаждения и электрокристаллизации кремния не только состава галогенидного расплава и условий поляризации, но и природы материала подложки. Использование различных подложек, в том числе, взаимодействующих с кремнием, может открыть возможности получения кремниевых материалов с новыми свойствами с целью их применения в новых устройствах преобразования и накопления энергии. Так, интерес могут представлять такие подложки как медь, никель и серебро, являющиеся хорошими электрическими проводниками тока.

Целью данной работы было изучение влияния материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава (мол. %) $66.51\text{KF}-33.26\text{KCl}-0.23\text{K}_2\text{SiF}_6$. Ранее в работе [14] были проведены работы, направленные на изучение возможности электроосаждения кремния на стеклоуглероде, графите, серебре, никеле и вольфраме, в то время как внимание механизму и кинетике электроосаждения кремния уделено не было.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводили в закрытой кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона, схема которой изображена на рис. 1. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель. Для предотвращения взаимодействия кварцевой ячейки с возгонами использовали экран из никелевого листа толщиной 0.7 мм. Для сохранения инертной атмосферы при смене электрода было предусмотрено шлюзовое устройство. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали монокристаллический кремний (99.99%, Китай). В качестве рабочего электрода использовали полупогруженные стеклоуглеродные, серебряные, кремниевые и никелевые пластинки размерами $10 \times 1 \times 5$ мм, которые перед измерениями полировали.

Кинетику электровосстановления кремния изучали в расплаве (мол. %) $66.51\text{KF}-33.26\text{KCl}-0.23\text{K}_2\text{SiF}_6$. Для приготовления электролита использовали $\text{KF}\cdot\text{HF}$ марки х. ч. и KCl марки о. с. ч., а также K_2SiF_6 марки ч. д. а; $\text{KF}\cdot\text{HF}$ предварительно нагревали в тигле до температуры 280°C , выдерживали до удаления HF из смеси, далее плавил и охлаждали. С целью фторирования оксидных примесей K_2SiF_6 смешивали с NH_4F в соотношении 50 : 1 в массовом отношении, нагревали до 300°C и выдерживали в течение 5 ч. Приготовленные реагенты до проведения эксперимента хранили в эксикаторе.

Перед экспериментом соли смешивали, загружали в стеклоуглеродный тигель и помещали в экспериментальную ячейку. Смесь нагревали до 750°C и в течение 2–3 ч вели очистной электролиз с нерастворимым графитовым анодом при потенциале 1.3 В относительно кремниевого электрода сравнения для удаления примесей. Температуру в измерительной ячейке контролировали при помощи термопары S-типа и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Для регистрации циклических хроновольтамперограмм использовали PGSTAT AutoLab 302N с ПО Nova 1.11 (Metrohm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи определяли методом импеданса и компенсировали его с помощью Nova 1.11.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены типичные хроновольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде и серебре в расплаве $\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750°C и скорости развертки потенциала от 0.1 до 0.5 В/с. На представленных зависимостях виден один катодный и один анодный пик восстановления и окисления кремния, указывающие

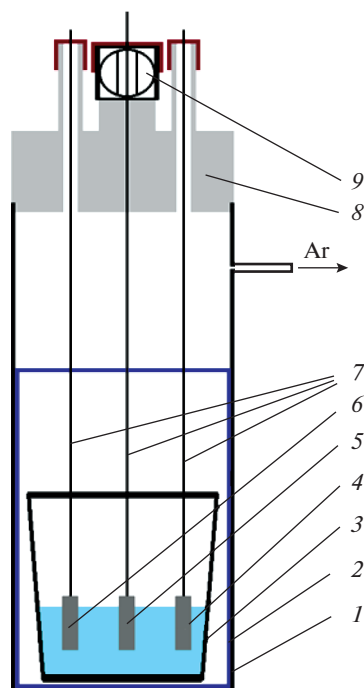


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки: 1 – кварцевая ячейка, 2 – никелевый экран, 3 – стеклоуглеродный стакан, 4 – вспомогательный электрод, 5 – рабочий электрод, 6 – электрод сравнения, 7 – молибденовый токоподвод, 8 – фторопластовая крышка ячейки, 9 – шлюзовое устройство.

на то, что электровосстановление кремния в условиях эксперимента протекает в одну стадию. Ситуация не меняется и при повышении скорости развертки потенциала до 1.5 В/с.

Заметно, что пики катодной плотности тока на стеклоуглеродном электроде в 1.2–1.5 раза больше пиков катодной плотности тока на серебряном электроде. Это можно объяснить тем фактом, что поверхность серебра свободна от оксидных соединений, которые при температуре эксперимента разлагаются [18]. В свою очередь поверхность стеклоуглеродного электрода может быть покрыта нестехиометрическими соединениями углерода и кислорода C_xO [19, 20], которые могут облегчить разряд ионов Si^{4+} за счет формирования промежуточных соединений Si_xO .

На рис. 6 приведены циклические хроновольтамперограммы, полученные на кремниевом электроде. На кремниевом электроде также регистрируется один катодный пик Si, связанный с электровосстановлением кремния. На обратной развертке замечен анодный пик Si' и дальнейшее возрастание анодного тока при смещении потенциала в область положительных значений. Анодный пик связан с растворением кремния, осажденного во время прямой развертки тока, поскольку последний является энергетически менее устойчивым. Возрастание анодного тока при дальнейшем смещении потенциала электрода в область положительных значений (волна Si') обусловлено анодным растворением кремниевой подложки.

Стоит отметить, что на стеклоуглеродном, серебряном и кремниевом электроде потенциал пика катодной плотности тока при увеличении скорости развертки потенциала смещается в отрицательную область. Нелинейная зависимость потенциала пика катодной плотности тока от логарифма скорости развертки потенциала в интервале

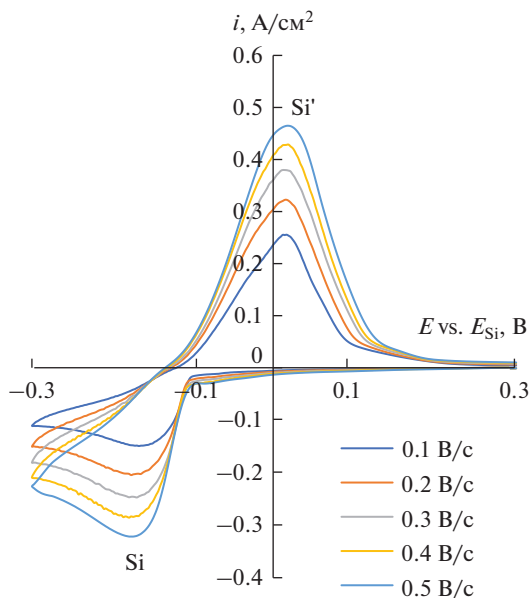


Рис. 2. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на стеклоглереде в расплаве (мол. %) 66.51KF–33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с.

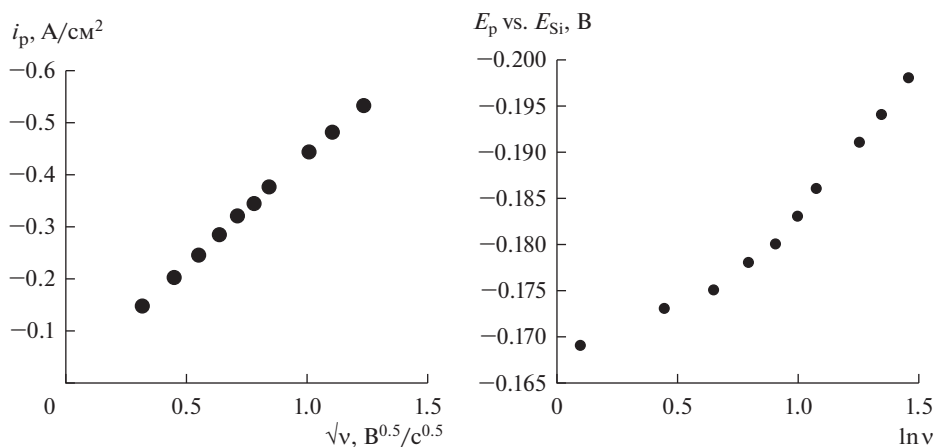


Рис. 3. Зависимости $i_p-v^{0.5}$ и $E_p-\ln v$, полученные на стеклоглереде в расплаве (мол. %) 66.51KF–33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C в результате вольтамперных измерений.

скоростей развертки от 0.1 до 1.0 В/с позволяет сделать вывод о квазиобратимом характере электрохимической реакции электровосстановления кремния в таких условиях [21]. Наличие одного пика катодной плотности тока позволяет сделать вывод, что электроосаждение кремния на этих подложках протекает по реакции:



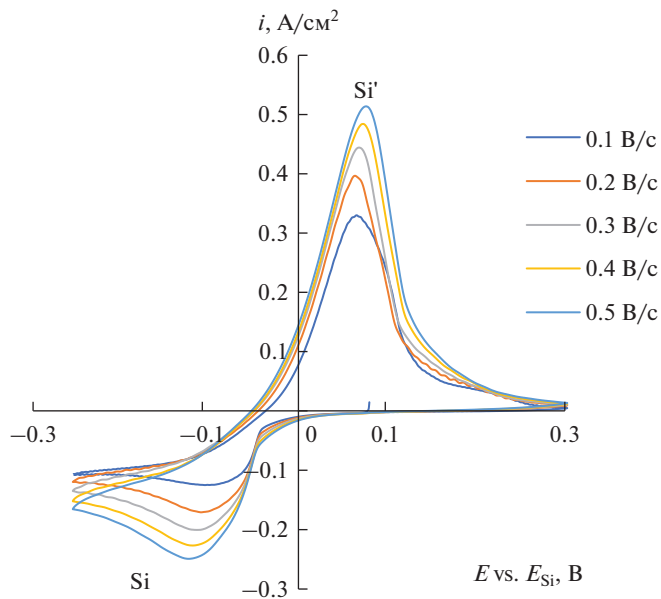


Рис. 4. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на серебре в расплаве (мол. %) 66.51KF–33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с.

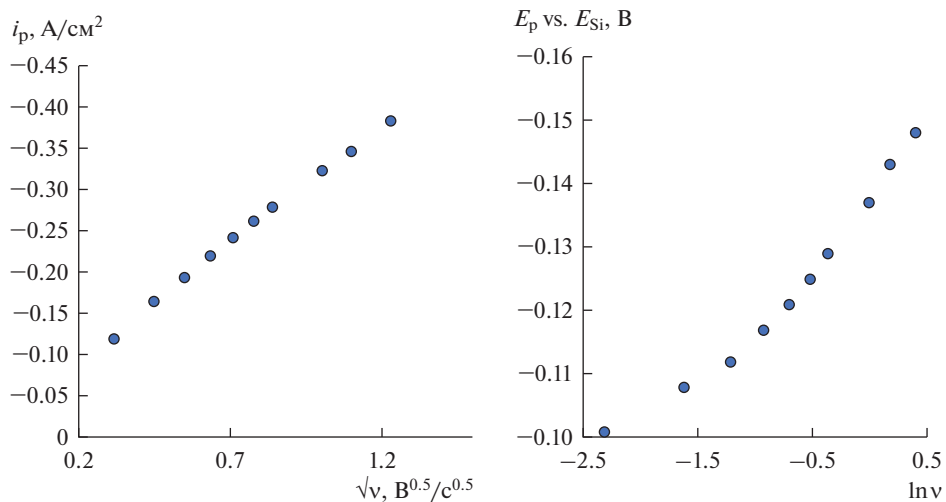


Рис. 5. Зависимости $i_p-v^{0.5}$ и $E_p-\ln v$, полученные на серебре в расплаве (мол. %) 66.51KF–33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C в результате вольтамперных измерений.

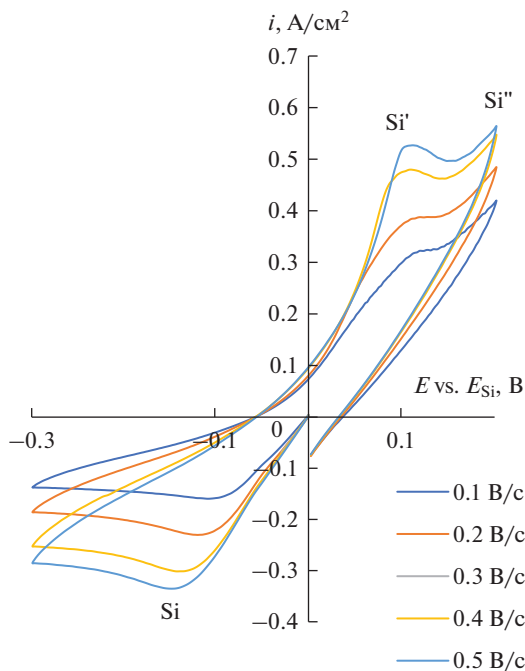


Рис. 6. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на кремнии в расплаве (мол. %) 66.51KF–33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с.

На циклических хроновольтамперограммах, полученных на никелевом электроде (рис. 8), имеется пик катодной плотности тока NiSi и катодная волна Si, которые могут быть связаны с образованием соединения Ni₂Si по реакции:



а также осаждением кремния по реакции (1) соответственно. На это указывает и значение потенциала пика катодной плотности тока при всех приведенных скоростях развертки. Его значение составляет 0.09 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения, в то время как на других подложках оно находится в области потенциалов отрицательнее –0.1 В. Таким образом, при электроосаждении кремния на никелевой подложке наблюдается деполяризация за счет образования соединения Ni₂Si. Факт образования этого соединения подтверждают результаты работы [14]. В анодной области вольтамперограмм имеются пики растворения кремния из индивидуальной фазы кремния и интерметаллидного соединения.

Из хроновольтамперограмм, полученных на стеклоуглероде, кремнии и серебре, была произведена оценка коэффициента диффузии кремнийсодержащих ионов в ходе электролиза расплава KF–KCl–K₂SiF₆ при температуре 750°C. В интервале скоростей развертки от 1 до 1.5 В/с на указанных подложках обратимые электрохимические процессы не реализуются. Подтверждением этого является то, что с увеличением скорости развертки происходит сдвиг потенциала пика. Поэтому для оценки коэффициента

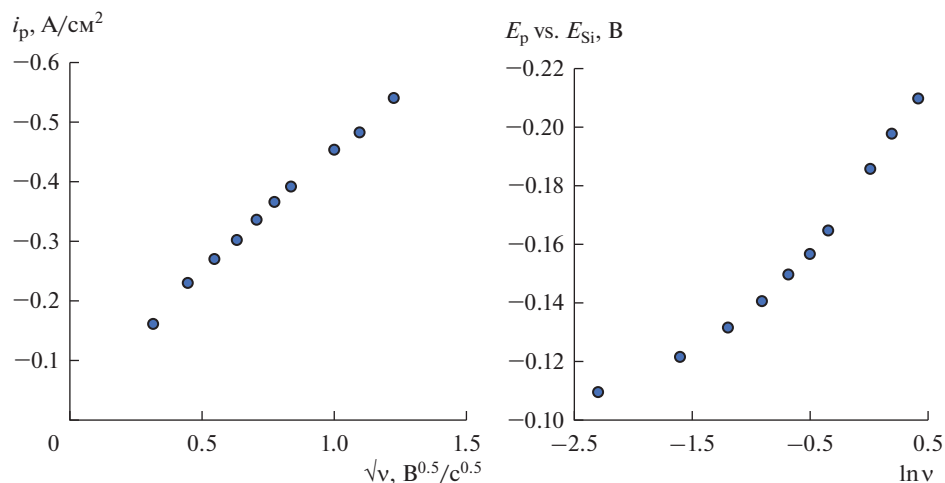


Рис. 7. Зависимости $i_p-v^{0.5}$ и $E_p-\ln v$, полученные на кремнии в расплаве (мол. %) 66.51KF–33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C в результате вольтамперных измерений.

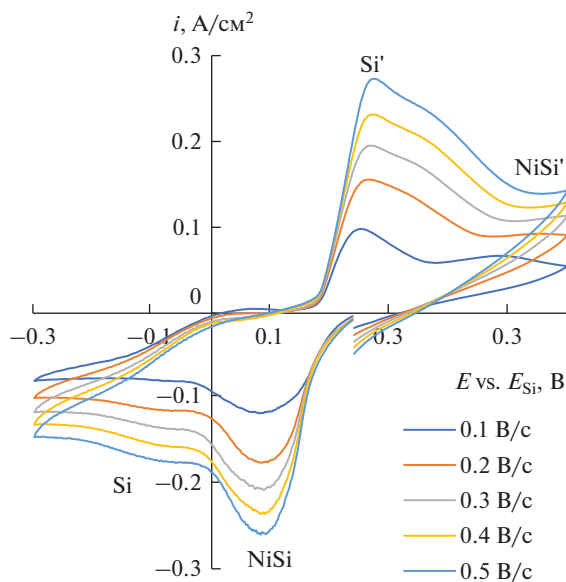


Рис. 8. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на никеле в расплаве (мол. %) 66.51KF–33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 В/с.

диффузии применимо уравнение Мацуды–Аябэ для необратимого электрохимического процесса [21]:

$$i_p = 0.496zF(\alpha zF)^{1/2}(RT)^{-1/2}CD^{1/2}v^{1/2}, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); T – температура, К; z – число электронов ($z = 4$), участвующих в электрохимической реакции; F – постоянная

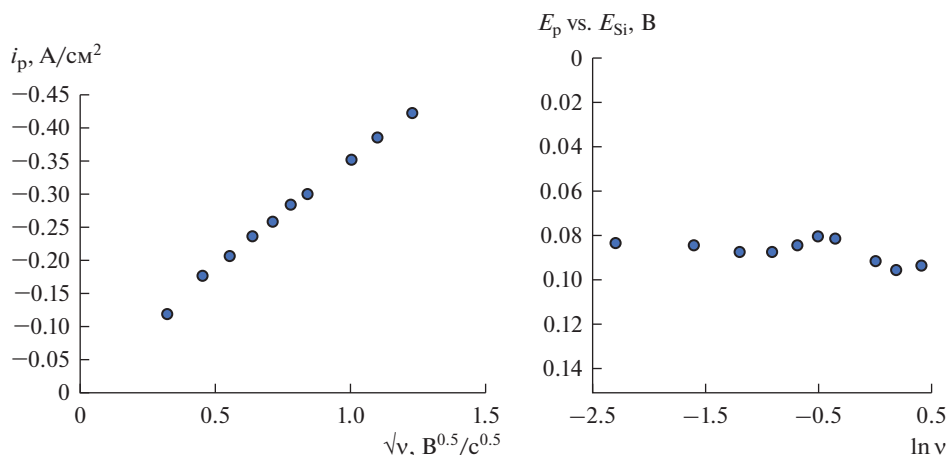


Рис. 9. Зависимости $i_p-v^{0.5}$ и $E_p-\ln v$, полученные на никеле в расплаве (мол. %) 66.51KF–33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C в результате вольтамперных измерений.

Фарадея, Кл/моль; C – молярная концентрация осаждаемых ионов, моль/см³; D – коэффициент диффузии осаждаемых ионов, см²/с; v – скорость развертки потенциала, В/с; α – коэффициент переноса заряда.

В оценочных расчетах нами было принято, что значение коэффициента переноса равно 0.5, и электрохимический процесс является необратимым. Расчет проводили для подложек, не взаимодействующих с кремнием – серебро, кремний и стеклоуглерод.

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Заметно, что рассчитанные значения для серебряного электрода существенно отличаются от значений, полученных для стеклоуглеродного и кремниевого электрода, что может быть свидетельством более сложного механизма электровосстановления кремния на серебре. Одним из факторов, оказывающих влияние на этот процесс, может являться зарождение кремниевых кластеров на поверхности серебра.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что электроосаждение кремния на кремнии, серебре и стеклоуглероде следует вести при плотностях катодного тока ниже 0.15 А/см² и при потенциалах отрицательнее –0.1 В относительно кремниевого электрода. Так как при плотности катодного тока 0.15 А/см² в исследуемой системе не достигаются острые диффузионные ограничения, что позволяет получать однород-

Таблица 1. Коэффициенты диффузии кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве (мол. %) 66.51KF–33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C

v , В/с	$D \cdot 10^5$, см ² /с		
	СУ	Si	Ag
1.0	5.61	5.84	2.96
1.2	5.51	5.51	2.83
1.5	5.39	5.53	2.77

ные хорошо сцепленные осадки. Полученные данные необходимы для выбора параметров и разработки способов электроосаждения кремния и материалов на его основе управляемой морфологии из расплавленных солей на различных подложках.

ВЫВОДЫ

В работе методом циклической хроновольтамперометрии исследована кинетика и некоторые особенности механизма электроосаждения кремния из расплава (мол. %) $66.51\text{KF}-33.26\text{KCl}-0.23\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 750°C на стеклоуглероде, кремнии, серебре и никеле. Установлено, что процесс электроосаждения кремния на стеклоуглероде, серебре и кремнии протекает в одну 4-х электронную стадию. На стеклоуглероде, серебре и кремнии электровосстановление кремния протекает в условиях квазиобратимой электрохимической реакции в одну стадию. Электровосстановление кремния на никеле протекает с деполяризацией, вызванной образованием соединения Ni_2Si .

По уравнению Мацуды–Аябе для электрохимически необратимого процесса при скоростях развертки потенциала выше 1 В/с были оценены значения коэффициента диффузии электроактивных ионов кремния к катодам из серебра, стеклоуглерода и кремния, которые составили $2.8 \cdot 10^{-5}$ – $2.9 \cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$ для серебра и $5.3 \cdot 10^{-5}$ – $5.8 \cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$ для стеклоуглерода и кремния, соответственно. Предположено, что меньшие значения коэффициента диффузии электроактивных ионов кремния к серебряному катоду могут являться результатом влияния фаззарождения на кинетику электроосаждения кремния на данном электроде.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования (тема АААА-А16-116051110162-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren W., Zhou Y., Li J.-T., Huang L., Sun Sh.-G. Si anode for next-generation lithium-ion battery // *Current Opinion in Electrochem.* 2019. **18**. P. 46–54.
2. Liu Z., Sofia S.E., Laine H.S., Woodhouse M., Wieghold S., Peters, I.M., Buonassisi T. Revisiting thin silicon for photovoltaics: A technoeconomic perspective // *Energy and Environmental Science.* 2020. **13**. P. 12–23.
3. Juzeliunas E., Fray D.J. Silicon electrochemistry in molten salts // *Chemical Reviews.* 2020. **120**. P. 1690–1709.
4. Sakanaka Y., Murata A., Goto T., Hachiya K. Electrodeposition of porous Si film from SiO_2 in molten $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ // *J. Alloys and Comp.* 2017. **695**. P. 2131–2135.
5. Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a *p-n* junction on thin film silicon deposited in molten salt // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. **139**. P. 16060–16063.
6. Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // *Electrochim. Acta.* 2012. **62**. P. 282–289.
7. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия.* 2009. **45**. С. 797–803.
8. Rao G.M., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of silicon onto graphite // *J. Electrochem. Soc.* 1981. **128**, № 8. P. 1708–1711.
9. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. № 4. 042506.
10. Зайков Ю.П., Исаков А.В., Аписаров А.П., Чемезов О.В. Получение кремния электролизом галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов // *Цветные металлы.* 2013. № 2. С. 58–62.
11. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**. № 9. P. D444–D448.
12. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы.* 2016. № 5. С. 441–454.
13. Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Барабошкин А.Н., Плаксин С.В. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов // *Расплавы.* 1993. № 5. С. 42–49.

14. Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. № 8. P. H5135–H5138.
15. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. № 3. P. D95–D99.
16. Худорожкова А.О., Исаков А.В., Катаев А.А., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Плотность расплавов KF-KCl-KI // *Расплавы*. 2020. № 3. С. 291–301.
17. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2021. № 2. P. 187–198.
18. Turkdogan E.T. *Physical chemistry of high-temperature technology*, Academic Press, NY., 1980.
19. Некрасов В.Н., Лимановская О.В., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П., Храмов А.П. Хронопотенциометрия на углеродном аноде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*. 2011. № 2. С. 18–29.
20. Лебедев А.С., Суздальцев А.В., Фарленков А.С., Поротникова Н.М., Акашев Л.А., Вовкотруб Э.Г., Анфилогов В.Н. Карботермический синтез, свойства и структура SiC // *Неорганические материалы*. 2020. № 1. С. 22–29.
21. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. – John Wiley & Sons. N.Y., 2001.

EFFECT OF THE SUBSTRATE MATERIAL ON KINETICS AND MECHANISM OF SILICON ELECTRODEPOSITION FROM THE $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ MELT

S. I. Zhuk^{1,2}, T. A. Gevel^{1,2}, Yu. P. Zaikov^{1,2}

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

In this work, the influence of the substrate material on the kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the (mol %) 66.51 KF –33.26 KCl –0.23 K_2SiF_6 melt at a temperature of 750°C was studied by means of cyclic chronovoltammetry. It was shown that silicon electrodeposition on glassy carbon, silver, and silicon electrodes occurs in the potential region from –0.05 to –0.20 V relative to the potential of the silicon quasi-reference electrode. Silicon electrodeposition is accompanied with the cathode current peak formation. Based on the analysis of the $i_p(v^{1/2})$ and $E_p(\ln v)$ dependences, it was found that the process under study is proceeds in one electrochemically irreversible step. On the nickel electrode, silicon electrodeposition occurs at a potential more negative than 0.20 V relative to the potential of the silicon quasi-reference electrode. Such depolarization associated with the formation of the Ni_2Si compound. According to the Matsuda–Ayabe equation for an electrochemically irreversible process, the diffusion coefficients of electroactive ions was estimated, which ranged from $2.8 \cdot 10^{-5}$ to $5.8 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s , depending on the material of the cathode substrate. On the basis of electrochemical measurements, the parameters of silicon electrodeposition on different cathode substrates were determined.

Keywords: silicon, $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$, electrodeposition, chrono voltammetry, alloying

REFERENCES

1. Ren W., Zhou Y., Li J.-T., Huang L., Sun Sh.-G. Si anode for next-generation lithium-ion battery // *Current Opinion in Electrochem.* 2019. **18**. P. 46–54.
2. Liu Z., Sofia S.E., Laine H.S., Woodhouse M., Wiegold S., Peters, I.M., Buonassisi T. Revisiting thin silicon for photovoltaics: A technoeconomic perspective // *Energy and Environmental Science*. 2020. **13**. P. 12–23.
3. Juzeliunas E., Fray D.J. Silicon electrochemistry in molten salts // *Chemical Reviews*. 2020. **120**. P. 1690–1709.
4. Sakanaka Y., Murata A., Goto T., Hachiya K. Electrodeposition of porous Si film from SiO_2 in molten $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$ // *J. Alloys and Comp.* 2017. **695**. P. 2131–2135.
5. Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a p - n junction on thin film silicon deposited in molten salt // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. **139**. P. 16060–16063.
6. Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // *Electrochim. Acta*. 2012. **62**. P. 282–289.

7. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon in a chloride-fluoride melt // *Russian J. Electrochemistry*. 2009. **45**. № 7. P. 742–748.
8. Rao G.M., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of silicon onto graphite // *J. Electrochem. Soc.* 1981. **128**. № 8. P. 1708–1711.
9. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. № 4. 042506.
10. Zaykov Yu.P., Isakov A.V., Apisarov A.P., Chemezov O.V. Poluchenije kremniya elektrolizom galogenidnykh i oksidno-galogenidnykh rasplavov [Production of silicon by electrolysis of halide and oxide-halide melts] // *Tsvetnye Metally*. 2013. № 2. P. 58–62. [In Russian].
11. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**. № 9. P. D444–D448.
12. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ [Silicon electrodeposition from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
13. Frolenko D.B., Martemyanova Z.S., Baraboshkin A.N., Plaksin S.V. Elektroosazhdeniye kremniya iz ftoridno-khlordnykh rasplavov [Silicon electrodeposition from the fluoride-chloride melts] // *Rasplavy*. 1993. № 5. P. 42–49. [In Russian].
14. Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. № 8. P. H5135–H5138.
15. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. № 3. P. D95–D99.
16. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Kataev A.A., Redkin A.A., Zaykov Yu.P. Plotnost' rasplavov KF-KCl-KI [Density of KF-KCl-KI melts] // *Russian Metallurgy*. 2020. № 8. P. 918–924. [In Russian].
17. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ [Silicon electrowinning from the $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].
18. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology, Academic Press, N.Y., 1980.
19. Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P., Khramov A.P. Khronopotentsiometriya na uglernodnom anode v rasplavakh $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Chronopotentiometry on carbon anode in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts] // *Rasplavy*. 2011. № 2. P. 18–29. [In Russian].
20. Lebedev A.S., Suzdaltsev A.V., Anfilogov V.N., Farlenkov A.S., Porotnikova N.M., Vovkotrub E.G., Akashev L.A. Carbothermal synthesis, properties, and structure of ultrafine SiC fibers // *Inorganic Materials*. 2020. **56**. № 1. P. 20–27.
21. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. — John Wiley & Sons. N.Y., 2001.