

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА Ta_2Si , ОТРИМАНОГО З ХЛОРИДНО-ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ

С. В. Дев'яткін^{1*}, С. В. Кулешов², Ф. Менз¹, П. Ян¹

¹Харбінський технологічний інститут,
92 Сіда, Нанганг Хейлунцзян, Харбін, 150001, Китай;

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: yangpeixia@hit.edu.cn
devyatkin@qq.com

У роботі досліджено можливість електрохімічного синтезу силіцидів танталу, зокрема Ta_2Si , з використанням хлоридно-фторидних розплавів як електролітичного середовища. На основі термодинамічних розрахунків та вольтамперних досліджень було доведено одностадійність процесу електрохімічного відновлення іонів танталу та кремнію до Ta_2Si . Показано, що співвідношення об'ємних концентрацій танталу та кремнію у розплаві не визначає стехіометрію продуктів катодного відновлення. Електролізом на Ni-катоді отримано порошки та покриття Ta_2Si з різною морфологією. Проведено аналіз отриманих продуктів за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), що підтвердило їхній хімічний склад та морфологію.

Ключові слова: силіциди танталу, електрохімічний синтез, галогенідні сольові розплави.

ВСТУП. Металоподібні тугоплавкі сполуки, такі як силіциди, відіграють важливу роль у сучасних матеріалознавчих дослідженнях. Вони є аналогами карбідів, проте мають унікальні властивості, зумовлені відмінностями в електронній структурі кремнію та вуглецю [1]. Ключовою відмінністю є вище головне квантове число валентних електронів кремнію порівняно з вуглецем [2, 3]. Це призводить до послаблення sp^3 -гібридизації та іонних зв'язків у силіцидах. Як наслідок, силіциди демонс-

тують меншу хімічну міцність та нижчий рівень тугоплавких властивостей порівняно з карбідами. Однак це послаблення sp^3 -конфігурації також має позитивний вплив на напівпровідникові властивості силіцидів. Зменшення ковалентності зв'язків Si-Si сприяє збільшенню рухливості електронів та дірок, що робить силіциди перспективними матеріалами для електронних пристроїв. Крім цього, силіциди можуть утворювати різноманітні кристалічні структури, що дозволяє варіювати їхні

властивості в широкому діапазоні. Це робить їх привабливими для застосування в різних галузях, включно з мікроелектронікою, високотемпературними матеріалами та каталізом. Серед різноманітних силіцидних сполук особливу увагу привертають силіциди танталу, що демонструють унікальний комплекс властивостей, які роблять їх перспективними для застосування в екстремальних умовах.

Тантал утворює низку тугоплавких сполук із кремнієм: Ta_3Si , Ta_2Si , Ta_5Si_3 та $TaSi_2$. Ці сполуки вирізняються не лише високими температурами плавлення, а й винятковою хімічною стійкістю за екстремальних температур. Завдяки цій властивості силіциди танталу знаходять широке застосування в хімічній промисловості як надійні захисні матеріали, що здатні витримувати агресивні середовища. Окрім цього, їхні напівпровідникові властивості та висока термічна стабільність роблять їх перспективними для заміни традиційного кремнію в мікроелектроніці, відкриваючи нові можливості для створення більш ефективних та надійних електронних пристроїв.

На сьогодні існує широкий спектр методів синтезу силіцидів танталу [4–9], а саме: прямий синтез з елементів, гаряче пресування, хімічне осадження з парової фази (CVD), плазово-іскрове спікання (SPS), магнетронне розпилення та електрохімічний синтез. Вибір оптимального методу синтезу визначають за необхідними характеристиками кінцевого продукту, такими як фазовий склад, мікроструктура, щільність та чистота. Однак, незважаючи на переваги кожного з цих методів, вони мають низку обмежень, у тому числі необхідність використання високих температур, спеціа-

лізованого обладнання, складність процесів синтезу, відносно низьку швидкість осадження для деяких методів та можливість утворення небажаних фаз.

Метод електрохімічного синтезу в розплавах солей [8–10], зокрема для отримання силіцидів танталу, демонструє значні переваги порівняно з традиційними методами синтезу. Цей метод забезпечує зниження температурного режиму: синтез проходить за значно нижчих температур (близько 700 °C) порівняно з прямим синтезом, який вимагає температур понад 1200 °C. Це зменшує енерговитрати та ризик небажаних фазових перетворень. Завдяки нижчим температурам і можливості використання доступних розплавлених солей, електрохімічний синтез є більш економічно вигідним. Зниження енергоспоживання та використання менш дорогих реагентів сприяють зменшенню собівартості кінцевого продукту. Метод дозволяє отримувати як порошки силіцидів танталу з контрольованим розміром частинок, так і тонкі або товсті покриття на різних підкладках. Це відкриває широкі можливості для застосування матеріалів у різних галузях. Можливість точного контролю електрохімічних параметрів, таких як потенціал і струм, дозволяє регулювати склад і мікроструктуру одержуваних силіцидів танталу. Це особливо важливо для отримання матеріалів із заданими властивостями. Електрохімічний синтез у розплавах дозволяє отримувати нанорозмірні порошки силіцидів танталу з високою дисперсністю. Такі матеріали мають покращені фізико-хімічні властивості, що робить їх перспективними для застосування в нанотехнологіях. Ці переваги роблять електрохімічний синтез у

розплавах перспективним методом для отримання силіцидів танталу з покращеними характеристиками.

На сьогодні електрохімічний синтез силіцидів перехідних металів є недостатньо вивченим. Наприклад, у роботі [10] описано електрохімічний метод для одержання покриття силіцидів танталу у фторидних розплавах. Було показано, що склад отриманого силіциду танталу змінювався від Ta_2Si до Ta_3Si і не залежав від складу розплаву. Але механізм процесу не було визначено.

Метою цього дослідження було вивчення процесу електрохімічного синтезу силіцидів танталу з хлоридно-фторидних розплавів та визначення складу продуктів електролізу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Електрохімічні експерименти проводили в герметичній, заповненій аргонном кварцовій комірці за температури 700 °С. Усі солі використовували кваліфікації «Х.Ч.». Вольтамперні дослідження здійснювали в скловуглецевому тиглі, який виконував роль допоміжного електро-

да. Робочим електродом слугував стрижень зі скловуглецю з площею поверхні 0,4–0,6 см². Скловуглець також використовували як квазіелектрод порівняння. Вольтамперні характеристики було отримано за допомогою потенціостату Elektroflex EF453 (виробництва Угорщини). У процесі електролізу нікелеві пластини використовували як катоди, а скловуглецевий тигель – як анод і контейнер для розплаву. Отриманий катодний продукт було проаналізовано з використанням методів електронної мікроскопії (JEM-2100F SE, JEOL, Японія) та рентгенофазового аналізу («ДРОН-3м»).

Для проведення термодинамічних розрахунків, спрямованих на визначення потенціалів відновлення, було використано дані з бази термодинамічних властивостей, що містяться в програмному комплексі HSC Chemistry 6.00. Розрахунки проводили в діапазоні температур від 500 до 1000 °С із кроком у 100 °С. Результати розрахунків наведено в таблиці 1, і на основі цих даних побудовано графіки залежності потенціалів відновлення оксидів танталу та кремнію від температури (рис. 1).

Таблиця 1

Результати розрахунків термодинамічних характеристик за температури 500–1000 °С

Table 1.

Results of calculations of thermodynamic characteristics at temperatures of 500–1000 °C.

№	Реакція	E^0, B					
		500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
1	$2Ta_2O_5 = 4Ta + 5O_2(r)$	-1,76	-1,72	-1,68	-1,63	-1,59	-1,55
2	$SiO_2 = Si + O_2(r)$	-2,00	-1,95	-1,90	-1,86	-1,81	-1,77
3	$2Ta_2O_5 + 2SiO_2 = 2Ta_2Si + 7O_2(r)$	-1,73	-1,69	-1,65	-1,60	-1,56	-1,51
4	$2Ta_2O_5 + 8SiO_2 = 4TaSi_2 + 13O_2(r)$	-1,81	-1,77	-1,72	-1,68	-1,64	-1,59
5	$10Ta_2O_5 + 12SiO_2 = 4Ta_5Si_3 + 37O_2(r)$	-1,74	-1,70	-1,65	-1,61	-1,56	-1,52

Із термодинамічних розрахунків, наведених у Табл. 1, можна зробити висновок, що найбільш електропозитивним є процес електрохімічного синтезу Ta_2Si та Ta_5Si_3 (реакції 3 та 5 табл. 1).

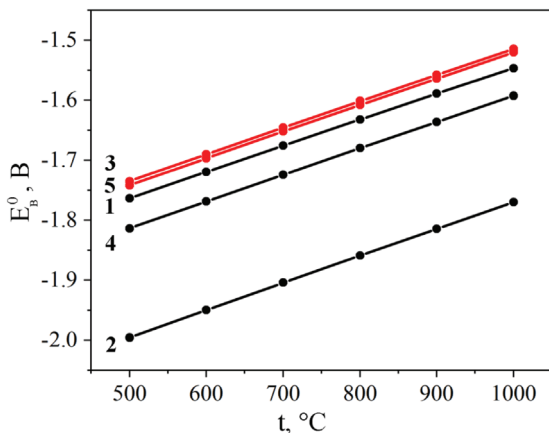
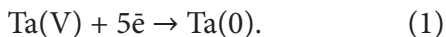


Рис. 1. Залежності потенціалів відновлення оксидів танталу та кремнію від температури (графіки 1–4 згідно даних табл. 1)

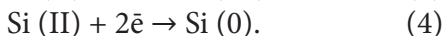
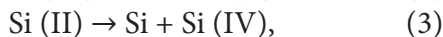
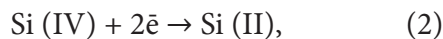
Fig. 1. Dependences of the reduction potentials of tantalum and silicon oxides on temperature (graphs 1–4 according to the data in Table 1).

Особливості електровідновлення індивідуальних систем танталу і кремнію у хлоридно-фторидному розплаві досліджено методом циклічної вольтамперометрії. На рисунку 2 показано циклічні вольтамперограми для систем $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ та $NaCl-KCl-K_2SiF_6$. Детальний опис процесів наведено у роботах [9, 11–16]. Відповідно до цих результатів електровідновлення у системі $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ (рис. 2а) відбувається згідно схеми (1). Процес є одностадійним та необоротним. Коефіцієнт дифузії $Ta(V)$ у розплаві $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ становить $(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$:

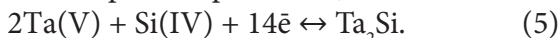


Електровідновлення кремнію у сис-

темі $NaCl-KCl-K_2SiF_6$ (рис. 2 б) відбувається у дві стадії, з диспропорціюванням проміжної форми двовалентного кремнію (схеми 2–4). Коефіцієнт дифузії $Si(IV)$ у розплаві $NaCl-KCl-K_2SiF_6$ становить $(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.



За умови сумісного розряду Ta і Si , тобто після додавання до системи $NaCl-KCl-K_2TaF_7$ фторосилікату калію K_2SiF_6 , відбувається утворення силіциду танталу згідно схеми (5). Потенціал утворення Ta_xSi_y становить $\sim -1,0 \text{ V}$ (відносно скловуглецевого квазіелектрода порівняння):



Таким чином, термодинамічний аналіз та вольтамперні дослідження свідчать про те, що в розплаві $NaCl-KCl-K_2SiF_6-K_2TaF_7$ найбільш електропозитивним процесом є формування силіцидів танталу. Відповідно, проведення електролізу зазначеного розплаву в гальваностатичному режимі є перспективним підходом для отримання катодних осадів, що містять силіциди танталу. Залежно від обраних параметрів електролізу, осадження може призводити як до утворення порошкоподібних продуктів, так і до формування покриттів на катоді.

У ході дослідження було проведено серію гальваностатичних електролізів розплаву $NaCl-KCl$, що містив 2 мас.% K_2SiF_6 та 5 мас.% K_2TaF_7 , при густині струму в діапазоні $0,1-0,2 \text{ A/cm}^2$ та підтримуваній температурі 700°C . За вказаних умов електролізу утворилися порошкоподібні осади на катоді. При застосуванні нижчої густини струму ($0,03-0,08 \text{ A/cm}^2$) на нікелевому катоді спостерігали формування суцільних покриттів.

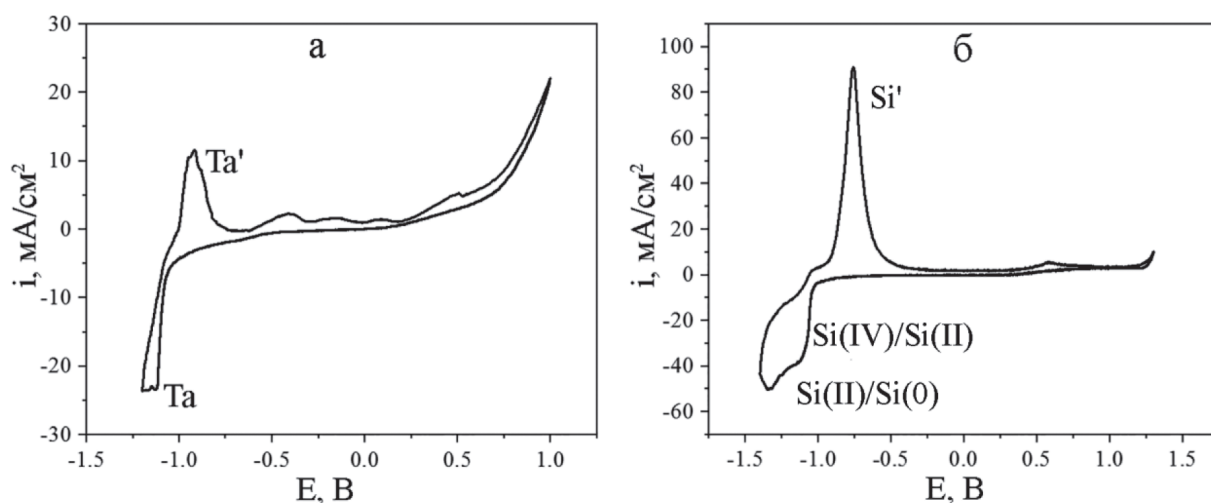


Рис. 2. Циклічні вольтамперні криві у системах:
(а) – NaCl–KCl–K₂TaF₇ ($1,6 \times 10^{-5}$ моль/см³); (б) – NaCl–KCl–K₂SiF₆ ($4,0 \times 10^{-5}$ моль/см³).
Швидкість поляризації 0,1 та 0,01 В/с відповідно. Температура 700 °С

Fig. 2. Cyclic CV curves in the systems:
(a) – NaCl–KCl–K₂TaF₇ (1.6×10^{-5} mol/cm³); (b) – NaCl–KCl–K₂SiF₆ (4.0×10^{-5} mol/cm³).
Polarization rate 0.1 and 0.01 V/s, respectively. Temperature 700 °C.

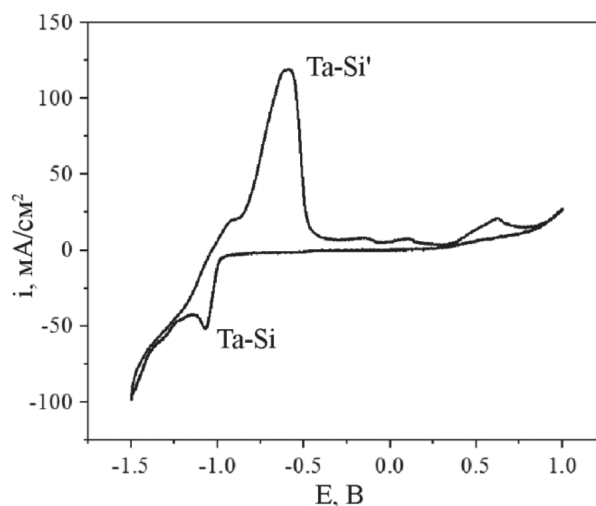


Рис. 3. Циклічна вольтамперограма, яка характеризує процес утворення силіцидів танталу у системі NaCl–KCl–K₂TaF₇ ($1,6 \times 10^{-5}$ моль/см³) – K₂SiF₆ ($1,2 \times 10^{-5}$ моль/см³).
Температура 700 °С; швидкість поляризації 0,1 В/с

Fig. 3. Cyclic voltammogram characterizing the process of tantalum silicide formation in the NaCl–KCl–K₂TaF₇ (1.6×10^{-5} mol/cm³)–K₂SiF₆ (1.2×10^{-5} mol/cm³) system.
Temperature 700 °C; scan rate 0.1 V/s.

Отримане в оптичному мікроскопі зображення порошкоподібного продукту (рис. 4 а) демонструє агрегати дрібних частинок неправильної форми. Ці агрегати мають пористу та нерівномірну поверхню, що свідчить про їхню скупчену структуру. Окремі частинки, що входять до складу агрегатів, виглядають як дрібні зерна або фрагменти з гострими краями та нерівними поверхнями. Колір порошку варіюється від світло-сірого до темно-сірого. Загальна морфологія порошку характеризується відсутністю чітко вираженої кристалічної форми окремих частинок, натомість спостерігаємо аморфні або полікристалічні утворення, що формують складні за своєю будовою агрегати. Розмір агрегатів є різним, варіюючись у межах видимості мікроскопа. На рисунку 4 б показано морфологію покриття, сформованого на поверхні нікелевого електрода. Покриття характери-

зується відносно однорідною структурою з дрібнозернистою або мікрокристалічною текстурою, яка рівномірно розподілена по всій видимій площі. Поверхня покриття виглядає шорсткою на мікрорівні, що свідчить про наявність численних дрібних елементів рельєфу. Спостерігаємо невеликі за розміром світліші включення або нерівності, які можуть бути пов'язані з особливостями процесу осадження, такими як нуклеація кристалів або утворення дефектів. Колір покриття є однорідним, варіюючись у відтінках сірого. На відміну від порошкоподібного продукту, тут відсутні великі агрегати частинок та спостерігаємо формування суцільної плівки, щільно зв'язаної з поверхнею електрода. Характерною особливістю є відсутність макроскопічних тріщин або видимих дефектів на цьому збільшенні, що свідчить про відносно якісне та безперервне покриття.

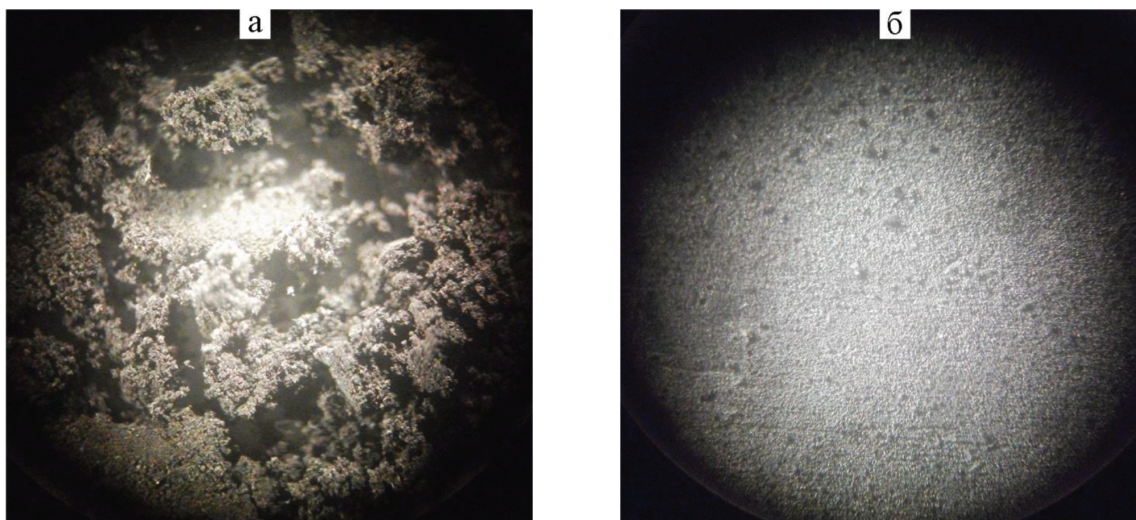


Рис. 4. Зображення продуктів, отримані в оптичному мікроскопі:
(а) – порошкоподібного; (б) – покриття Ні електрода. Збільшення мікроскопа $\times 96$

Fig. 4. Optical microscope image of the products:
(a) – powder; (b) – Ni electrode coating. Microscope magnification $\times 96$.

На рисунку 5 наведено зображення, отримане за допомогою сканувальної електронної мікроскопії продуктів електролізу. У порошкоподібному продукті спостерігаємо високопористу та розгалужену морфологію, що складається з агломерованих дрібних частинок складної форми. Основні структурні елементи представлено у вигляді дендритних (деревоподібних) утворень або скупчень неправильної форми. Ці утворення мають велику кількість тонких відростків та розгалужень, що створює значну площу поверхні порошку. Окремі частинки, що входять до складу цих агрегатів, мають субмікронні розміри і щільно зрослися між собою, утворюючи пористу тривимірну мережу. Між агломератами спостерігаємо ве-

лики порожнини та міжчастинкові простори, що підтверджує високу пористість матеріалу. Поверхня окремих частинок виглядає шорсткою та нерівномірною. У продукті наявні чітко виражені дендритні структури з характерними бічними гілками, що відходять від центрального стовбура. Це свідчить про спрямований ріст кристалів. Загалом, СЕМ-зображення порошкоподібного продукту демонструє його високу пористість та розвинену поверхню, що складається з агломератів дрібних дендритних або неправильної форми частинок. Така морфологія може мати значний вплив на фізико-хімічні властивості порошку, такі як реакційна здатність, сорбційна ємність та насипна густина.

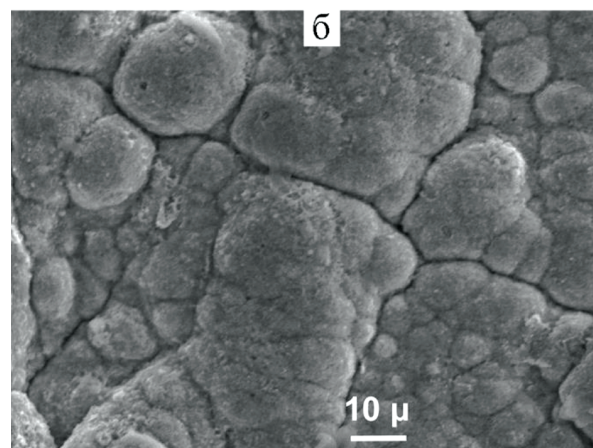
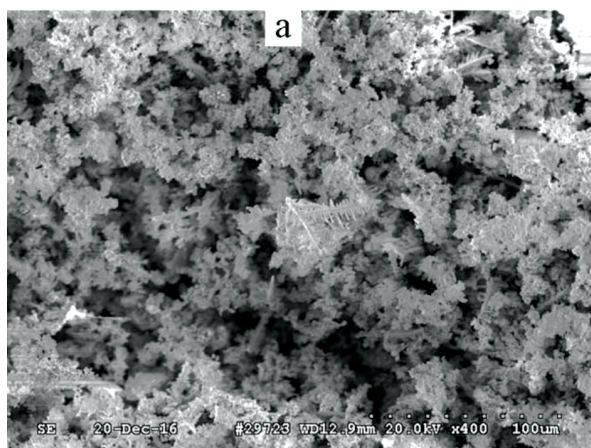


Рис. 5. СЕМ-зображення порошкового продукту (а) та покриття (б), отриманого електролізом системи $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{TaF}_7$

Fig. 5. SEM image of the powder product (a) and coating (b) obtained by electrolysis of the $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{TaF}_7$ system.

Рисунок 5 б демонструє мікроструктуру поверхні покриття на нікелевому електроді. На зображенні чітко видно, що покриття складається з щільно упакованих,

але окремих глобулярних (сферичних або напівсферичних) морфологічних одиниць різного розміру. Розміри цих глобул варіюються від кількох мікрометрів до десятків

мікрометрів у діаметрі. Найбільші глобули мають нерівну, бугристу поверхню, що свідчить про їхню складну структуру, утворену з агломерації дрібніших субчастинок. Між цими великими глобулами спостерігаємо менші за розміром сферичні утворення, які заповнюють проміжки, створюючи щільну, але не повністю гладеньку поверхню покриття. Межі між окремими глобулами чітко виражені і утворюють мережу тріщиноподібних заглиблень або міжзернових границь. Поверхня самих глобул має зернисту текстуру, що вказує на їхню полікристалічну або нанокристалічну бу-

дову. Загалом, зображення СЕМ демонструє покриття з морфологією, характерною для нуклеаційного росту з обмеженою поверхневою дифузією, що призводить до формування глобулярних агрегатів.

Результати РФА, представлені на рисунку 6, свідчать про те, що основним кристалічним продуктом, отриманим на катоді як у випадку порошків, так і покриттів, є силіцид танталу Ta_2Si . Ідентифікація цієї фази підтверджується відповідністю положень основних піків на отриманих рентгенограмах даним картки № 006-0552 Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD).

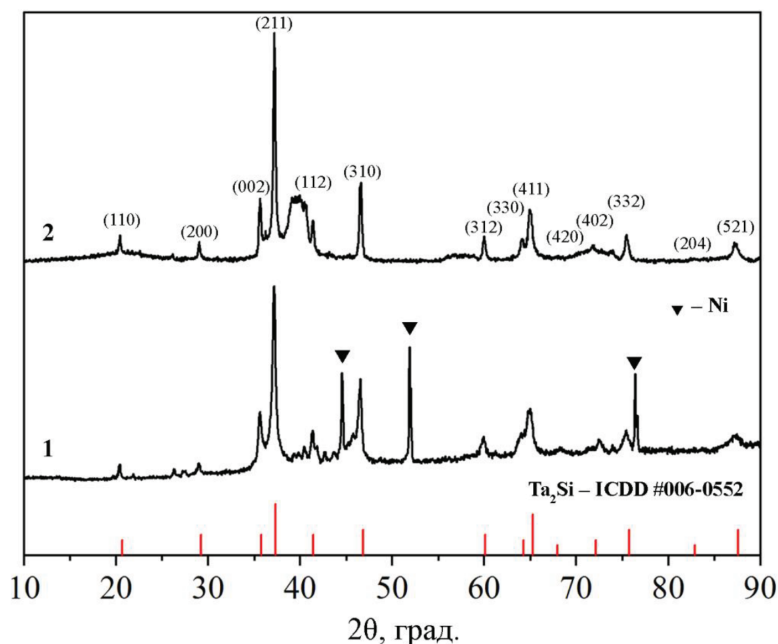


Рис. 6. Рентгенограми продуктів, отриманих електролізом за температури 700 °C у розплаві $NaCl-KCl-K_2SiF_6$ (2 мас. %)– K_2TaF_7 (5 мас. %):
(1) – покриття на Ni катоді (густина струму 0,03–0,08 А/см²);
(2) – порошкоподібний продукт (густина струму 0,1–0,2 А/см²)

Fig. 6. XRD patterns of products obtained by electrolysis at a temperature of 700 °C in a melt of $NaCl-KCl-K_2SiF_6$ (2 wt. %)– K_2TaF_7 (5 wt. %):
(1) – coating on a Ni cathode (current density 0.03–0.08 A/cm²);
(2) – powdery product (current density 0.1–0.2 A/cm²).

ВИСНОВКИ. Комплексне дослідження, що включало термодинамічні розрахунки та вольтамперні вимірювання, підтвердило принципову можливість електрохімічного синтезу силіцидів танталу з хлоридно-фторидних розплавів. Термодинамічний аналіз вказує на сприятливі енергетичні умови для утворення цих сполук. Вольтамперні дослідження виявили, що процес електрохімічного синтезу протікає не через одну стадію, і він є складним. Електролізом розплаву $NaCl-KCl-K_2SiF_6-K_2TaF_7$ за температури 700 °C було успішно отримано силіциди танталу Ta_2Si у вигляді порошків та покриттів, незалежно від співвідношен-

ня іонів танталу та кремнію у розплаві. За густин струму 0,1–0,2 А/см² одержано порошки пористої структури з агломератами дрібних дендритних частинок. Щільні покриття з глобулярними елементами одержано за густин струму 0,03–0,08 А/см².

Отримані результати демонструють ефективність електрохімічного підходу для синтезу силіцидів танталу з контрольованою стехіометрією та морфологією.



Роботу виконано в межах теми проекту № CU-2009001-2 між ІЗНХ НАНУ та ІКМ (Китай).

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ta_2Si OBTAINED FROM CHLORIDE-FLUORIDE MELTS.

**S. V. Devyatkin^{1*}, S. V. Kuleshov²,
F. Meng¹, P. Yang^{1**}**

¹Harbin Institute of Technology,
92 Xidazhi str., Nangang, Heilongjiang,
150001 Harbin, China;

²V.I. Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry of National Academy of
Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin Avenue,
03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: yangpeixia@hit.edu.cn
devyatkin@qq.com

In this work, the possibility of electrochemical synthesis of tantalum silicides, in particular Ta_2Si , using chloride-fluoride melts $NaCl-KCl-K_2TaF_7-K_2SiF_6$ as an electrolytic medium was investigated. The influence of key

process parameters, such as temperature, melt composition and potential, on the phase composition and morphology of the final products was studied. Based on thermodynamic calculations that take into account the Gibbs energy of formation of the corresponding compounds, as well as a complex of voltammetric studies, including cyclic voltammetry, the mechanism of electrochemical reduction of tantalum and silicon ions to Ta_2Si was established. This confirms the effectiveness of using chloride-fluoride melts for the direct synthesis of tantalum silicides.

It was experimentally shown that the ratio of the volumetric concentrations of tantalum and silicon in the melt does not affect the stoichiometry of the cathodic reduction products. Regardless of the initial ratio, the main product of electrolysis is Ta_2Si , which indicates the thermodynamic advantage of the formation of this particular phase under the studied conditions. Electrolysis on nickel cathodes produced Ta_2Si powders and coatings that differ in

morphology and particle size. The phase composition and morphology of the synthesized products were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of current density on the deposition rate and quality of the obtained materials was studied. In particular, in a NaCl–KCl melt containing 2 wt.% K_2SiF_6 and 5 wt.% K_2TaF_7 , at a current density in the range of 0.1–0.2 A/cm² and a temperature of 700 °C, powders with a porous structure consisting of agglomerates of small dendritic particles were obtained. The optimal current density range of 0.03–0.08 A/cm² for the deposition of homogeneous and dense Ta₂Si coatings with characteristic globular elements has been determined.

The results obtained demonstrate the significant potential of electrochemical synthesis from chloride-fluoride melts for obtaining tantalum silicides with controlled phase composition and morphological characteristics, which opens up prospects for their application in various high-tech industries, including microelectronics, wear-resistant and corrosion-resistant coatings, and high-temperature materials.

Keywords: tantalum silicides, electrochemical synthesis, halide molten salts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Refractories handbook / eds. C.A. Schacht. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. 517 p.
2. Chen J., Zhang X., Li D., Liu C., Ma H., Ying C. & Wang F. Insight into the vacancy effects on mechanical and electronic properties of Tantalum Silicide. *Ceramics International*. 2020. **46** (4). P. 4595–4601.
3. Chen J., Zhang X., Li D., Liu C., Ma H., Ying C. & Wang F. The influence of vacancy defects on elastic and electronic properties of TaSi (5/3) desilicides from a first-principles calculations. *Ceramics International*. 2020. **46** (8). P. 10992–10999.
4. Systems and methods of forming tantalum silicide layers: Google Patents. US20080102629A1; 2008; 12 p. URL: <https://patents.google.com/patent/US20080102629> [Accessed 18 Apr. 2025].
5. Spry D.J., Neudeck P.G., Chen L., Mitchell R. Optimization of TaSi₂ processing for 500 °C Durable SiC JFET-R integrated circuits. *Key Engineering Materials*. 2023. **948**. P. 83–88.
6. Xiao L., Wu J., Zheng C., Zhang P. Orthogonal experimental optimization of preparation and microstructural properties of a diffusion barrier for tantalum-based silicide coatings. *Materials*. 2023. **16** (11). P. 4097.
7. Milanese C., Buscaglia V., Maglia F., Anselmi-Tamburini U. Reactive growth of tantalum silicides in Ta–Si diffusion couples. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. **106** (23). P. 5859–5863.
8. Kushkhov K.B., Shapoval V.I., Devyatkin S.V. Classification of processes of high-temperature electrochemical synthesis. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 1991. **57** (8): P. 827–830.
9. Devyatkin S.V. Electrochemical synthesis of tantalum silicides from chloride-fluoride melts. *ECS Transactions*. 2018. **86** (14). P. 95–100.
10. Stern K.H. Electrodeposition of refractory compounds from molten salts – borides, carbides and silicides. In: Stern K.H. (eds) *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*. Dordrecht: Springer, 1996. P. 54–73.
11. Tan J., Liu T., Zhang L., Xi X. Electrochemical behavior of tantalum ion in LiF–NaF–K₂TaF₇ molten salt system. *Material Research Bulletin*. 2025. **182**. P. 113180.
12. Maeda K., Kudo T., Fujiwara H., Takami T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: investigations on the reduction of Si(IV) ions. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. **162** (9). P. D444.
13. Tian F., Lu X., Zhu X., Zhou B. Recent advances in electrochemical-based silicon produc-

- tion technologies with reduced carbon emission. *Research*. 2023. **6**. P. 1–28.
14. Bai X., Feng K., Zhao Y., Ma K., Ding Y. Electrodeposition of tantalum and its electrochemical behaviors in molten NaCl-KCl. *Materials Research Bulletin*. 2022. **149**. P. 111709.
 15. Chamelot P., Taxil P., Lafage B. Voltammetric studies of tantalum electrodeposition baths. *Electrochimica Acta*. 1994. **39** (17). P. 2571–2575.
 16. Liu T., Zhang L., Xi X., Nie Z. Electrochemical behavior of tantalum ions in molten salt electrolysis for nano-powder preparation. *Material Research Bulletin*. 2025. **182**. P. 113142.
 7. Milanese C., Buscaglia V., Maglia F., Anselmi-Tamburini U. Reactive growth of tantalum silicides in Ta–Si diffusion couples. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. **106** (23): 5859–5863.
 8. Kushkhov K.B., Shapoval V.I., Devyatkin S.V. Classification of processes of high-temperature electrochemical synthesis. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 1991. **57** (8): 827–830.
 9. Devyatkin S.V. Electrochemical synthesis of tantalum silicides from chloride-fluoride melts. *ECS Transactions*. 2018. **86** (14): 95–100.
 10. Stern K.H. Electrodeposition of refractory compounds from molten salts – borides, carbides and silicides. In: Stern K.H. (eds) *Metalurgical and Ceramic Protective Coatings*. Dordrecht: Springer, 1996. 54–73.
 11. Tan J., Liu T., Zhang L., Xi X. Electrochemical behavior of tantalum ion in LiF–NaF– K_2TaF_7 molten salt system. *Material Research Bulletin*. 2025. **182**: 113180.
 28. Maeda K., Kudo T., Fujiwara H., Takami T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: investigations on the reduction of Si(IV) ions. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. **162** (9): D444.
 12. Tian F., Lu X., Zhu X., Zhou B. Recent advances in electrochemical-based silicon production technologies with reduced carbon emission. *Research*. 2023. **6**: 1–28.
 13. Bai X., Feng K., Zhao Y., Ma K., Ding Y. Electrodeposition of tantalum and its electrochemical behaviors in molten NaCl-KCl. *Materials Research Bulletin*. 2022. **149**: 111709.
 14. Chamelot P., Taxil P., Lafage B. Voltammetric studies of tantalum electrodeposition baths. *Electrochimica Acta*. 1994. **39** (17): 2571–2575.
 15. Liu T., Zhang L., Xi X., Nie Z. Electrochemical behavior of tantalum ions in molten salt electrolysis for nano-powder preparation. *Material Research Bulletin*. 2025. **182**: 113142.

REFERENCES

1. Refractories handbook / eds. C.A. Schacht. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. 517 p.
2. Chen J., Zhang X., Li D., Liu C., Ma H., Ying C. & Wang F. Insight into the vacancy effects on mechanical and electronic properties of Tantalum Silicide. *Ceramics International*. 2020. **46** (4): 4595–4601.
3. Chen J., Zhang X., Li D., Liu C., Ma H., Ying C. & Wang F. The influence of vacancy defects on elastic and electronic properties of TaSi (5/3) desilicides from a first-principles calculations. *Ceramics International*. 2020. **46** (8): 10992–10999.
4. Systems and methods of forming tantalum silicide layers: Google Patents. US20080102629A1; 2008; 12 p.
URL: <https://patents.google.com/patent/US20080102629> [Accessed 18 Apr. 2025].
5. Spry D.J., Neudeck P.G., Chen L., Mitchell R. Optimization of TaSi₂ processing for 500 °C Durable SiC JFET-R integrated circuits. *Key Engineering Materials*. 2023. **948**: 83–88.
6. Xiao L., Wu J., Zheng C., Zhang P. Orthogonal experimental optimization of preparation and microstructural properties of a diffusion barrier for tantalum-based silicide coatings. *Materials*. 2023. **16** (11): 4097.

Стаття надійшла 28.04.2025.