

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОВ Re-S ИЗ ТИОМОЧЕВИННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Э.А.Салахова, П.А.Калантарова, Н.Н.Зейналова

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Для получения тонких покрытий рений-сера было изучено влияние различных факторов на состав и качество сплавов. Установлено, что с увеличением плотности тока, концентрации рения в электролите и температуры содержание рения в сплаве увеличивается. А с повышением кислотности и концентрации тиомочевина в электролите содержание рения в сплаве уменьшается и качество катодных осадков ухудшается. Разработан оптимальный режим и состав электролита для получения тонких покрытий сплава Re-S.

Процессы совместного электрохимического осаждения двух, трех и более металлов из водных растворов с целью получения соединений заданного состава представляют большой интерес для полупроводниковой техники. Полупроводниковые пленки, содержащие селен и серу, применяются в многочисленных оптоэлектронных устройствах от солнечных батарей до ксерографических систем. В зависимости от их химического состава и стехиометрии, эти материалы демонстрируют интересные оптоэлектронные свойства [1].

В процессах гальванического осаждения сплавов, как и при осаждении отдельных металлов, применяют электролиты, содержащие различные неорганические и органические химические соединения. К условиям электролиза, определяющим химический состав гальванического сплава и свойства покрытий, относятся: плотность тока, температура, кислотность электролита, перемешивание электролита, скорость подачи катионов металлов, материал катода и др. Поэтому для получения полупроводниковых сплавов Re-S из тиомочевинного электролита надо найти оптимальный режим и состав электролита. Ранее [2,3] нами была изучена кинетика совместного электроосаждения рения с серой из тиомочевинного электролита. В настоящем исследовании для получения качественных тонких покрытий рений-сера было изучено влияние различных факторов: плотности тока, температуры, концентрации тиомочевина и кислотности на состав и качество сплавов, полученных электрохимическим способом

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для электроосаждения сплава рений-сера из тиомочевинного электролита поляризационные кривые снимали потенциодинамическим методом при помощи потенциостата П-5828 и регистратора ПДП4-002. Рабочим и

вспомогательным электродом служили платиновые электроды, рабочая поверхность которых составляла $4,0 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод KCl. Раствор подогревался в термостате марки И-10.

Кислотность раствора определялась рН-метром 673М со стеклянным электродом. Содержание компонентов сплава анализировали следующим образом: осадок растворяли в 10 мл конц. HNO_3 при нагревании и после многократного выпаривания в водяной бане к раствору добавляли 5Н H_3PO_4 . Полученный раствор разбавляли в мерной колбе до 50 мл и затем экстракцией с изоамиловым спиртом отделяли рений от серы. Рений определяли фотометрированием на приборе ФЭК-56М роданидного комплекса [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и следовало ожидать, заметное влияние на состав и качество сплавов оказывает плотность тока. На рис.1. представлена зависимость состава сплава Re-S от плотности тока при температуре 60°C . Установлено, что с увеличением плотности тока от 0,5 до $4,0 \text{ А/дм}^2$ содержание рения в сплаве увеличивается от 30 до 80% (по массе рения).

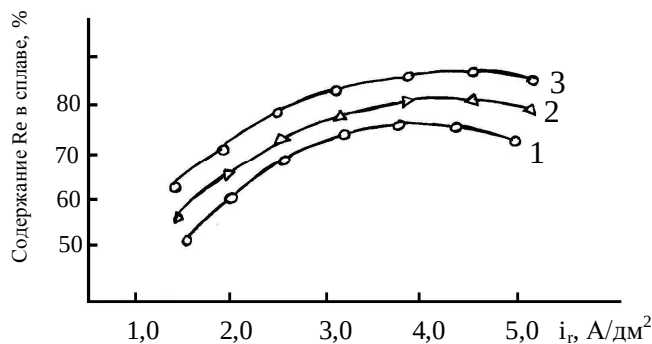


Рис.1. Зависимость содержания рения в сплаве от плотности тока в электролитах состава (моль/л):
 1 — $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ NH}_4\text{ReO}_4 + 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \cdot 10^{-3} (\text{NH}_2)_2\text{CS}$
 2 — $1 \cdot 10^{-3} \text{ NH}_4\text{ReO}_4 + 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \cdot 10^{-3} (\text{NH}_2)_2\text{CS}$
 3 — $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ NH}_4\text{ReO}_4 + 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \cdot 10^{-3} (\text{NH}_2)_2\text{CS}$
 Температура электролита 60°C .

При плотности тока $3,5 \text{ А/дм}^2$ и составе электролита (моль/л): $1,5 \cdot 10^{-3} (\text{NH}_2)_2\text{CS} + 0,1 \cdot 10^{-3} \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 1,23 \cdot 10^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ на катоде получают мелкокристаллические, блестящие, темно-серого цвета покрытия сплава рений-сера толщиной 10 мкм . На основании химического и рентгеноструктурного анализов установлено, что состав полученного сплава соответствует химическому соединению ReS_2 (74% по массе рения).

Установлено, что с увеличением плотности тока до $3,5 \text{ А/дм}^2$ качество катодных осадков улучшается и выход по току рения увеличивается. С дальнейшим повышением плотности тока содержание рения в сплаве и выход по току не изменяются.

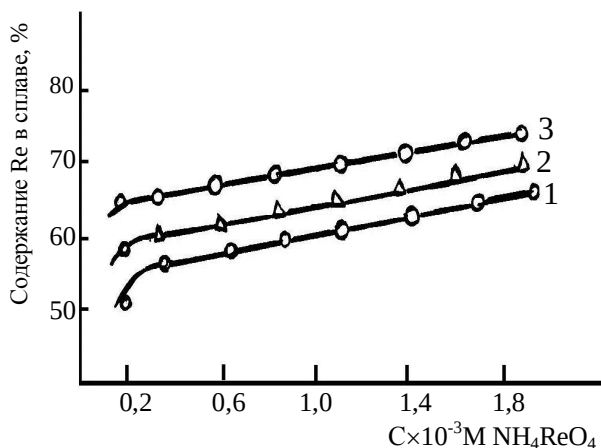


Рис.2. Зависимость содержания рения в сплаве от концентрации NH_4ReO_4 в электролите при плотностях тока (А/дм^2): 1 – 2,0; 2 – 3,0; 3 – 4,0. Температура 60°C . Состав электролита: $1,5 \cdot 10^{-3} (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ моль/л, $1,23 \cdot 10^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ моль/л.

При плотности тока $3,0 \text{ А/дм}^2$ из электролита состава (моль/л): $1,5 \cdot 10^{-3} \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 0,02 \cdot 10^{-3} (\text{NH}_2)_2\text{CS} + 1,23 \cdot 10^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ при температуре 60°C на катоде осаждаются тонкие, мелкокристаллические, гладкие покрытия сплава рений-сера темно-серого цвета толщиной 10 мкм . Химическим и рентгеноструктурным анализами установлено, что состав полученного сплава соответствует химическому соединению Re_2S_5 .

Влияние концентрации NH_4ReO_4 на состав катодных осадков, полученных из тиомочевинного электролита, показано на рис.2. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации NH_4ReO_4 и плотности тока содержание рения в осадке возрастает. Так, если при плотности тока $3,0 \text{ А/дм}^2$, концентрации тиомочевин

$0,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, перрената аммония $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л катодный осадок содержит 55% Re, то при увеличении концентрации перрената аммония до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в электролите количество рения в сплаве составляет 65% (по массе рения).

На образование пленок Re-S также влияет концентрация тиомочевин в электролите (рис.3). Ее увеличение приводит к уменьшению содержания рения в сплаве. Например, при плотности тока $3,0 \text{ А/дм}^2$, концентрации $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{H}_2\text{SO}_4 1,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л и тиомочевин $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л на катоде получают матовые мелкокристаллические тонкие покрытия сплава Re-S, толщиной 15 мкм с содержанием 50% рения (по массе). А при концентрации тиомочевин в электролите $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л на катоде получают покрытия с содержанием 48% Re толщиной 20 мкм . С уменьшением концентрации тиомочевин в электролите также изменяется выход по току рения.

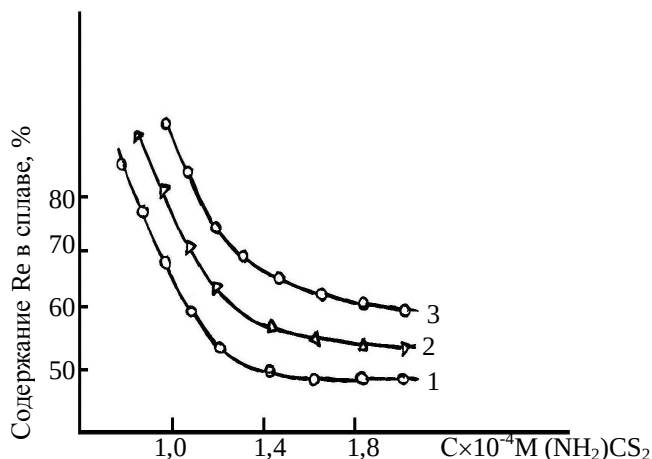


Рис.3. Зависимость содержания рения в сплаве Re-S от концентрации тиомочевин в электролите состава (моль/л): $1,2 \cdot 10^{-3} \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 1,23 \cdot 10^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ при плотностях тока (А/дм^2): 1 – 3,0; 2 – 3,5; 3 – 4,0. Температура 60°C .

Влияние температуры на совместное электроосаждение рения с серой из тиомочевинного электролита представлено на рис.4. Повышение температуры с 20 до 90°C показало, что содержание рения в сплаве увеличивается от 48 до 75% (масс.). Например, при температуре 45°C из электролита состава $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 1,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2SO_4 при плотности тока $3,0 \text{ А/дм}^2$ на платиновом электроде получают темно-серого цвета, матовые, мел-

кокристаллические покрытия толщиной 15 мкм с составом, близким к ReS_2 .

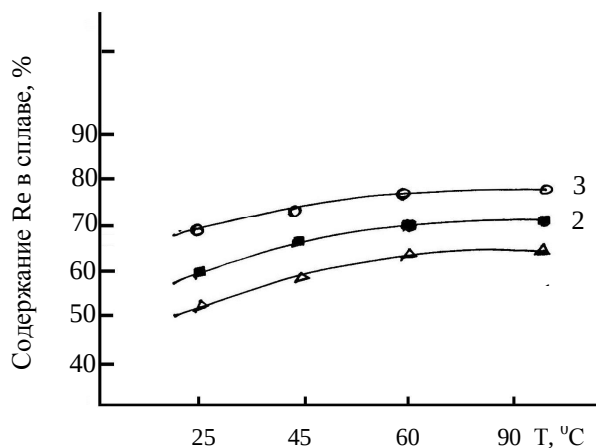


Рис.4. Влияние температуры на состав сплава Re-S, полученного из тиомочевинного электролита состава (моль/л): $2,2 \cdot 10^{-3} \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} (\text{NH}_2)_2\text{CS} + 1,23 \cdot 10^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ при различных плотностях тока (А/дм^2): 1 – 2,5; 2 – 3,0; 3 – 3,5.

При повышении температуры выше 60°C происходит взаимодействие коллоидной серы и перрената аммония в растворе, что загрязняет электролит и уменьшает количество перрената, вступающего в электродную реакцию образования Re-S. Тем самым содержание рения в сплаве уменьшается, и также ухудшается качество катодных осадков. Поэтому оптимальной температурой электролита является $50-60^\circ\text{C}$.

Кислотность электролита также заметно влияет на состав и качество сплавов. На рис.5 представлена зависимость состава катодного осадка от pH электролита. Как видно из рисунка, с повышением pH электролита содержание рения в сплаве уменьшается от 70 до 30%. Например при $\text{pH} = 3$ из электролита состава (моль/л): $2,2 \cdot 10^{-3} \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 1,0 \cdot 10^{-3} (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ при плотности тока $3,5 \text{ А/дм}^2$ и температуре 60°C на катоде получают тонкие матовые, мелкокристаллические покрытия Re-S толщиной 10 мкм с содержанием Re – 45% (по массе). На основании экспериментальных данных можно сделать заключение, что проводить электролиз при pH выше 3 не имеет смысла, так как при этом невозможно получение катодных осадков с содержанием рения 74%, соответствующего по составу соединению ReS_2 .

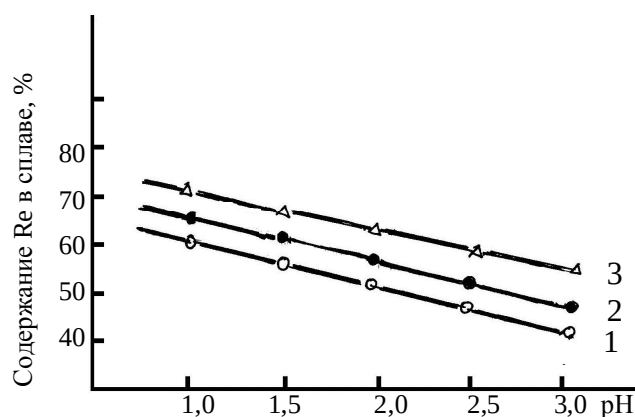


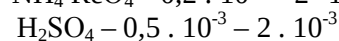
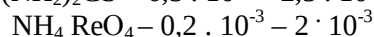
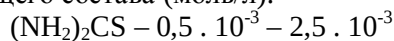
Рис.5. Влияние pH электролита на состав сплава Re-S при плотностях тока (А/дм^2): 1- 2,5; 2-3,0; 3-3,5. Состав электролита (моль/л): $2,2 \cdot 10^{-3} \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 1,0 \cdot 10^{-3} (\text{NH}_2)_2\text{CS}$. $T = 60^\circ\text{C}$.

С повышением кислотности электролита уменьшается ВТ рения и сплава, что можно объяснить тем, что с повышением кислотности в растворе скорость выделения водорода возрастает и этим понижается выход по току сплава.

Сплав ReS_2 – вещество черного цвета, плотностью $8,27 \text{ г/см}^3$, устойчив в воздухе, при нагревании хорошо растворяется в азотной и серной кислотах, не растворяется в соляной кислоте.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных данных разработан оптимальный режим и состав электролитов для получения качественных полупроводниковых покрытий сплава рений-сера, с содержанием рения 73-76% (по массе рения) и серы 24-27%, которые по составу очень близки к соединению ReS_2 .

Для получения полупроводниковых покрытий рений-сера использовали электролит следующего состава (моль/л):



Плотность тока – $0,5 - 3,0 \text{ А/дм}^2$, электрод-платина, температура $25-90^\circ\text{C}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дукстиене Н. // Электрохимия. 2003. Т.39. №12. С. 1487.
2. Салахова Э.А. // Азерб. Хим. Журнал. 2003. №3. С.73.

3. Патент №120050119. 2005. Azərbaycan.

4. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука. 1974. С.95.

**Re-S ЯРИНТИЛЯРИНИН НАЗИК ТЯБЯГЯЛЯРИНИН СИДИК ЁЮВЩЯРИ МЯЩЛУЛУНДАН
АЛЫНМАСЫ**

Е.А.Салащова, П.А.Кялянтярова, Н.Н. Зейналова

Рениум-күңүрд яринтисинин назик тябягяляринин алынмасында мұхтялиф амиллярин яринтинин тяркибиня вя кейфиййятиня тясирин тядгиг едилмишидир. Мүяййян едилмишидир ки, ёяряйан сыхлыёынын, рениумун електролитдя мигдарынын вя температурун артмасы иля рениумун яринтидя мигдары артыр. Мящлулу туршулуёунун вя сидик ёювщяринин електролитдя артмасы иля рениумун яринтидя мигдары азалыр вя катод чюкүңтцляринин кейфиййятиня пишляшир. Re-S яринтисинин назик тябягяляринин алынмасы цццн оптимал режим вя електролитин тяркибин тядгиг едилмишидир.

PRODUCTION OF THIN COVERS OF Re-S ALLOYS FROM ELECTROLYTE THIOUREA

Е.А. Салащова, П.А.Калантарова, Н.Н.Зейналова

In order to obtain thin coverings of rhenium-sulphur the influence of various factors on the composition and quality of alloys has been investigated. As has been established, with the rise in current density the concentration of rhenium in electrolyte and the temperature of rhenium containing in the alloy also increases. With the rise of acidity and contents of thiourea in electrolyte, the contents of rhenium in alloys reduces and the quality of cathode precipitates gets worse.

Optimal regime and composition of electrolyte for obtaining thin coverings Re-S has been elaborated.