

UOT 541.183.3

**К.Ф.Ибрагимова**

*Институт катализа и неорганической химии им.М.Назиева, НАНА  
kamala\_ibrahimova74@mail.ru*

## **ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Re-Se-Cu**

**Ключевые слова:** рений, тонкие покрытия, электрохимическое осаждение, тройные сплавы, плотность тока

Данная работа посвящена электрохимическому осаждению тройных полупроводниковых покрытий Re-Se-Cu из сульфатного электролита и влиянию различных факторов на состав и качество покрытий. Было изучено влияние различных факторов: содержание компонентов в электролите, плотности тока, суммарной концентрации компонентов, температуры, кислотности растворов и др. на состав и качество покрытий. Установлено, что, с повышением содержания рения в электролите и температуры, содержание рения в осадке увеличивается. На основании экспериментальных данных, для получения полупроводниковых сплавов рений-селен-медь, содержащих 35-50% Re рекомендуется следующий состав электролита (моль/л):  $6,9 \cdot 10^{-3} \text{KReO}_4 + 9 \cdot 10^{-4} \div 1,8 \cdot 10^{-2} \text{SeO}_2 + 6 \cdot 10^{-4} \div 1,2 \cdot 10^{-2} \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t=80^\circ$ ;  $V=0,005\text{VS}^{-1}$ ;  $\text{pH}=0,1$ , электрод – Pt.

**К.Ф.İbrahimova**

## **ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA Re-Cu-Se SİSTEMİNDƏ NAZİK TƏBƏQƏLƏRİN ALINMASINA MÜXTƏLİF AMİLLƏRİN TƏSİRİ**

**Açar sözlər:** renium, nazik təbəqə, elektrokimyəvi çöküntü, üçlü ərinti, cərəyan sıxlığı

Verilmiş iş elektrokimyəvi yolla yarımkeçirici xassəyə malik Re-Cu-Se üçlü ərintisinin sulfat məhlullarından alınmasına və müxtəlif amillərin örtüyün tərkib və keyfiyyətinə həsr edilmişdir. Müxtəlif amillərin: komponentlərin elektrolitdə qatılığının, komponentlərin təsirinə cəm qatılığının, temperaturun, cərəyan sıxlığının, məhlulun turşuluğunun və s. tərkib və keyfiyyətinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, elektrolitdə reniumun miqdarı və temperatur artdıqca çöküntüdə reniumun miqdarı artır. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində yarımkeçirici xassəyə malik, tərkibində reniumun faizlə miqdarı 35-50 olan renium-mis-selen ərintisinin alınması üçün aşağıdakı tərkibdə elektrolit təklif edilmişdir. Elektrolit mol/l:  $6,9 \cdot 10^{-3} \text{KReO}_4 + 9 \cdot 10^{-4} \div 1,8 \cdot 10^{-2} \text{SeO}_2 + 6 \cdot 10^{-4} \div 1,2 \cdot 10^{-2} \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t=80^\circ$ ;  $V=0,005\text{VS}^{-1}$ ;  $\text{pH}=0,1$ , electrode – Pt.

**THE INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON THE  
ELECTROCHEMICAL OBTAINING FOR THIN COVERINGS  
IN THE SYSTEM Re-Cu-Se**

*Keywords: rhenium, thin coatings, electrochemical deposition, ternary alloys, current density*

This work to electrochemical deposition triple semi conductive covering Re-Cu-Se from sulfate electrolyte and influence different factors on the content and quality of covering is devoted. The influence different factors: contents of components in the electrolyte, current density, sum concentration of the components, temperature, stiffness of the liquids and others on the content and quality of coverings have been studied. We have been estimate that with increasing rhenium content on the electrolyte and temperature the content of rhenium in the covering is increasing. According to experimental data, for obtaining semi conductive alloys rhenium-cuprum-selenium by content 30-30% Re is recommended follow electrolyte's content (mol/l):  $6,9 \cdot 10^{-3} \text{KReO}_4 + 9 \cdot 10^{-4} \div 1,8 \cdot 10^{-2} \text{SeO}_2 + 6 \cdot 10^{-4} \div 1,2 \cdot 10^{-2} \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $t=80^\circ$ ;  $V=0,005\text{VS}^{-1}$ ;  $\text{pH}=0,1$ , electrode- Pt.

Одной из наиболее важных задач науки о металлах является изучение строения и свойств тугоплавких металлов и сплавов, разработка технологических схем получения чистых тугоплавких металлов и изделий из них, исследование их эксплуатационных характеристик в различных устройствах и приборах. Рений (Re) является термостойким металлом, который получил широкое применение как высокотехнологичный материал, демонстрирующий исключительные свойства [1-3]. Этот металл, обладает некоторыми специфическими свойствами и находит свое применение в различных областях полупроводниковой промышленности. В последние годы сфера использования этих соединений существенно расширилась: космическая техника, электроника и так далее [3-6]. Сплавы рения с серой используются как фоточувствительный материал в виде тонких покрытий в полупроводниковой технике [7-9]. Кроме этого сплавы рения с серой используются в качестве катализаторов в процессе дегидрогенизации спиртов [10]. К настоящему времени имеется несколько сообщений по электроосаждению тонких пленок Re-X (X=S, Se и Te) и был изучен процесс электроосаждения тонких пленок халькогенидов рения из различных электролитов [10-14]. В качестве электролита в работе применялись сульфатные, хлоридно-сульфатные, хлоридно-боратные щелочные и тиомочевинные растворы, содержащие различные концентрации рения и халькогена (S, Se, Te). Данная работа посвящена электрохимическому осаждению тройных полупроводниковых покрытий

Re-Se-Cu из сульфатного электролита и влиянию различных факторов на состав и качество покрытий.

### Методика эксперимента

В качестве рабочего электрода были использованы электроды из платины и меди с видимой поверхностью  $0.07 \text{ см}^2$ . Трехэлектродная ячейка содержала исследуемый электрод, вспомогательный платиновый электрод площадью  $4 \text{ см}^2$  и хлорсеребряный электрод сравнения. Все значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Рабочие электроды промывали спиртом и водой. Платиновый электрод перед погружением в раствор механически полировался, обезжиривался, кипятился в 30% азотной кислоте, промывался соответствующим электролитом. Вольтамперные кривые снимали без перемешивания. Осаждение пленок для исследования структуры и состава проводили на Pt, Cu подложках площадью  $2.0 \text{ см}^2$ . Рабочая температура при электроосаждении  $75^\circ\text{C}$ , время осаждения от 30 до 60 мин. Исследование проводилось из сернокислого раствора, содержащего селенистую кислоту, перренат калия и медь хлористый. Для получения нано покрытий в системе Re-Se-Cu нами был использован электролит следующего состава (моль/л):  $6,9 \cdot 10^{-4} \text{KReO}_4 + 9 \cdot 10^{-4} \text{SeO}_2 + 6 \cdot 10^{-4} \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT. Для исследования морфологии пленок на платиновой и медной подложках и поверхность электрода была исследована на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM7600F при различных увеличениях, а также соответственно была подвержена элементному анализу с помощью детектора Oxford X-MAX 50. Сканирование образца проводили в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении  $\sim 15 \text{ кЭв}$ . Рентгено дифракционный анализ полученных пленок проводился на установке ДРОН-5 при  $\text{Cu K } \alpha$ - излучение. Для анализа катодный осадок растворялся при нагревании в концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Количество меди определялось отдельно атомно-абсорбционным спектрофотометром AAS-1N фирмы Carl Leiss Lean. Количество рения и селена определяли также отдельно тиомочевинным комплексом колориметрическим методом на приборе SPECORD 50 PIUS.

### Экспериментальная часть

Для получения тонких полупроводниковых покрытий в системе рений-селен-медь было изучено влияние различных факторов: содержание

компонентов в электролите, плотности тока, суммарной концентрации компонентов, температуры, кислотности растворов и др. на состав и качество покрытий. Соотношение компонентов в покрытии сплавом рений-селен-медь является важнейшим фактором, определяющим как физико-химические, так и химико-каталитические свойства покрытия. Как показали наши измерения, состав покрытий сложным образом зависит от состава электролита и условий осаждения. Результаты аналитических определений содержания рения в осадках показаны на таблице 1 и обсуждаются ниже.

**Таблица 1. Зависимость состав покрытия Re-Se-Cu от содержания рения в электролите. Температура – 750С, катод – платина**

Электролит, моль/л			$i_k$ , мА/см <sup>2</sup>	Состав сплава, %			Внешний вид покрытий
KReO <sub>4</sub>	CuCl <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub>		Re %	Se %	Cu%	
$0,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	20	40	35	25	темно-серый, матовый
$0,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	20	44	33	23	темно- серый, матовый
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	20	46	32	22	черный, блестящий
$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	20	49	30	21	черный, блестящий
$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	20	52	28	20	черный, блестящий

На изменение содержания рения в осадке оказывают некоторое влияние как концентрация селена в растворе, так и содержание перрената в изученном диапазоне его концентраций. При постоянной концентрации перрената увеличение концентрации ионов селенита, как и следовало ожидать, в целом приводило к незначительному снижению содержания рения в сплаве, а увеличение концентрации перренат-ионов – к увеличению содержания Re в осадках.

Установлено, что, с повышением содержание рения в электролите и температуры, содержание рения в осадке увеличивается. Как и следовало ожидать большое влияние на состав и качество сплавов Re-Se-Cu оказывает температура электролита. С повышением температуры увеличивается содержание рения в осадке. Качественные осадки в виде тонких пленок получаются при температуре 75–80<sup>0</sup>С, а при температуре 25–45<sup>0</sup>С на катоде получается сплав Re-Se-Cu с избытком аморфного селена. А при температуре выше 90<sup>0</sup>С качество осадков ухудшается. Поэтому все опыты проводили при температуре 75–80<sup>0</sup>С.

Таблица 2. Зависимость состава и качества сплавов Re-Se-Cu от плотности тока в растворе при  $t=75^{\circ}\text{C}$

Электролит, моль/л			Плотность тока, $\text{mA}/\text{cm}^2$	Химический состав сплавов			Внешний вид покрытий
KReO <sub>4</sub>	SeO <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>		Re %	Se %	Cu %	
$0,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	10	38	41	21	светло-серый, неравномерный
$0,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	15	42	36	22	темно-серый, гладкий
$0,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	20	44	33	23	черный, блестящий, гладкий
$0,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	25	46	32	22	черный, матовый, гладкий

Суммарная концентрация компонентов также влияет на состав и качество сплавов. С увеличением суммарной концентрации компонентов содержание рения в сплаве увеличивается. Покрытия хорошего качества толщиной 20 мкм получаются при суммарной концентрации компонентов 0,25 моль/л из электролита. Влияние плотности тока на состав и качество осадка изучалось при температуре  $75^{\circ}\text{C}$  на платиновом катоде. С увеличением плотности тока, содержание рения в сплаве увеличивается от 25 до 60%. Увеличение содержания рения в сплаве, можно, объяснить, тем, что с повышением плотности тока восстановление рения ускоряется по сравнению с восстановлением селена и поэтому содержанию рения в сплаве увеличивается. Увеличение плотности тока выше  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  приводит к ухудшению качества осадков (таблица 2).

Возможно, что с повышением плотности тока на катоде образуется элементарный селен, который ухудшает качество сплава. Увеличение содержания рения в сплаве можно объяснить тем, что с повышением плотности тока восстановление рения ускоряется по сравнению с восстановлением селена. При концентрации кислоты 2 моль/л из электролита состав, (моль/л):  $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ KReO}_4 + 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ SeO}_2 + 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  при плотности тока  $i_k = 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  на катоде получаются блестящие, мелкокристаллические покрытия имеющие хорошую адгезию с поверхностью катода и содержащего 44 % Re. Таким образом, на основании экспериментальных данных, для получения полупроводниковых сплавов рений-селен-медь, содержащих 35–50% Re рекомендуется следующий состав электролита (моль/л):

$6,9 \cdot 10^{-3} \text{ KReO}_4 + 9 \cdot 10^{-4} + 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ SeO}_2 + 6 \cdot 10^{-4} + 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $t=80^{\circ}$ ;  $V=0,005 \text{ VS}^{-1}$ ;  $\text{pH}=0,1$ , электрод – Pt.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что, с повышением содержание рения в электролите и температуры, содержание рения в осадке увеличивается
2. Для получения полупроводниковых сплавов рений-селен-медь, содержащих 35- 50 % Re рекомендуется следующий состав электролита (моль/л):  $6,9 \cdot 10^{-3} \text{KReO}_4 + 9 \cdot 10^{-4} \div 1,8 \cdot 10^{-2} \text{SeO}_2 + 6 \cdot 10^{-4} \div 1,2 \cdot 10^{-2} \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t=80^\circ$ ;

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Speranskaya Y.F.* In coll. Electrochemistry of Rhenium. Publishing House "Gylym", Alma-Ata, 1990, 253 p.
2. *Naor A., Eliaz N.* Ammtiac quarterly. Properties and applications of rhenium and its alloys, 2010, №5(1) P.11-15.
3. *Naor A., Eliaz N., et al.* electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions // J. Electrochem. Soc. 2010, v.157, № 7, D422–D427.
4. *Berkh O., Eliaz and N., Gileadi E.* The Initial Stages of electrodeposition of Re-Ni Alloys. // Journal of the electrochemical society, 2014. V.161(5) D219-D226.
5. *Bob L., Wheler K.* Photoelectrochemistry of p-ReS<sub>2</sub> and p-ReSe<sub>2</sub> in aqueous solutions //J. Electrochem. Soc. 1986, v.133, № 2, p.358–361.
6. *Contu F., Taylor S.R.* Further insight into the mechanism of Re–Ni electrodeposition from concentrated aqueous citrate baths // Electrochemical Acta. 2012, v.70, p.34–41.
7. *Andrey Enyashin, Igor Popov.* Stalility and electronic properties of rhenium sulfide nanotubes. Phys. State Solidi B, 2009, V. 246, № 1, p. 114-118.
8. *Salakhova E.A., Aliyev A.M., Ibragimova K.F.* The obtaining of thin films Re-S from tiocarbamid electrolytes and influence of various factor s on the alloys composition, //American Chemical Science Journal, 2014, V.4(3), p.338-348.
9. *Salakhova E.A., Tagiyev D.B., Ibrahimova K.F., Kalantarova P.E.* The investigation of microstructure and the X-ray phase analysis of Re-X alloys (X=S,Se,Te). //Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2015, v.3, №10. p.1-8.
10. *Салахова Э.А.* Электрохимическое осаждение тонких пленок системы рений-селен. //Неорганические материалы, Москва, 2003, Т.39, с.142-146
11. *Салахова Э.А.* Получение тонких пленок Re-Te из хлоридно-сульфатного электролита и влияние различных факторов на состав сплава. //Химическая промышленность сегодня, Москва, Россия, 2008, №.6, с. 43-47.
12. *Салахова Э.Ф., В.А.Меджид-заде.* Электрохимическое получение тонких покрытий сплава рений-теллур из хлоридно-боратного электролита // Электрохимия, Москва, Россия, 2011, Т.47(8), с. 877-882.

13. *Salakhova E.A., D.B. Tagiyev, P.E. Kalantarova, K.F. Ibrahimova.* Physico-chemical properties of thin rhenium chalcogenides coatings. // Journal MSCE, India, 2015, V.3, p.82-87 (IF-0.58)
14. *Salakhova E.A., Tagiyev D.B., Heybatova A.F., Maharramova A.J., Khankishiyeva N.N.* Electrochemical Obtaining of New Nano Coverings Re-S. //International Journal of Trend in Research and Development, 2019, v.6 (2), p. 352-354.
15. *Salakhova E.A., Tagiyev D.B., Ramazanov M.A., Aghamaliyev Z.A., Kalantarova P.E., Ibragimova K.F.* Electrochemical obtaining of selenium-containing rhenium clusters. / State University International Conference "MODERN TRENDS IN PHYSICS" 1-3 may 2019 Web of Science Clarivate Analytics system. p. 109-112.

Redaksiyaya daxil olub 01.04.2021