

ترسیب الکتروشیمیایی رنیوم از محلول پرنات آمونیوم بر روی تک کریستال سیلیسیوم

حامد عطایی اصفهانی^۱، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲

پژوهشگاه مواد و انرژی و دانشگاه صنعتی شریف

sadrnezh@sharif.edu, ataee@mehr.sharif.edu

چکیده

مطالعه مورفولوژی رسوبات الکتریکی اجزاء رنیوم بر روی الکتروود تک کریستال سیلیکون از محلول حاوی پرنات انجام شد. شرایط نشست و احیاء الکتریکی پرنات آمونیوم بر روی الکتروود سیلیکون و همچنین مورفولوژی اجزاء رسوب کرده توسط تکنیکهای ولتامتری چرخه‌ای، کرونوآمپرمتری و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. همچنین مکانیزم جوانه‌زنی رسوب با تکنیک کرونوآمپرمتری مورد بررسی قرار گرفت و انتقال مکانیزم جوانه‌زنی سه بعدی از حالت لحظه‌ای به پیشرونده برای ترسیب رنیوم با کاهش پتانسیل پیشنهاد شد.

واژه‌های کلیدی: رنیوم، رسوب الکتروشیمیایی، ولتامتری چرخه‌ای، کرونوآمپرمتری، تک کریستال سیلیسیوم، مورفولوژی رسوب

۱- مقدمه

امروزه با پیشرفت تکنولوژی، رنیوم بواسطه دمای ذوب بالا (3190°C) و پایداری شیمیایی در دمای بالا کاربردهای وسیعی یافته است. با توجه به اینکه برخی از نمکهای رنیوم، با وجود دمای ذوب بالای آن قابلیت انحلال خوبی دارند، رسوب الکتروشیمیایی آن می‌تواند در دمای اتاق تولید شود [۱]. در گذشته به علت مصرف فزاینده رنیوم و ترکیبات آن به عنوان کاتالیزور، مطالعه ترسوب رنیوم از محلول اسیدی پرنات بر روی زیر لایه‌های مختلف

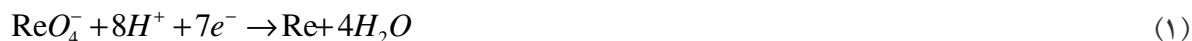
۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، پژوهشگاه مواد و انرژی

۲ استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، پژوهشگاه مواد و انرژی

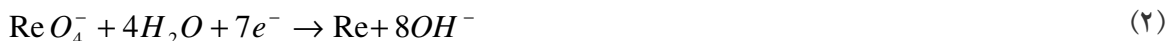
ترسیب الکتروشیمیایی رنیوم از...

مانند پلاتین، نیکل، کبالت و یا مس موضوع پژوهشهای مهمی بوده است [۲-۴]. همچنین سرعت رشد بالای صنایع الکترونیک و هدایت آن به سمت نانو فناوری کاربردهای گسترده ای را برای لایه های محافظ پایه فلزی بوجود آورده است [۱ و ۲]. علاوه بر کاربردهای فوق امروزه سطوح رنیوم-سیلیسیم در تولید ابزارهای میکرو الکترونیک مانند لایه های مقاومت بالا (high-resistant layers)، امیترها (emitters)، موانع (barriers) و پایدار کردن سیلیسیم متخلخل و در وسایل ترموالکتریک کاربرد دارند. رسوب الکتروشیمیایی فلز روی نیمه رساناها مناسب ترین روش برای تولید موانع شاتکی (Schottky barriers)، سنسورهای گاز و اتصالات اهمیک کیفیت بالا (high quality ohmic contacts) می باشد. خواص ویژه سیلیسید رنیوم نیز باعث پیشرفت قابل توجه تکنولوژی رسوب رنیوم بر روی سیلیسیم شده است [۵]. با توجه به اینکه با تغییر پتانسیل اعمالی و ترکیب الکترولیت می توان در مدل رشد و ساختار رسوب تغییر قابل توجهی را ایجاد کرد، بنابراین بررسی جزئیات مکانیزم جوانه زنی و رشد ضروری به نظر می رسد.

واکنش کلی احیاء یونهای پرنات در محیط اسیدی به رنیوم طبق واکنش ۱ نوشته شود:



با توجه به معادله فوق واضح است که با کاهش pH و افزایش پتانسیل هیدروژن در محلول، واکنش احیاء پرنات به رنیوم بیشتر به سمت تولید رنیوم فلزی می رود، ولی با کاهش زیاد pH شرایط برای پایداری اکسیدهای رنیوم فراهم می شود [۶]. واکنش کلی احیاء پرنات در محیط خنثی و قلیایی نیز طبق واکنش ۲ است:



همانطور که در واکنشهای بالا مشاهده می شود، احیاء یون ReO_4^- مستلزم دریافت هفت الکترون می باشد بنابراین انتخاب نادرست پارامترهای ترسیب منجر به تشکیل ناخالصیهای اکسیدی در رسوب می شود [۱]. تجربه Schrebler و همکارانش [۵] نشان می دهد محصول احیاء الکتروشیمیایی یون ReO_4^- در محلول اسیدی رقیق ($\text{pH} = 2$) و بر روی الکتروود تک کریستال سیلیسیم در پتانسیلهای منفی ترازا حیاء هیدروژن، رنیوم خالص فلزی می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

سلول مورد استفاده، سلول سه جزئی ساخته شده از جنس شیشه پیرکس بوده و از الکترودهای صفحه ای سیلیکون و پلاتین به ترتیب به عنوان کاتد و آند استفاده شد. مساحت الکتروود کاری در آزمایشها 1 cm^2 بود. الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد و کلیه پتانسیلهای ذکر شده در این تحقیق نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl می باشد.

"همایش ملی مواد نو"

محلولهای مورد استفاده به وسیله حل کردن پودر پرنات آمونیوم خالص (ساخت شرکت Fluka Chemie سویس) در آب سه بار تقطیر تولید شده و غلظت این محلولها $0.003M NH_4ReO_4$ می باشد. محلولها در $pH=2$ مورد بررسی قرار گرفتند. تنظیم pH توسط اسید سولفوریک و هیدروکسید آمونیوم غلیظ صورت گرفت و کلیه آزمایشها در دمای $25^{\circ}C$ و تحت دمش گاز نیتروژن خالص انجام شد.

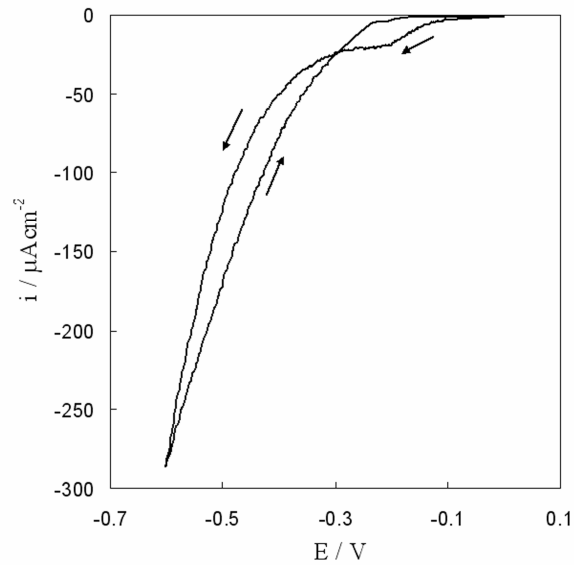
برای انجام آزمایشهای الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات مدل M273A ساخت شرکت EG&G PAR کشور ایالات متحده و دستگاه Autolab Pgstat30 ساخت کشور هلند استفاده شد.

برای آماده سازی الکتروده سیلیسیم کریستالهای با جهت $\langle 100 \rangle$ سیلیسیم (با دوپ برن، p-type و با مقاومت الکتریکی $10-1 \Omega cm$) قبل از استفاده در ۲- پروپانول به مدت ۲ ساعت چربی زدایی شده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه در محلولهای بازی و اسیدی H_2O_2 (با نسبتهای $NH_3:H_2O_2:H_2O=1:1:5$ و $HCl:H_2O_2:H_2O=1:1:5$) جوشانده شدند. قبل از هر آزمایش نمونه ها به مدت ۱ دقیقه در محلول $50\% HF$ (Merck) و به مدت ۳ دقیقه در $40\% NH_4F$ (Merck) به منظور حذف لایه اکسید اچ می شوند. مرحله آخر منجر به تولید سطوح خیلی صاف (در حد اتمی) $Si(100)$ می شود.

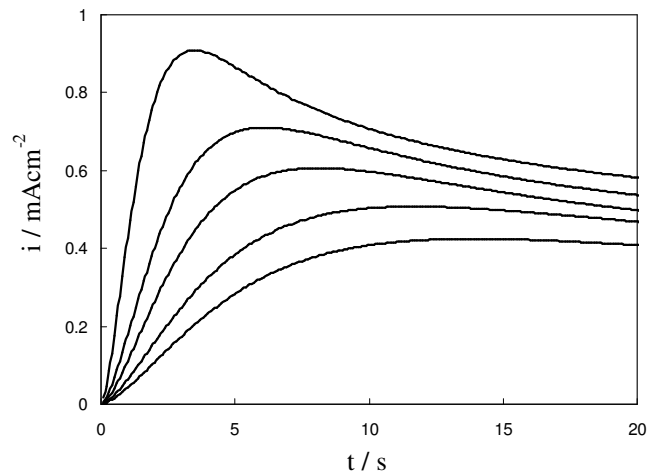
آزمایش ولتامتری چرخه ای با سرعت روبش $100 mV/s$ و بازه پتانسیل 0 تا $-0.6V$ انجام شد. برای اعمال پله پتانسیل در آزمایشهای کرونوآمپرومتری، ابتدا پتانسیل الکتروده به مدت ۳ دقیقه در پتانسیلی که واکنشی در آن رخ نمی دهد نگه داشته شده و سپس به پتانسیل E_d تغییر داده می شد. پتانسیل E_d بین -120 تا $-200 mV$ انتخاب شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار ولتامتری چرخه ای محلول پرنات را نشان می دهد همانطور که در شکل دیده می شود ترسیب رنیوم بر روی p-Si(100) در پتانسیل حدود $100 mV$ - آغاز شده و پتانسیل پیک در $220 mV$ - مشاهده می شود. آزمایش های کرونوآمپرومتری به منظور بررسی مکانیزم رسوب الکتروشیمیایی رنیوم انجام شد. منحنی های جریان- زمان برای محدوده وسیعی از پتانسیلهای منفی از $120 mV$ - تا $200 mV$ - پس از حذف جریان خازنی در شکل ۲ نشان داده شده اند. برای بررسی ترسیب تحت شرایط پتانسیلهای اضافی (overpotential deposition)، پتانسیلهای منفی تر از پتانسیل تعادلی مورد توجه قرار گرفت.



شکل ۱: ولتاموگرامهای رسم شده برای محلول پرنات 0.003 M با $\text{pH} = 2$ ، سرعت روبش برابر است با 100 mV/s



شکل ۲- نمودار کروئوآمپرومتری از محلول 0.003 M پرنات آمونیوم ($\text{pH} = 2$)، پله پتانسیل اعمالی (۱) -0.127 V (۲) -0.147 V (۳) -0.167 V (۴) -0.187 V (۵) -0.2 V

بررسی منحنی های کروئوآمپرومتری مطابق مدل جوانه زنی و رشد Palomar-Pardave [۷] برای جوانه زنی و رشد سه بعدی (تحت کنترل نفوذ) انجام شد که این مدل اجازه جدا کردن جریان مربوط به احیاء رنیوم و احیاء هیدروژن بر روی جوانه های رنیوم را می دهد که جریان مربوط به هر کدام مطابق معادلات زیر می باشد:

$$i_H(t) = P_1 \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (3)$$

"همایش ملی مواد نو"

$$i_{Re}(t) = (P_4 t^{-1/2}) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (4)$$

و از مجموع آن دانسیته جریان کل بدست می آید:

$$i_{total}(t) = i_H(t) + i_{Re}(t) = (P_1 + P_4 t^{-1/2}) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (5)$$

که در آن p_1, p_2, p_3, p_4 مطابق معادلات زیر است:

$$P_1 = z_H F k_H \left(\frac{2c_o M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad (6)$$

$$P_2 = N_o \pi k D \quad (7)$$

$$P_3 = A \quad (8)$$

$$P_4 = \frac{zFD^{1/2}c_o}{\pi^{1/2}} \quad (9)$$

که در آن $K = \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2}$ و C غلظت یون در محلول، M جرم مولی، ρ چگالی فلز، D ضریب دیفوزیون و N تعداد نقاط جوانه زنی می باشد [۷]. با برونیابی معادله ۵ بر روی نمودارهای کروئوآمپرومتری. با استفاده از الگوریتم مارکوآرت لونبرگ (Marquardt-Levenberg algorithm) پارامترهای p_1 تا p_4 بدست می آید که مقادیر بدست آمده در جدول زیر نشان داده شده است.

جدول ۱- مقادیر بدست آمده برای پارامترهای p_1 تا p_4 با استفاده از نمودارهای کروئوآمپرومتری در پتانسیلهای

-۰/۱۸ V تا -۰/۱۲

-E(V)	P_1 (mA cm ⁻²)	P_2 (s ⁻¹)	P_3 (s ⁻¹)	P_4 (mA cm ⁻² s ^{1/2})
۰/۱۲	۰/۱۱۴	۰/۱۸۲	۰/۳۵	۱/۴۲
۰/۱۴	۰/۱۴۵	۰/۲۲۳	۰/۴۱	۱/۴۹
۰/۱۶	۰/۱۷۲	۰/۳۶۷	۰/۴۴	۱/۴۶
۰/۱۸	۰/۲۲۴	۰/۵۴۳	۰/۵	۱/۴

لذا با توجه به مقادیر پارامترهای بدست آمده در جدول ۱ و رابطه ۴، نمودارهای جریان گذرا با حذف جریان مربوط به احیاء هیدروژن مجدداً رسم شد (شکل ۳). هر نمودار جریان گذرا دارای یک ماکزیمم مشخص بوده و قسمت صعودی قبل از آن نشان دهنده جوانه زنی و قسمت نزولی بعد از آن نشان دهنده کنترل رشد توسط نفوذ است.

ترسیب الکتروشیمیایی رنیوم از...

همانطور که در شکل ۳ دیده می شود منحنی های کرونوآمپرومتری به پتانسیل اضافی (overpotential) بستگی داشته و با افزایش پتانسیل اضافی، چگالی جریان افزایش و زمان لازم برای جوانه زنی کاهش می یابد. شکل منحنی ها نیز بوضوح نشان می دهد که سرعت جوانه زنی ورشد با نفوذ کنترل می شود.

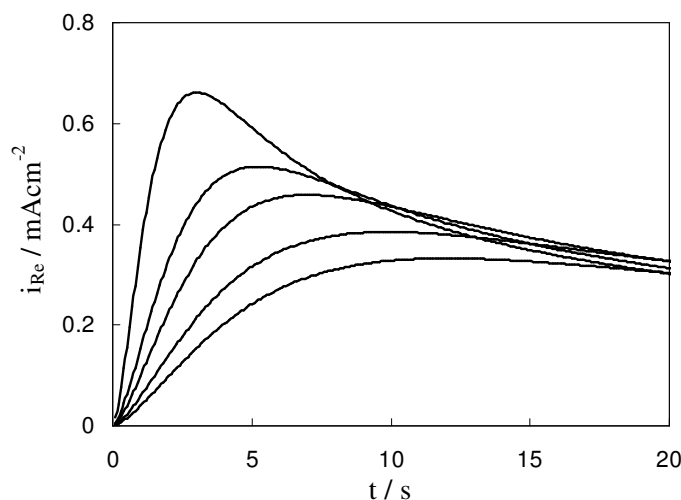
با توجه به مقادیر جدول ۱ پارامترهای سینتیکی از جمله دانسیته جوانه ها بدست می آید. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود با کاهش پتانسیل، دانسیته جوانه ها افزایش می یابد.

پارامتر بدون بعد α جهت تعیین مکانیزم ترسیب ترکیبات رنیوم بر روی الکتروود سیلیکونی مطابق معادلات شاریفکر مورد استفاده قرار گرفت. مدل شاریفکر امکان تعیین معادلات جریان گذرا را در محدوده ای بین دو مکانیزم جوانه زنی، جوانه زنی ناگهانی یا همزمان (α کوچک) و جوانه زنی پیش رونده (α بزرگ) را می دهد [۸-۱۱].

پارامتر α مطابق معادله زیر تعریف می شود.

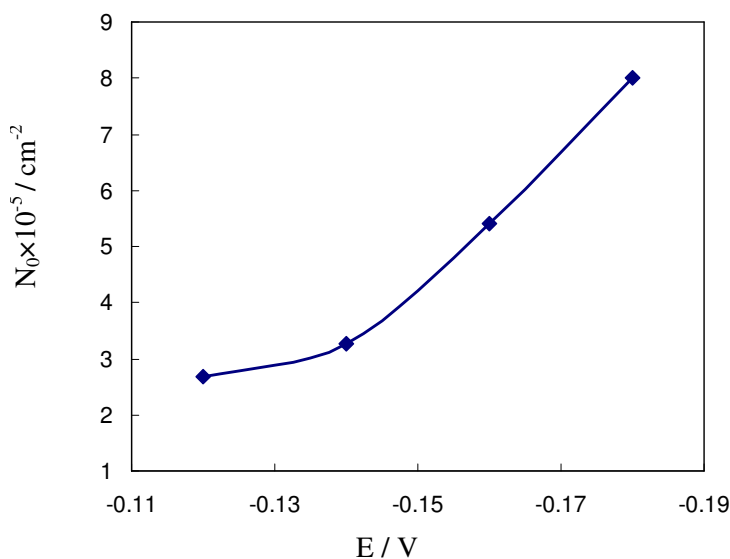
$$\alpha = \frac{P_2}{P_3} = \frac{N_0 \pi k D}{A} \quad (10)$$

لذا با توجه به جدول ۱ و معادله ۱۰ پارامتر α محاسبه شد. نمودارهای بدون بعد α نسبت به پتانسیل از روی نمودارهای کرونوآمپرومتری رسم شدند و نتایج آزمایشگاهی با منحنیهای تئوری که از معادلات Scharifker بدست آمده اند به آسانی مقایسه شد.



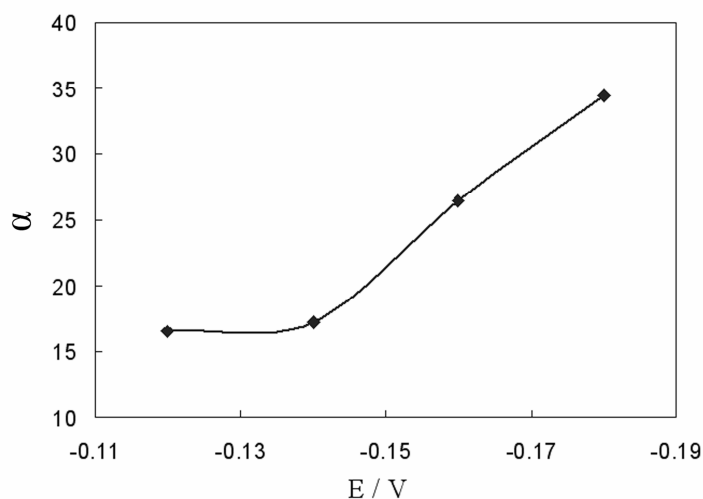
شکل ۳- نمودار کرونوآمپرومتری برای رسوب رنیوم از محلول 0.03 M پررئات آمونیوم ($\text{pH} = 2$)، پله پتانسیل اعمالی (۱) 0.127 V (۲) 0.147 V (۳) 0.167 V (۴) 0.187 V (۵) 0.27 V

"همایش ملی مواد نو"



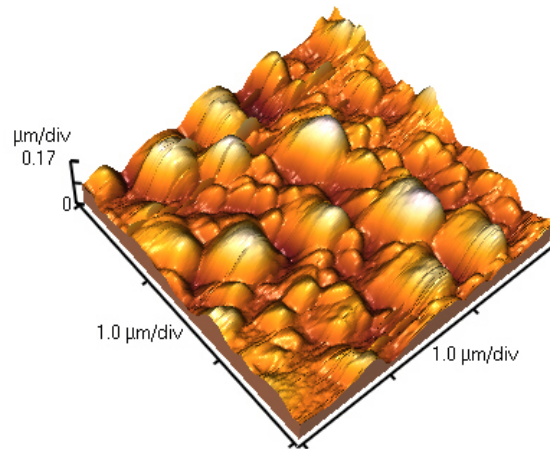
شکل ۴- نمودار دانسیته جوانه ها نسبت به پتانسیل اعمالی برای رسوب رنیوم از محلول 0.003 M پررئات آمونیوم ($\text{pH} = 2$)

همانطور که در شکل ۵ دیده می شود با کاهش پتانسیل، α افزایش می یابد که این امر انتقال از حالت رشد لحظه ای به رشد پیشرونده را با کاهش پتانسیل نشان می دهد.



شکل ۵- تغییرات پارامتر α نسبت به پتانسیل اعمالی

همچنین در شکل ۶ مورفولوژی رسوب توسط تصویر دستگاه AFM برای نمونه ترسیب شده در پتانسیل -0.16 V و زمان 100 ثانیه نشان داده شده است.



شکل ۶- تصویر AFM از کریستالهای رنیوم روی تک کریستال سیلیسیوم از محلول $0.003M$ پررئات آمونیوم با $E_{ad} = -0.16 V$

۴- نتیجه گیری

مکانیزم رسوب الکتروشیمیایی رنیوم توسط منحنیهای ولتامتری چرخه ای و کرونوآمپرومتری مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای کرونوآمپرومتری با توجه به احیاء هیدروژن بر روی جوانه های رنیوم توسط مدل ارائه شده توسط Palomar-Pardave مورد بررسی قرار گرفتند و برای جوانه زنی و رشد رنیوم بر روی زیر لایه سیلیکونی انتقال از حالت رشد لحظه ای به رشد پیشرونده و افزایش تعداد جوانه ها با کاهش پتانسیل مشاهده شد.

مراجع

- 1- V. Petrovich, M. Haurylau, S. Volchek, 'Rhenium deposition on a silicon surface at the room temperature for application in micro system', Sensors and Actuators, (2002), A 99, 45-48.
2. Eduardo Méndez, María F. Cerdá, Ana M. Castro Luna, Carlos F. Zinola, Carlos Kremer, and María E. Martins, ' Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals: critical review and new experimental evidence', Journal of Colloid and Interface Science 263 ,2003, 119–132
- 3- R. Schrebler, M. Merino, P. Cury, M. Romo, R. Córdova, H. Gómez, E.A. Dalchiele, "Electrodeposition of Cu_Re alloy thin films", Thin Solid Films 388 ,2001, 201-207.
4. G.A. Jones, C.A. Faunce, D. Ravinder, H.J. Blythe, V.M. Fedosyuk, "An investigation of the structural and magnetic properties of electrodeposited Co_xRe_{100-x} films", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 184 (1998) 28-40.
- 5- R. Schrebler, T. P. Cury, C. Sua´reza, E. Mun˜oza, F. Veraa, R. Co´rdovaa, H. Go´meza, J.R. Ramos-Barradob, D. Leinenb, E.A. Dalchielec, 'Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy', Thin Solid Films, 483, 2005 ,50– 59

"همایش ملی مواد نو"

- 6- J. Gomez, J.I. Gardiazabal and R. Cordova, "Electrochemical behaviour of rhenium in aqueous solutions", J. Electroanal. Chem 260 (1989) 113-126.
- 7- M. Palomar-Pardave, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero- Romo, Electrochim. Acta. 50 (2005) 4736.
- 8- G. Gunawardena, G. Hills, T. Montenegro, B. Scharifker, ' Electrochemical nucleation Part I. General considerations', J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 255-239
- 9- Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons Inc. , New York, 1980.
- 10- B. Scharifker, G. Hills, ' Theoretical and experimental studies of multiple nucleation', Electrochim. Acta 28 1983, 879-889
- 11- B.R. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 13.

Rhenium Electrodeposition from Ammonium Perrhenate containing solution on silicon single crystal

H. Ataee Esfahani¹, S. K. Sadrnezhaad²,

Sharif University of Technology, Materials and Energy Research Center

ataee@mehr.sharif.edu, sadrnezhaad@sharif.edu

Abstract

Study was conducted on the morphology of rhenium electrodeposited on silicon single crystal. Silicon and Platinum plates were used as cathode and anode respectively. The pH of solution was adjusted to 2 by using H₂SO₄ and NH₄OH solutions. The conditions of perrhenate electroreduction and electrodeposition onto silicon electrode and the morphology of deposits were studied by cyclic voltammetry, chronoamperometry and AFM images studies. Nucleation and growth of Rhenium on the surface of P-Si (100) substrate were investigated in this research by means of chronoamperometry method and by utilization of atomic force microscopy. The results indicate a smooth transition to progressive nucleation with overpotential.

Keywords: Rhenium, Electrodeposition, Cyclic Voltammetry, Chronoamperometry, Silicon single crystal.

¹ - graduate Student of Material Science and Engineering Department, Sharif University of Technology, Materials and Energy Research Center

² - Professor of Material Science and Engineering Department, Sharif University of Technology, Materials and Energy Research Center