

способность аналогичных покрытий, получаемых из традиционно используемых электролитов (в частности, в 3 раза выше чем из фторид-хлоридного электролита [1]).

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № 4.7104.2017/8.9.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шеханов Р.Ф. и др. // Электронная обработка материалов. 2016. Т.52, Вып.2. С.27-31.

УДК 621.793

А.А. Хмыль, А.Н. Купо

УО «Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники»

УО «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины»

### **ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛНЫ АКТИВИРУЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**

В целях улучшения технологических свойств материалов, используемых при производстве приборов электронной техники, на их поверхности наносятся функциональные покрытия различными методами. Среди них выделяются методы электрохимического осаждения благодаря ряду преимуществ: большая толщина покрытий, лёгкость управления технологическими процессами, низкая стоимость оборудования и другие. [1–3]

В настоящее время широко применяется и продолжает исследоваться метод лазерного активирования электрохимических процессов. Указанный метод позволяет уменьшить высокие внутренние механические напряжения в металлизированных системах, полученных классическими методами, реализовать избирательность при формировании элементов изделий электронной техники.

Варьируя параметры лазерного излучения в одном и том же технологическом процессе, можно получать разнообразные по структуре и морфологии поверхностные слои. Например, изменение длины волны лазерного излучения, воздействующего на электрохимическую систему, обуславливает не только изменение количественных характеристик процесса, но и качественные изменения. Основное назначение лазерного излучения при обработке металлов в соответствии с фототермическим механизмом активации состоит в транспортировке

возможно большего количества лучистой энергии к границе раздела «электролит – электрод». При воздействии лазерного излучения в соответствии с фотохимическим механизмом, напротив, важно, чтобы как можно большая доля лучистой энергии поглощалась в электролите, инициируя реакции диссоциации.

При выполнении условий, соответствующих обоим вариантам течения процесса, важной является информация о сорбционных и спектральных свойствах электролитов. Для экспериментальных исследований механизма активации электрохимических процессов был использован импульсный лазер LS-2137U. [3] Активным элементом указанного лазера является алюмо-иттриевый гранат, активированный неодимом. Особенность данного устройства заключается в том, что при выборе соответствующей схемы генерации можно получить излучение четырёх длин волн: 213; 266; 355 и 532 нм. Энергия в импульсе при генерации на длине волны 532 нм составляла (536–448) мДж, на длине волны 355 нм – (140–222) мДж, на 266 нм – (93–120) мДж и на 213 нм – (18–21) мДж. Длительность импульса варьировалась в пределах 6 – 8 нс, а частота следования импульсов – устанавливалась в интервале 0,1–10 Гц.

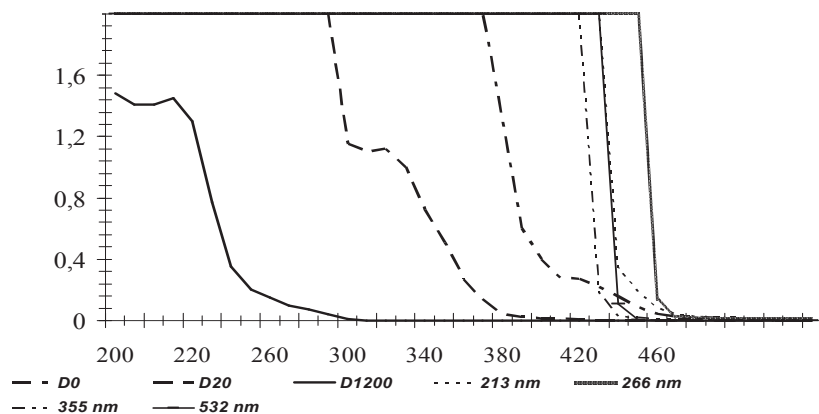
С использованием известных спектров и собственных спектрографических исследований [3] были определены показатели поглощения ряда электролитов (таблица 1). Исследование механизмов активации проводилось на примере цианистого электролита серебрения ( $K[Ag(CN)_2]$  – 40 г/л, KCN – 50 г/л,  $K_2CO_3$  – 40 г/л,  $KNO_3$  – 60 г/л), спектральные свойства которого изучались до и после воздействия лазерного излучения. Спектры поглощения этого электролита при разной концентрации его компонентов были зарегистрированы на спектрофотометре Specord M40. Затем исходный электролит подвергался пятнадцатиминутному воздействию лазерного излучения определенной длины волны, и спектр его поглощения снова регистрировался – непосредственно после облучения.

**Таблица 1. – Значения показателя поглощения  $\epsilon$  ( $см^{-1}$ ) электролитов, соответствующие разным длинам волн излучения при значении интенсивности излучения  $I = 10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup>.**

Тип электролита	Длина волны $\lambda$ , мкм			
	<b>0,266</b>	<b>0,355</b>	<b>0,532</b>	<b>1,060</b>
сернокислый электролит меднения	0,010	0,083	0,017	0,617
сернокислый электролит никелирования	0,753	0,213	0,057	0,587
цианистый электролит серебрения	0,011	0,305	0,093	0,105
сернокислый электролит оловянирования	0,012	0,162	0,041	0,323

На рисунке приведены спектры поглощения исходных электролитов, различающихся концентрацией цианидных комплексов. Из

сравнения данных, приведённых на рисунке, видно, что оптическая плотность  $D$  исследуемого электролита с уменьшением длины волны резко возрастает, при этом в спектре  $D(\lambda)$  наблюдаются полосы поглощения, локализованные вблизи 220; 270; 340; 430 нм. Наблюдаемые полосы поглощения, очевидно, обусловлены электронными переходами в цианистом комплексе, содержащемся в электролите серебрения. На рисунке изображены также спектры поглощения электролитов, зарегистрированные непосредственно после воздействия на них лазерного излучения разной длины волны.



**Рисунок 1 – Спектр поглощения цианистого электролита серебрения после воздействия лазерного излучения с различной длиной волны**

Спектры получены таким образом, что каждый для своей волны  $\lambda$ , соответствует одинаковому количеству попадающих в электрохимическую систему квантов лазерного излучения. Из анализа графиков видно, что за время облучения электролита его спектральные свойства существенно изменяются, а именно: коротковолновая граница поглощения смещается в сторону больших длин волн; при этом оптическая плотность (коэффициент поглощения) электролита при определённой длине волны возрастает. На основании этого факта можно сделать вывод, что в исследуемой среде протекают фотохимические процессы, в результате которых возникают новые центры поглощения.

Наиболее вероятным механизмом, в соответствии с которым изменяются спектральные свойства электролита, является первичная фотодиссоциация цианистых комплексов и последующее формирование соединений KCN, полосы поглощения которых расположены в области  $\lambda > 420$  нм. Качественный и количественный состав новых центров поглощения, образованных под действием лазерного излучения, существенно зависит от длины волны лазерного излучения, в чём и проявляется спектральная селективность протекающих в электролите фотохимических преобразований. При этом максимальное измене-

ние спектральных свойств, и, следовательно, молекулярного состава электролита происходит при воздействии на него излучения длиной волны  $\lambda = 266$  нм. Этим фактом подтверждается предположение о том, что происходящие фотохимические реакции обусловлены в первую очередь присутствием в электролите цианидных комплексов.

Кроме того показано, что лазерное излучение с длиной волны  $\lambda = 532$  нм практически не поглощается электролитом. А именно, интенсивность излучения с этой длиной волны в исходном электролите уменьшается в 10 раз при толщине слоя электролита  $\sim 10$  см. Для других исследуемых длин волн такой параметр существенно меньше, и составляет величины порядка  $2,5 \cdot 10^{-4} - 1,1 \cdot 10^{-6}$  м.

Таким образом, показано, что:

1) Максимальное изменение спектральных свойств электролита наблюдается при использовании длины волны  $\lambda = 266$  нм, что обусловлено активной фотодиссоциацией цианидных комплексов  $K[Ag(CN)_2]$ . Т.е. при такой длине волны активационным фактором является увеличение концентрации ионов в слое электролита.

2) Лазерное излучение  $\lambda = 355$  нм эффективно поглощается в тонком слое электролита, однако менее всего инициирует в нём фотохимические реакции. Это означает, что процесс электрохимического осаждения активируется за счёт разогрева самого электролита, уменьшения кинематической вязкости и частичного снятия диффузионных ограничений.

3) Поскольку лазерное излучение  $\lambda = 532$  нм практически не поглощается электролитом и активирует тепловые процессы непосредственно на границе раздела фаз «электролит – электрод», то активация при указанной длине волны реализуется за счёт термоградиентной конвекции в зоне лазерного излучения и зависит от интенсивности лазерного излучения [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние лазерного излучения на теплообменные процессы при электрохимическом осаждении серебра / А.А. Хмыль, [и др.] // Известия НАН Беларуси. Сер. физико-технич. наук. – 2006. – № 2. – С. 17 – 20.

2. Федосенко, Н.Н. Лазерная электрохимическая модификация поверхности материалов электронной техники / Н.Н. Федосенко, В.Г. Шолох, А.Н. Купо // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2006. – № 6 (39), Ч. 1. – С. 144 – 147.

3. Купо, А.Н. Фотохимический механизм стимуляции процесса электрохимической обработки материалов / А.Н. Купо // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2009. – № 4 (55), Ч. 2 – С. 123 – 131.