

## ЛАЗЕРНОЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ЦИАНИДНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ СЕРЕБРЕНИЯ

Н.Н. Федосенко, В.Г. Шолох, А.Н. Купо

*УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»*

**Введение.** Технологии нанесения модифицированных металлических покрытий, основанные на гальванических процессах, широко используются в различных областях науки и производства. При этом воздействие коротковолнового (видимого и ультрафиолетового диапазона) лазерного излучения в качестве стимулирующего электрохимические процессы фактора практически не исследовалось. Причиной этого является сложный многостадийный механизм лазерной электрохимической модификации поверхности, учет всех особенностей которого, как правило, весьма затруднен.

Свойства осаждаемого на поверхность катода металлического слоя и скорость его осаждения зависят от параметров стимулирующего лазерного излучения, таких как энергия в импульсе, частота следования и длительность импульса, длина волны излучения.

Коротковолновое лазерное излучение, воздействуя на границу раздела катод-электролит, обуславливает протекание в приповерхностной области металла таких физико-химических процессов, как создание точечных дефектов и образование их скоплений [1], которые в процессе электрохимического осаждения становятся центрами кристаллизации. Воздействие лазерного излучения в ходе формирования новой фазы активирует элементарные процессы восстановления и диффузии [2]. Поэтому управление процессами, протекающими на поверхности катода, может осуществляться путем вариации энергетических и пространственно-временных параметров излучения непосредственно на поверхности подложки.

Коротковолновое излучение в определенном диапазоне длин волн эффективно поглощается электролитом, возбуждая при этом электронную подсистему молекул. Это, в свою очередь, стимулирует протекание фотохимических реакций, приводящих к изменению концентрации высокоактивных частиц: электронов, ионов, возбужденных молекул, а значит, к изменению скорости электрохимического осаждения. Интенсивность этого процесса можно оценить по изменению спектральных свойств электролита в области используемых длин волн лазерного излучения.

**Методы исследования.** В работе проведено математическое моделирование распределения концентрации цианидных комплексов серебра в

ферроцианидном электролите серебрения, а также экспериментальное исследование спектральных свойств указанного электролита.

Лазерная установка, используемая в эксперименте, создана на базе Nd:YAG LASER SYSTEM LS-2137U. Технологические параметры: частота следования импульсов лазерного излучения 10 Гц, длительность импульса ~ 6 нс, длины волн генерации – 213 нм, 266 нм, 355 нм, 532 нм. С применением спектрофотометра Specord M40 первоначально были зарегистрированы спектры поглощения исследуемого электролита при различной его концентрации, после чего исходный электролит подвергался воздействию лазерного излучения с определенной длиной волны в течении определенного интервала времени. Непосредственно после облучения регистрировался спектр его поглощения.

**Результаты и обсуждение.** В таблице приведены значения оптической плотности исходного электролита на длинах волн генерации в предположении выполнимости закона Бугера, а также толщина слоя электролита, при прохождении которого интенсивность лазерного излучения на различных длинах генерации уменьшается в 10 раз. Из таблицы следует, что лазерное излучение всех длин волн генерации, за исключением  $\lambda \approx 532$  нм, не может быть использовано для активации процессов, протекающих непосредственно на поверхности раздела фаз, но может существенно влиять на физико-химические свойства электролита.

Таблица

$\lambda$ , нм	213	266	355	532
$D$	1740	156	8	0,1
$l_{10}$ , м	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-1}$

Полученный результат следует учитывать при разработке методики и технологии лазерной электрохимической модификации поверхности с применением упомянутого электролита.

С целью анализа эффективности воздействия лазерного излучения на цианидный электролит и выявления возможных селективных эффектов нами зарегистрированы спектры поглощения искомого электролита, подверженного 15-минутному воздействию лазерного излучения при различных длинах волн генерации. Показано, что за время, требующееся для лазерной электрохимической модификации, спектральные свойства электролита существенно изменяются, а именно: коротковолновая граница поглощения смещается в сторону больших длин волн, при этом оптическая плотность (коэффициент поглощения) на фиксированной длине волны возрастает. Полученный результат свидетельствует о том, что в иссле-

дуемой среде с достаточно высоким квантовым выходом протекают фотохимические процессы, приводящие к возникновению новых поглощающих частиц.

Кроме того, максимальное изменение спектральных свойств, и, следовательно, качественного и количественного молекулярного состава электролита происходит при воздействии на него излучения с длиной волны  $\lambda = 266$  нм.

Экспериментальные результаты, полученные для цианидного электролита, были проанализированы с точки зрения фотохимического механизма лазерного воздействия. Математическая модель ослабления лазерного излучения электролитом при наличии фотохимической реакции получена в виде решения системы уравнений (1) – (3):

$$\frac{dI_1}{dx} = -\sigma C(x)I_1(x); \quad (1)$$

$$\frac{dI_2}{dx} = -\sigma C(x)I_2(x); \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dx} = -\sigma\eta C(x)I(x), \quad (3)$$

где  $\sigma$  – эффективное сечение поглощения,  $\eta$  – квантовый выход фотодиссоциации,  $C$  – концентрация комплексов металлов. Энергия излучения, распространяющегося в слое электролита, при любом значении координаты  $x$  определяется суммарной интенсивностью  $I(x) = I_1(x) + I_2(h-x)$ , где  $h$  – толщина слоя электролита, индексы 1 и 2 соответствуют интенсивностям падающего и отраженного излучения.

Уравнения (1) – (2) представляют собой закон Бугера – Бера в дифференциальной форме для падающего и отраженного лазерного излучения, а уравнение (3) характеризует изменение концентрации в слое электролита с учетом эффективности поглощения, определяемой квантовым выходом  $\eta$ .

В результате математического моделирования на основе решения системы (1) – (3) [3] для концентрации цианидных комплексов на различной глубине в электролите получено выражение в виде

$$C(x) = \frac{A}{AA_1 \exp(\eta\sigma Ax) - \frac{1}{\eta}}, \quad (4)$$

где  $A, A_1$  – константы интегрирования, определяемые из начальных условий.

Анализ (4) показывает, что наиболее существенное увеличение относительной концентрации фотодиссоциированных комплексов обусловливается увеличением плотности мощности лазерного излучения. Кроме того, рост относительной концентрации достигается при увеличении эффективного сечения поглощения  $\sigma$  и квантового выхода  $\eta$ .

**Выводы.** Результаты экспериментальных исследований и математического моделирования показывают:

- количественный и качественный состав образовавшихся центров поглощения существенно зависит от длины волны лазерного излучения, в чем и проявляется спектральная селективность протекающих в электролите фотохимических преобразований;

- с ростом плотности мощности лазерного излучения достигаются более высокие градиенты концентрации активных частиц, обеспечивающие увеличение скорости осаждения.

#### Литература

1. Емельянов, В.И. Письма в ЖГФ / В.И. Емельянов, К.М. Каримов, 2005. – Т. 31. – Вып. 6. – С. 84 – 88.
2. Соросовский, М.Е. Образовательный журнал. Физика / М.Е. Соросовский, 1996. – № 2. – С. 115 – 120.
3. Анализ фотодиссоциации металлических комплексов при лазерной стимуляции гальванических процессов: материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. АВИА-2006 / А.В. Рогачев [и др.]. – Киев : НАУ, 2006. – Т. 2. – С. 41 – 44.

УДК 541.138.3

## СКОРОСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КРЕМНЕФТОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

О.В. Рева

*Командно-инженерный институт МЧС РБ;*

**Т.Н. Воробьева, П.В. Дудин, Б.В. Кузнецов**

*Белорусский государственный университет, Минск*

**Введение.** Электрохимическое осаждение толстых беспористых медных покрытий используется для получения электроконтактов, соединительных токопроводящих элементов печатных плат, светодиодов и сверхбольших интегральных схем, для восстановления изношенных деталей