

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

машин, создания уплотняющих слоев в резьбовых соединениях трубопроводов высокого давления, в гальванопластике [1, 2]. Одной из серьезных технологических проблем нанесения таких покрытий является то, что при высоких скоростях осаждения меди, осуществляемого, как правило, из сернокислых электролитов, формируются грубые и рыхлые крупнокристаллические осадки с недостаточной защитной способностью, пластичностью и электропроводностью. Скорость получения плотных мелкозернистых пленок из сульфатных, пирофосфатных, этилен-диаминовых электролитов неудовлетворительно низка (~10 – 20 мкм/ч). Скоростные борфторидные растворы не нашли широкого применения из-за высокой стоимости компонентов растворов и необходимости разогрева до 50 – 60 °С. Кремнефтористые электролиты меднения перспективны [2], однако они плохо изучены и мало используются, в том числе из-за возможности выделения фтороводорода при протекании гидролиза гексафторосиликатионов. Кремнефтористые и сернокислые электролиты стали непригодны для непосредственного (без подслоя) меднения вследствие протекания процессов коррозии стальной основы и контактного вытеснения меди и, как следствие, отсутствия прочного сцепления покрытий с основой.

Цель данной работы заключалась в разработке раствора для высокоскоростного низкотемпературного электроосаждения медных покрытий с плотной мелкозернистой структурой и высокими эксплуатационными свойствами, в изучении закономерностей электроосаждения и микроструктуры покрытий.

**Методика эксперимента.** Покрытия осаждали из кислого кремнефтористого электролита на основе гексафторосиликата меди и подавляющей его гидролиз кремне-фтористоводородной кислоты при температуре 17 – 20 °С. Состав раствора был модифицирован введением моноэтаноламина (МЭА), желатина или тиомочевины (ТМ) с небольшим количеством хлорида калия. Вольтамперометрические (ВАМ) исследования проводили на потенциостате ПИ 50-1. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на приборе ДРОН-3.0 при катодном излучении  $\text{Co K}_\alpha$ . Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по пику  $\text{K}_{\alpha 1}$  рефлекса 220 (профиль описывали функцией Коши) по его полуширине на полувысоте. Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора LEO-1420. Адгезию покрытий толщиной 30 мкм оценивали методом термоудара (300 – 15 °С, охлаждение водой) и нанесением сетки царяпин с шагом 1 мм.

**Результаты и их обсуждение.** Нами установлено, что для кислого кремнефтористого электролита предельно допустимая плотность тока достигает  $50 \text{ А/дм}^2$ , оптимально  $15 - 20 \text{ А/дм}^2$ , выход по току приближается к  $100 \%$ , скорость осаждения меди составляет  $200 - 400 \text{ мкм/ч}$  в зависимости от плотности тока и наличия добавок.

Данные ВАМ исследования свидетельствуют, что восстановление меди из кремнефтористого электролита начинается при более положительных потенциалах, чем из стандартного сернокислого раствора (рис. 1), и протекает со значительно более высокими токами. В широком диапазоне потенциалов от  $-1500$  до  $-900$  мВ не обнаружено диффузионных затруднений разряда  $\text{Cu}^{2+}$  и выделения водорода или образования соединений  $\text{Cu(I)}$ . Сходные результаты получены при исследовании поляризации как медного, так и стального электродов. Эти данные объясняют возможные причины отсутствия контактного осаждения меди и высокой скорости роста покрытий из кремнефтористого электролита.

Введение в кремнефтористые электролиты ингибиторов контактного обмена – тиомочевины или моноэтаноламина совместно с хлоридом калия в количестве ( $\text{г/дм}^3$ ):  $0,08$ ;  $0,01 - 0,08$ ;  $0,5$  соответственно, не вызывает поляризации разряда ионов меди (см. рис. 1, б, кр. 1).

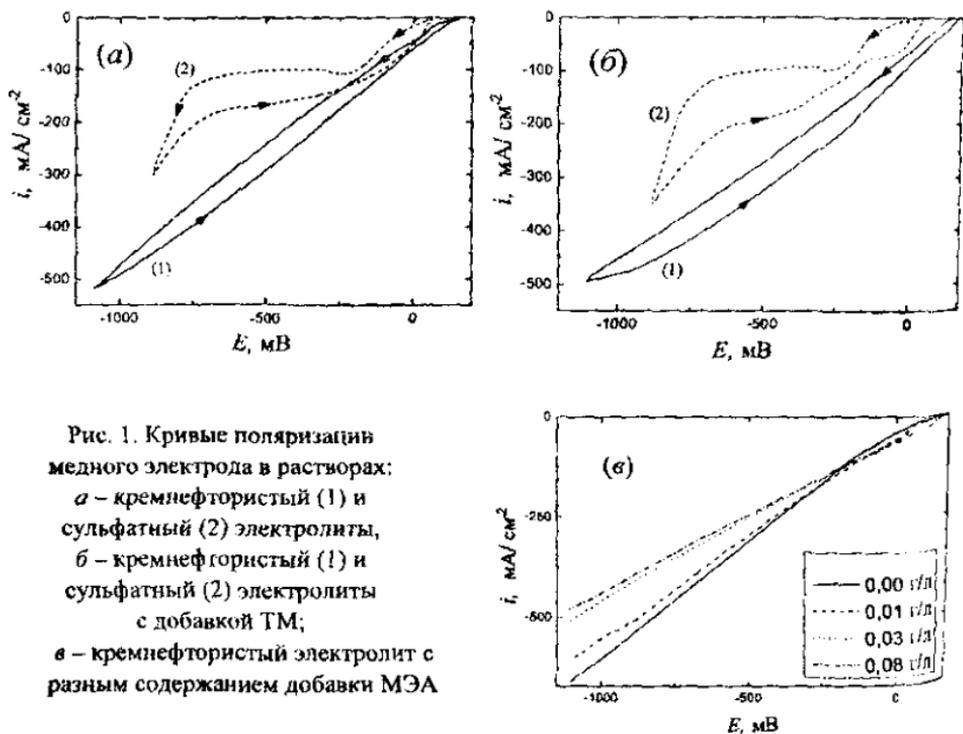


Рис. 1. Кривые поляризации медного электрода в растворах: а – кремнефтористый (1) и сульфатный (2) электролиты, б – кремнефтористый (1) и сульфатный (2) электролиты с добавкой ТМ; в – кремнефтористый электролит с разным содержанием добавки МЭА

В сернокислом электролите ТМ обуславливает разряд ионов меди с небольшим перенапряжением, одновременно способствуя выделению водорода при потенциалах ниже  $-620$  мВ (см. рис. 1, б, кр. 2). Введение в кремнефтористый электролит МЭА вызывает лишь очень небольшое уменьшение токов восстановления меди (см. рис 1, в).

Данные РСА свидетельствуют, что с увеличением плотности тока от 5 до  $30$  А/дм<sup>2</sup> размеры ОКР уменьшаются от 85 до 65 нм. Введение в раствор ТМ и МЭА приводит к уменьшению размеров ОКР до  $70 - 30$  нм.

Методом СЭМ установлено, что покрытия, полученные при плотности тока до  $5$  А/дм<sup>2</sup> (рис. 2, а, з, ж) образованы крупными кристаллитами с размерами  $5 - 15$  мкм в случае исходного раствора и  $0,5 - 2$  мкм – для модифицированных электролитов.

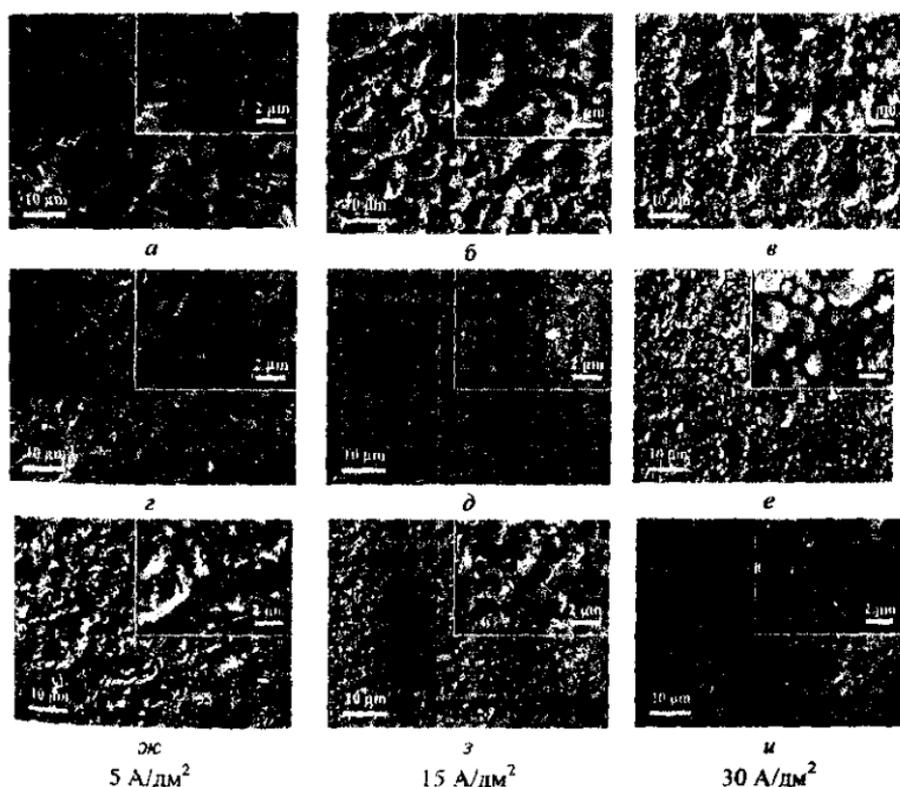


Рис. 2. Морфология поверхностей осадков толщиной  $30$  мкм, полученных из кремнефтористого электролита при различных плотностях тока: а – в – в отсутствие добавок; з – е – при введении ТМ, ж – и – в присутствии МЭА

С ростом плотности тока до  $15 \text{ А/дм}^2$  размеры кристаллитов уменьшаются до  $2 - 5 \text{ мкм}$  для исходного и  $0,2 - 0,5 \text{ мкм}$  для модифицированных растворов соответственно (см. рис. 2, б, д, з). При плотности тока  $\sim 30 \text{ А/дм}^2$  покрытия имеют мелкозернистую структуру (см. рис. 2, в) и состоят из плотно упакованных кристаллитов с размерами  $0,2 - 1,0 \text{ мкм}$ . Из электролитов, модифицированных ТМ и МЭА, формируются очень плотно упакованные равномерные покрытия, в которых границы кристаллитов трудно-различимы (см. рис. 2, е, и).

Полученные из модифицированных растворов покрытия характеризуются повышенной адгезией к стальной основе без подслоя, выдерживают испытания термоударом и методом нанесения сетки цапапин.

**Заключение.** Предложен устойчивый к гидролизу кремнефтористый электролит высокоскоростного ( $200 - 400 \text{ мкм/час}$ ) электроосаждения медных покрытий с плотной мелкозернистой структурой (размеры ОКР  $30 - 85 \text{ нм}$ , а кристаллитов  $- 0,2 - 5 \text{ мкм}$ ) с близким к  $100\%$  выходу по току. Показана возможность бесподслоного осаждения этих покрытий на сталь. С помощью вольтамперометрического исследования выявлены причины высокой скорости осаждения меди и отсутствия побочных процессов пассивации электродов и выделения водорода.

#### Литература

1. Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий : справочник / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1985.
2. Electrochem. Solid-State Letters / S. Balakumar [et al.]. – 2004. – Vol. 7. – P. 4 - 7.

УДК 631.3.02.004.67

## СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ ПРИ СОВМЕЩЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ И ЛАЗЕРНЫМ МЕТОДАМИ

В.И. Иванов, Ф.Х. Бурумкулов, Р.Н. Задорожний

*ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский технологический институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка»*

**Введение.** В последние годы одной из актуальнейших является проблема поверхностного упрочнения инструментов для механической обработки материалов резанием и давлением, деталей машин широкого назначения путем применения износостойких покрытий. Она решается с помощью многих известных способов поверхностной обработки: диффузион-