

В.В. Дудкіна, В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко

Вплив лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю

*Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту
ім. ак. В. Лазаряна, Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. ак. В. Лазаряна, 2, e-mail: dudkina2@ukr.net*

Встановлено вплив лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю. Визначений вклад пондеромоторної дії лазерного випромінювання в інтенсифікацію процесу електроосадження плівок нікелю.

Ключові слова: лазерне випромінювання, лазерно-стимульоване електроосадження, тепловий ефект, пондеромоторна дія лазерного випромінювання.

Стаття постуила до редакції 17.11.2009; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Локальні нікелеві покриття використовують для надання твердості, зносостійкості і електричної провідності, під пайку низько- та високотемпературними припоями і аргонодугове зварювання; як підшар, який попереджує дифузію металів основи у фінішне покриття, для захисту від корозії [1].

Дослідження структури металів і сплавів, отриманих при лазерно-стимульованому електроосадженні, показало, що на формування структури суттєвий вплив здійснюють умови електролітичного осадження. Так застосування лазерного випромінювання у процесі електроосадження дозволило отримати більш рівноважну структуру: збільшити розмір блоків мозаїки, зменшити густину дислокацій [2 - 5], а також збільшити швидкість росту поверхневих зародків [6].

Метою даної роботи є встановлення факторів впливу лазерного випромінювання на процес електроосадження плівок нікелю.

I. Матеріали та методика

Експериментальну перевірку отриманих результатів проводили для процесу електроосадження плівок нікелю. Плівки осаджували із стандартного сірчанокислого електроліту нікелювання на постійному струмі при сумісному зовнішньому впливі випромінювання неперервного газорозрядного СО-лазера ($\lambda = 10,6$ мкм),

потужністю 25 Вт. В'язкість водного розчину електроліту визначали за допомогою віскозиметру капілярного скляного типу ВПЖ-2 з діаметром внутрішнього капіляру 0,73 мм.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 приведені вольт-амперні залежності, з яких видно, що із збільшенням напруження між катодом та анодом крива $I(U)$ електроосадження плівок нікелю при вимкненому джерелі лазерного випромінювання (крива 4) розташована нижче кривої $I(U)$ лазерно-стимульованого режиму електроосадження (крива 1).

Ефективність впливу лазерного випромінювання оцінювалася за допомогою коефіцієнту лазерного прискорення, який є мірою селективності процесу: $K_y = j / j_0$, де j_0 – густина постійного струму, j – густина струму лазерно-стимульованого режиму електроосадження. З рис. 2 видно, що криві $K_y(U)$ мають яскраво виражений максимум. Максимальне прискорення процесу електроосадження нікелю $K_y = 166$ спостерігається при напруженні на катоді $U = 76,13$ мВ, що відповідає густині струму $j = 77,16$ А/м² (крива 1а).

З рис. 1 видно, при будь-якому вільно вибраному напруженні величина катодного струму при лазерному опроміненні перевищує таку без опромінення. Так, наприклад, при $U = 100$ мВ величина катодного струму електроосадження нікелю на постійному струмі складає 0,9 мА, а при опроміненні джерелом лазерного випромінювання

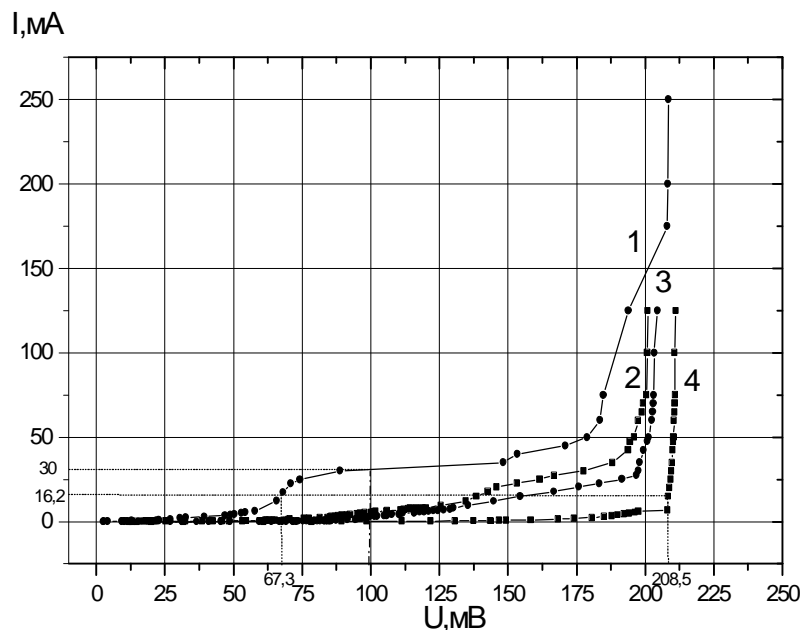


Рис. 1. Вольт-амперні залежності, отримані у сірчанокиислому електроліті нікелювання: (1)- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження ($\lambda = 10,6$ мкм, $W = 318,5$ кВт/м²); (2) – на постійному.

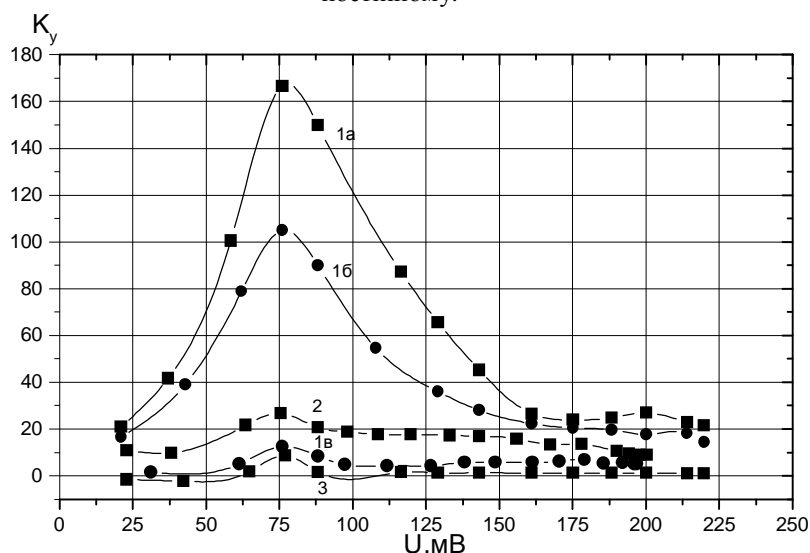


Рис. 2. Залежність коефіцієнту прискорення електроосадження плівок нікелю, розрахована за формулою $K_y = j/j_0$, від напруги, що подається на катод, де j – густина струму електроосадження: (1) – при лазерно-стимульованому режимі електроосадження ($\lambda = 10,6$ мкм, $W = 318,5$ кВт/м²): а) $S = 3,24 \cdot 10^{-4}$ м², б) локальний катод, $S = 0,785 \cdot 10^{-4}$ м² (рис. 5а), в) локальний катод, $S = 2,455 \cdot 10^{-4}$ м² (рис. 5б); (2)- на постійному струмі при $T = 351$ К ($S = 3,24 \cdot 10^{-4}$ м²); (3)- на постійному струмі при $T = 328$ К ($S = 3,24 \cdot 10^{-4}$ м²), де S – доступна для осадження площа катоду.

($W = 318,5$ кВт/м²; $\lambda = 10,6$ мкм) величина катодного струму збільшується до 30 мА. Таким чином, лазерне опромінення сприяє інтенсифікації процесу електроосадження металевих покриттів.

Помітне візуальне електроосадження плівок нікелю починається при напруженні $U > 113$ мВ при вимкненому джерелі лазерного випромінювання і при $U > 30$ мВ при лазерному опроміненні, що говорить про зменшення напруження електроосадження металевих покриттів. Так з рис. 1 видно, що при будь-якому вільно вибраному значенні струму, електроосадження нікелю на постійному струмі

відбувається при напруженні більшому, ніж при лазерно-стимульованому режимі електроосадження. При електроосадженні нікелю на постійному струмі величина катодного струму дорівнює 16,2 мА, що відповідає густині струму 50 А/м², при $U = 208,5$ мВ, тоді як теж саме значення струму електроосадження при лазерному опроміненні досягається при $U = 67,3$ мВ. Таким чином, при лазерному опроміненні відбувається зменшення напруження електроосадження нікелю.

Одним із факторів, що обумовлює прискорення процесу електроосадження плівок нікелю при

опроміненні джерелом лазерного випромінення є температурний фактор.

Запропонована Френкелем формула [7] показує зв'язок динамічної в'язкості розчину (η) з температурою (T):

$$\eta = \text{const} \cdot e^{-\frac{\omega}{kT}}, \quad (1)$$

де ω - енергія, яку необхідно надати молекулі рідини, щоб вона могла перескочити з одного положення рівноваги у сусіднє ($\omega = 2 \div 3 \cdot 10^{-20}$ Дж).

Відомо, що густина катодного струму при направленому русі вільних іонів у розчині електроліту залежить від рухливості іонів [7]:

$$j = gE = nze(k_+ + k_-)E, \quad (2)$$

де γ - електропровідність розчину електроліту, n - концентрація іонів, z - валентність іонів, e - заряд електрона, k_+ - рухливість катіонів, k_- - рухливість аніонів, E - напруженість електричного поля.

Так як рухливість катіонів залежить від в'язкості розчину:

$$k_+ = \frac{z_+ e}{6\pi\eta r_+}, \quad (3)$$

то збільшення температури водного розчину електроліту у прикатодній області (ЗТВ) призводить до підвищення рухливості носіїв заряду (іонів металу), а, відповідно, і до збільшення катодного струму.

Теоретично встановлена температурна залежність густини струму електроосадження вказує на можливість інтенсифікації процесу електроосадження металевих покриттів при лазерному опроміненні.

Результати дослідження кінематичної в'язкості від температури водного розчину електроліту представлена на рис. 3, з якого слідує, що зі збільшенням температури кінематична в'язкість водного розчину електроліту зменшується по експоненційній залежності. Кінематична в'язкість

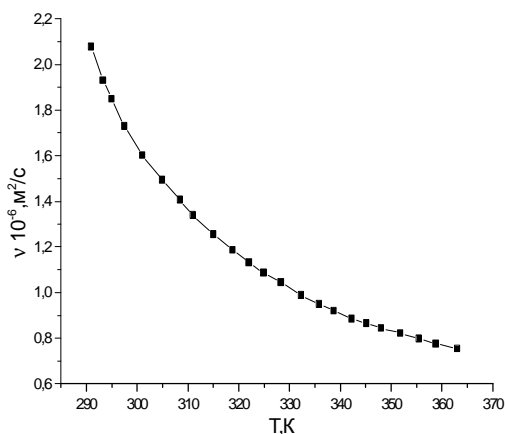


Рис. 3. Залежність кінематичної в'язкості від температури водного розчину електроліту нікелювання.

речовини (розчину електроліту) зв'язана із динамічною в'язкістю формулою:

$$h = n \cdot r \quad (4)$$

де h - динамічна в'язкість речовини ($\text{Па} \cdot \text{с}$), r - густина речовини ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Згідно з формулами (1) - (4) і результатами дослідження кінематичної в'язкості від температури (рис. 3), зі збільшенням температури водного розчину електроліту густина катодного струму, а, відповідно, і швидкість електроосадження металевих покриттів збільшується. Встановлено, що при лазерно-стимульованому режимі електроосадження швидкість росту кристалів зростає від 10^{-3} мкм/с до $4 \cdot 10^{-3}$ мкм/с.

Більшість дослідників підтримують судження про те, що фототермічний ефект є домінуючим [8 - 11]. Для того, щоб встановити чи є температурний фактор основним, таким, що обумовлює прискорення процесу електроосадження плівок нікелю при опроміненні джерелом лазерного випромінення, були отримані вольт-амперні залежності у сірчанокиислому електроліті нікелювання без лазерного опромінення (рис. 1, криві 2 і 3). При цьому температури водного розчину електроліту підтримувалися рівними $T_1 = 328$ К, $T_2 = 351$ К, де T_1 - температура водного розчину електроліту, що відповідає температурі неопромінюваної області розчину, T_2 - температура водного розчину електроліту, що відповідає температурі опромінюваної прикатодної області.

Згідно результатам приведеним на рис. 1 (криві 2 і 3), підвищення температури розчину не призводить до суттєвого збільшення катодного струму у порівнянні із лазерно-стимульованим режимом (крива 1). Таким чином, лазерне прискорення процесу електроосадження обумовлене не тільки тепловим ефектом.

З метою визначення вкладу температурного фактору у прискорення процесу електроосадження плівок нікелю були отримані вольт-амперні залежності (рис. 4, криві 1б і 3б). При цьому використовувалися катоди з обмеженою областю доступною для електроосадження (рис. 5).

Хоча при використанні локального катоду (рис. 5а) величина виміряного струму лазерно-стимульованого електроосадження менша, що обумовлено зменшенням катодної поверхні доступної для електроосадження, але дані рис. 2 говорять про значне прискорення катодної реакції лазером (крива 1б, $K_y = 105$).

Виходячи з даних вольт-амперних характеристик (рис. 4, крива 1а, 1в і 2), вклад теплового ефекту у прискорення процесу електроосадження плівок нікелю складає 1-3% від коефіцієнту прискорення процесу електроосадження плівок обумовлене зовнішньою стимуляцією лазерним випроміненням.

При поглинанні іоном фотону, іону з гідратною оболонкою передається як енергія, так і імпульс фотона. При цьому іон отримує прирощення швидкості у напрямку падаючого випромінення. Тиск випромінення, що пов'язане з передачею імпульсу електромагнітного поля речовині

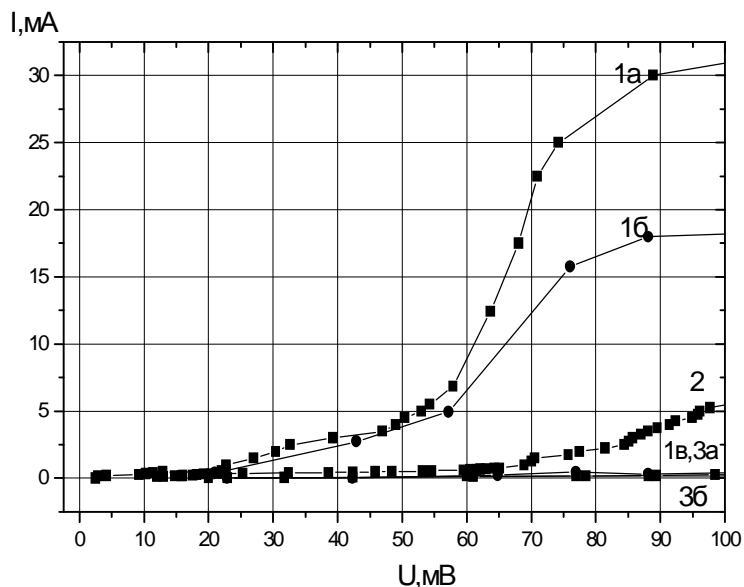


Рис. 4. Вольт-амперні залежності, отримані у сірчанокиислому електроліті нікелювання: (1)- при лазерно-стимульованому режимі електроосадження ($\lambda = 10,6$ мкм, $W = 318,5$ кВт/м²): а) $S = 3,24 \cdot 10^{-4}$ м², б) локальний катод, $S = 0,785 \cdot 10^{-4}$ м² (рис. 5а), в) локальний катод, $S = 2,455 \cdot 10^{-4}$ м² (рис. 5б); (2)- на постійному струмі при $T = 351$ К ($S = 3,24 \cdot 10^{-4}$ м²); (3)- на постійному струмі: а) $S = 3,24 \cdot 10^{-4}$ м², б) $T = 328$ К, де S – доступна для осадження площа катода.



Рис. 5. Схематичне зображення локального катоду (темна – область катоду покрита хімічно стійким лаком, світла – область катоду доступна для осадження): а) $S = 0,785 \cdot 10^{-4}$ м²; б) $S = 2,455 \cdot 10^{-4}$ м², де S - доступна для осадження площа катода.

називається пондероматорною дією випромінювання [12, 13]. Унаслідок створюваного випромінювання тиску, збільшується концентрація іонів у прикатодній області, що призводить до значного зменшення перенапруження кристалізації у порівнянні з режимом електроосадження на постійному струмі без лазерного стимулювання, навіть при підвищених температурах (див. рис. 1 і 4). Таким чином, зменшення перенапруження кристалізації при лазерному стимулюванні є причиною зменшення швидкості утворення поверхневих зародків і формування більш рівноважної структури: збільшення розмірів блоків мозаїки, зменшення густини дислокацій.

Висновки

1. Збільшення швидкості електроосадження плівок нікелю під дією лазерного випромінювання обумовлене: а) тепловим ефектом; б) пондероматорною дією лазерного випромінювання, яка є основним фактором, що впливає на прискорення процесу електроосадження плівок нікелю при лазерному опроміненні.

2. Визначений вклад пондероматорної дії лазерного випромінювання в інтенсифікацію процесу електроосадження плівок нікелю, який складає 80-90% від коефіцієнту прискорення процесу електроосадження плівок обумовлене зовнішньою стимуляцією лазерним випромінюванням.

- [1] И.Д. Груев, И.И. Матвеев, Н.Г. Сергеева *Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры* // Радио и связь. М. 303 с. (1988).
- [2] Спосіб локального лазерно-стимульованого електролітичного осадження плівок цинку Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Дудкіна В.В. *Патент України на корисну модель № 18614, C25D 5/00. Бюл.№11 від.15.11.2006.*
- [3] Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина *Лазерно-стимулированное электроосаждение никелевых пленок* // *Металлофизика и новейшие технологии*, **29** (3), сс. 317-323 (2007).

- [4] Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский, В.В. Дудкина Структура никелевых пленок, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении // *Металлофизика и новейшие технологии*, **29**(8), сс. 1113-1118 (2007).
- [5] В.В. Дудкина, В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко Скорости образования и роста поверхностных зародышей при лазерно-стимулированной электрокристаллизации цинковых покрытий // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія Фізика. Радіоелектроніка*, **14**(12/1), сс. 107-111 (2007).
- [6] В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко, В.В. Дудкина Лазерно-стимулированное электроосаждение цинковых покрытий // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*, (2), сс. 30-33 (2008).
- [7] К. Феттер Электрохимическая кинетика. Химия. М. 856 с. (1967).
- [8] Ю.В. Серянов, Л.В. Аравина Кинетика лазерного электроосаждения сплава олово-висмут на медные катоды прямоугольной, цилиндрической и шаровой формы // *Защита металлов*, **28** (3), сс. 462-466 (1992).
- [9] Ю.В. Серянов, М.В. Нестеренко. Лазерно-стимулированное электроосаждение никеля на медь из сульфатного электролита // *Защита металлов*, (3), сс. 853-855 (1991).
- [10] R.J. Gutfeld, M.H. Gelchinski, L.T. Romankiw and D.R. Vigliotti. Laser-enhanced jet plating: A method of high-speed maskless patterning // *Appl.Phys.Lett.*, **43**(9), pp. 876-878 (1983).
- [11] M.C. Hsiao and C.C. Wan The Investigation of Laser-Enhanced Copper Plating on a Good Heat Conducting Copper Foil // *J.Electrochem. Soc.*, **138** (8), pp.2273-2278 (1991).
- [12] А. Эшкин. Давление лазерного излучения // *Успехи физических наук*, **110**(1), сс. 101-116 (1973).
- [13] А.П. Казанцев. Резонансное световое давление // *Успехи физических наук*, **124** (1), сс. 113-145 (1978).

V.V Dudkina, V.O. Zabrudovskyi, E.P Shtapenko

Influence of Laser Radiation on the Process Electrodeposition of Nickel Films

*Dnepropetrovsk National University of Railway Transport
Ukraine, 49010, Dnipropetrovsk, Str, 2, Ac. V. Lazaryan, e-mail: dudkina2@ukr.net*

Laser radiation influence on nickel film electroplating is determined. The contribution of ponderomotive force of laser radiation to nickel electroplating enhancement is established.