

УДК 621.357.7:621.381

Фотохимический механизм стимуляции процесса электрохимического осаждения металлов

А. Н. Купо

Действие лазерного излучения на поглощающие конденсированные среды приводит к протеканию ряда различных процессов, при этом многие известные физические эффекты обнаруживают качественно новые проявления. Одним из перспективных направлений исследований является использование лазерного излучения для осаждения металлических пленок из газовой или жидкой фазы на металлические или металлизированные подложки. Под действием лазерного излучения происходит разложение металлосодержащих соединений, и освобождающиеся атомы металла формируют пленку [1-7].

Метод лазерной стимуляции процесса электролиза обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами осаждения. Во-первых, скорость осаждения при лазерном воздействии значительно выше скорости традиционных методов осаждения. Во-вторых, применение лазерного излучения обуславливает селективность воздействия. Кроме того, возможность варьирования параметров лазерного излучения в широких пределах позволяет получать разнообразные по морфологии и стехиометрическому составу поверхностные микроструктуры.

Изменение длины волны лазерного излучения, воздействующего на электрохимическую систему, приводит не только к изменению количественных характеристик электрохимического процесса, но и к его качественным изменениям. Так, воздействие лазерного излучения инфракрасного диапазона обуславливает термический механизм стимуляции процесса, в то время как излучение видимого и ультрафиолетового диапазонов инициирует фотохимические процессы.

Следует, однако, отметить что большинство работ, посвящённых данной теме, содержат результаты исследований термического механизма стимуляции, в то время как фотохимический механизм исследован недостаточно полно.

В данной работе проанализированы физико-химические процессы, происходящие при лазерноиндуцированных фотохимических реакциях электроосаждения металла на металлические или металлизированные катоды.

С точки зрения термодинамики электролитическую ячейку можно представить как совокупность трёх разнородных подсистем: жидкофазная гомогенная система электролита, гетерогенная приповерхностная электродная подсистема и модифицируемая поверхность металла.

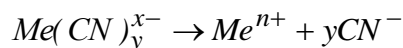
В подсистеме электролита при наложении электрического смещения происходит направленная диффузия ионов. Концентрация и скорость диффузии ионов определяет, в частности, скорость осаждения металла на катоде. При поглощении коротковолнового наносекундного импульса лазерного излучения в такой системе может происходить электронное возбуждение, фотоионизация и фотодиссоциация молекул и ионов электролита. В результате возникает термодинамически неравновесная концентрация высокоактивных частиц – электронов, ионов, возбужденных молекул, что создает в реагирующей системе специфические условия, вызывающие в свою очередь появление новых по сравнению с тепловыми типов процессов.

Наиболее характерными примерами электролитов, в которых восстанавливаемая форма представляет собой комплексные ионы, являются растворы цианистых солей меди, серебра, золота, цинка, кадмия и некоторых других металлов. Лазерное фотохимическое воздействие на такую систему осуществляет разрыв координационной связи между ионами ме-

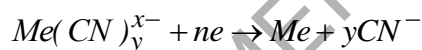
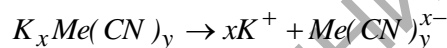
талла и одним из лигандов, что является следствием возбуждения комплекса и образования радикальной пары с малым временем жизни, скорость распада которой контролируется диффузионными процессами. Образовавшийся радикал может вновь окислить восстановленную форму металла – комплексообразователя или выйти в раствор. При этом может иметь место как реакция замещения другими лигандами, так и распад восстановительной формы комплекса. При анализе механизма такого рода процессов наиболее эффективными экспериментальными методами исследования являются спектрально-люминесцентные методы (см., например, [1, 7, 8]) а также методы математического моделирования [8-10].

Мелкозернистую структуру осадков, получаемых из растворов комплексных солей, обычно связывают с катодной поляризацией. Высокая катодная поляризация в цианистых электролитах обусловлена, по-видимому, теми затруднениями, которые определяются природой и механизмом разряда комплексных ионов, а также характером изменения энергетического состояния поверхности катода при электролизе [11-13].

Так как диссоциация комплексных цианистых анионов



для многих металлов незначительна и выражается константой нестойкости от 10^{-10} до 10^{-30} , то концентрация простых катионов в растворе невысока. Поэтому большинство исследователей [13-14] придерживается точки зрения, согласно которой выделение металлов из растворов цианистых и некоторых других комплексных солей происходит непосредственно в результате разряда адсорбированных на катоде комплексных анионов:



В зависимости от концентрации свободного комплексообразующего лиганда и значения pH разряжающимися частицами могут быть ионы с большим или меньшим координационным числом.

Лазерное излучение с длиной волны ~ 300 нм в рассматриваемой гальванической системе способно инициировать процесс диссоциации цианидных комплексов, в результате чего создаётся градиент концентрации восстановленных комплексов и тем самым обеспечивается увеличение скорости электрохимического осаждения [15, 16].

Практический интерес представляет исследование влияния различных параметров фотоэлектрохимического процесса на эффективность фотодиссоциации комплексных ионов. Для решения данной задачи составим систему дифференциальных уравнений для стационарного случая. Уменьшение интенсивности лазерного излучения $I_1(x)$, проходящего через электролит, описывается законом Бугера-Бера в дифференциальной форме:

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

где σ – эффективное сечение поглощения, C – концентрация комплексов металлов.

Осаждающийся металл на поверхности катода формирует металлическое покрытие с коэффициентом отражения R . Прошедший сквозь слой электролита толщиной h и отраженный от поверхности катода пучок излучения $I_2(x)$ вновь проходит через слой электролита, испытывая ослабление в соответствии с законом

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

Энергия излучения, распределённая в слое электролита, при любом значении координаты x определяется суммарной интенсивностью $I(x) = I_1(x) + I_2(h-x)$.

Поглощенное лазерное излучение инициирует реакцию фотодиссоциации комплексов с эффективностью, характеризующейся квантовым выходом η . В результате этого процесса концентрация комплексов изменяется, и для стационарного процесса можно записать:

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

Дополнив систему уравнений (1)-(3) граничными условиями

$$I_1(0) = I_0, I_2(h) = I_1(h) \cdot R, C(0) = C_0,$$

можно получить решение в виде:

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

$$I(x) = \frac{A^2 A_1 \exp(\eta\sigma Ax)}{AA_1 \exp(\eta\sigma Ax) - \frac{1}{\eta}}, \quad (5)$$

где A и A_1 – константы интегрирования.

Постоянная A является решением трансцендентного уравнения

$$A^2 + \left(\frac{1}{\eta}C_0 - k_0\right)A - \frac{1}{\eta}k_0C_0 = -\frac{1}{\eta}k_0C_0 \exp\left[-\frac{1}{\eta}Ah\right], \quad (6)$$

где $k_0 = (1+R)I_1(h)$.

Постоянная A_1 определяется на основе граничных условий из соотношения

$$C_0 = \frac{A}{AA_1 - \frac{1}{\eta}}. \quad (7)$$

Решения (4) и (5) дают возможность провести математическое моделирование распределения концентрации цианидных комплексов в зависимости от параметров эксперимента.

Проанализируем, как при изменении длины волны используемого излучения и соответствующем изменении сечения поглощения изменяется относительная концентрация и интенсивность проходящего через электролит излучения.

На рисунках 1 и 2 представлены зависимости $\xi(x)$ и $I(x)$, где $\xi(x) = \frac{C_0(x)}{C_0}$ – относительная концентрация.

Графики построены для трех значений длин волн: $\lambda_1 = 400$ нм, $\lambda_2 = 350$ нм, $\lambda_3 = 300$ нм, которым соответствуют следующие значения сечения поглощения: $\sigma_1 = 0,01$ м²/моль, $\sigma_2 = 0,1$ м²/моль, $\sigma_3 = 1$ м²/моль. При этом интенсивность падающего лазерного излучения составляет $I_0 = 10^8$ Вт/м², а квантовый выход фотодиссоциации комплексов $\eta = 10^{-8}$ моль/Дж.

Наибольший интерес представляет отрезок $0 \leq x \leq 0,02$ м, так как слой электролита, в большинстве случаев, не превышает данного значения.

По приведенным на рисунке 1 графикам видно, что по мере уменьшения длины волны и соответствующего увеличения сечения поглощения зависимость относительной концентрации от координаты x приобретает ярко выраженный нелинейный характер.

Наибольшее изменение интенсивности наблюдается на кривой $I_3(x)$, которая соответствует $\lambda_3 = 300$ нм и $\sigma_3 = 1$ м²/моль (рисунок 2).

Из рисунков 1 и 2 видно, что с увеличением эффективного сечения поглощения для данной толщины слоя электролита проявляется нелинейный характер распределения, как относительной концентрации, так и интенсивности лазерного излучения по глубине.

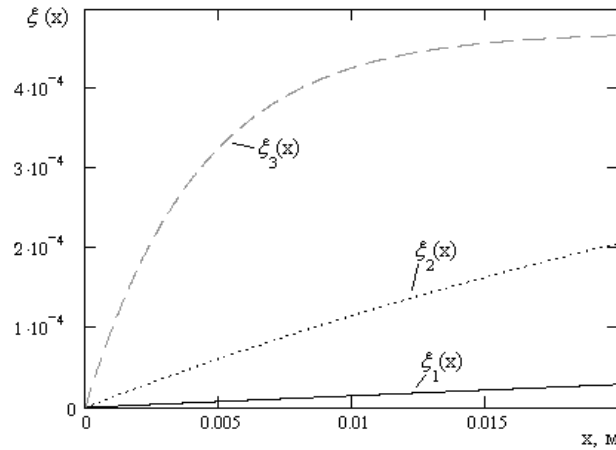


Рисунок 1 – Зависимость относительной концентрации прореагировавших комплексов от глубины проникновения лазерного излучения в электролит при $I_0 = 10^8 \text{ Вт/м}^2$, $\eta = 10^{-8} \text{ моль/Дж}$ для различных значений λ и σ : $\xi_1(x)$ для $\lambda_1 = 400 \text{ нм}$ и $\sigma_1 = 0,01 \text{ м}^2/\text{моль}$, $\xi_2(x)$ для $\lambda_2 = 350 \text{ нм}$ и $\sigma_2 = 0,1 \text{ м}^2/\text{моль}$, $\xi_3(x)$ для $\lambda_3 = 300 \text{ нм}$ и $\sigma_3 = 1 \text{ м}^2/\text{моль}$.

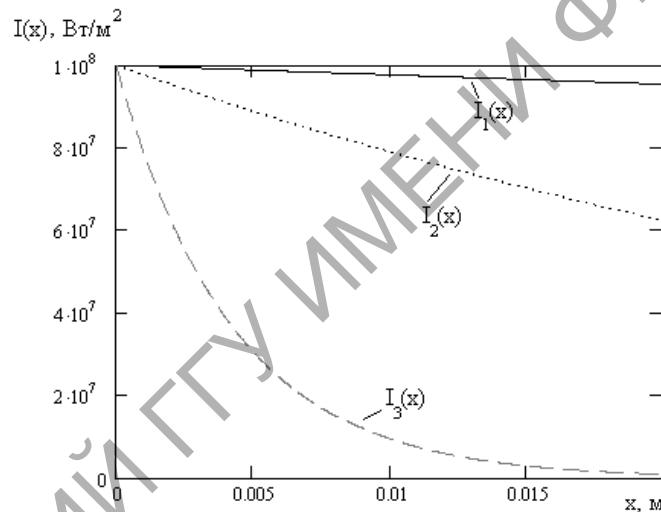


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности лазерного излучения от глубины проникновения лазерного излучения в электролит при $I_0 = 10^8 \text{ Вт/м}^2$, $\eta = 10^{-8} \text{ моль/Дж}$ для различных значений λ и σ : $I_1(x)$ для $\lambda_1 = 400 \text{ нм}$ и $\sigma_1 = 0,01 \text{ м}^2/\text{моль}$, $I_2(x)$ для $\lambda_2 = 350 \text{ нм}$ и $\sigma_2 = 0,1 \text{ м}^2/\text{моль}$, $I_3(x)$ для $\lambda_3 = 300 \text{ нм}$ и $\sigma_3 = 1 \text{ м}^2/\text{моль}$.

Рисунки 3 и 4 отражают зависимости относительной концентрации $\xi(x)$ и интенсивности излучения $I(x)$ при различных значениях интенсивности падающего излучения I_0 : $I_{01} = 2 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$, $I_{02} = 5 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$, $I_{03} = 7 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$, $I_{04} = 9 \cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$. В данном случае сечение поглощения $\sigma = 0,01 \text{ м}^2/\text{моль}$, а квантовый выход фотодиссоциации комплексов $\eta = 10^{-8} \text{ моль/Дж}$.

Из рисунка 4 видно, что изменение относительной концентрации растет с увеличением интенсивности падающего излучения. Следовательно, при увеличении I_0 эффективность реакции фотодиссоциации в растворе электролита возрастает.

Проанализируем зависимости $\xi(x)$ и $I(x)$ при разных значениях η . Эти зависимости приведены на графиках (рисунки 5 и 6) при значении интенсивности $I_0 = 10^8 \text{ Вт/м}^2$ и сечении поглощения $\sigma = 0,01 \text{ м}^2/\text{моль}$ для следующих значений квантового выхода: $\eta_1 = 10^{-8} \text{ моль/Дж}$, $\eta_2 = 10^{-7} \text{ моль/Дж}$, $\eta_3 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/Дж}$, $\eta_4 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/Дж}$.

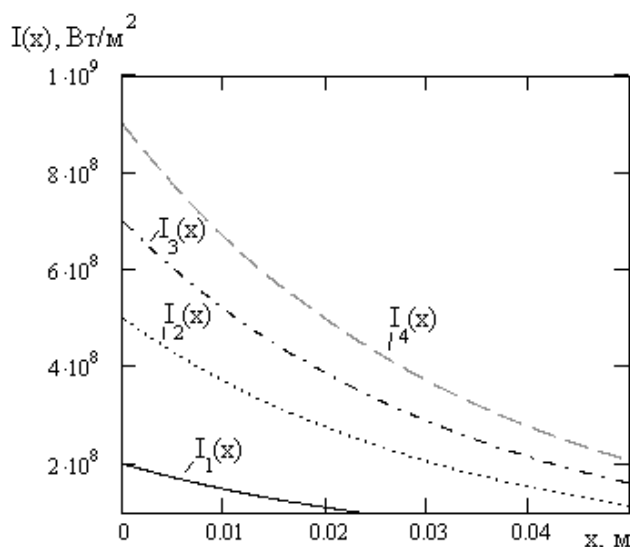


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности лазерного излучения от глубины проникновения лазерного излучения в электролит при $\sigma = 0,01 \text{ м}^2/\text{моль}$, $\eta = 10^{-8} \text{ моль}/\text{Дж}$ для различных значений I_0 : $I_1(x)$ для $I_{01} = 2 \cdot 10^8 \text{ Вт}/\text{м}^2$, $I_2(x)$ для $I_{02} = 5 \cdot 10^8 \text{ Вт}/\text{м}^2$, $I_3(x)$ для $I_{03} = 7 \cdot 10^8 \text{ Вт}/\text{м}^2$, $I_4(x)$ для $I_{04} = 9 \cdot 10^8 \text{ Вт}/\text{м}^2$

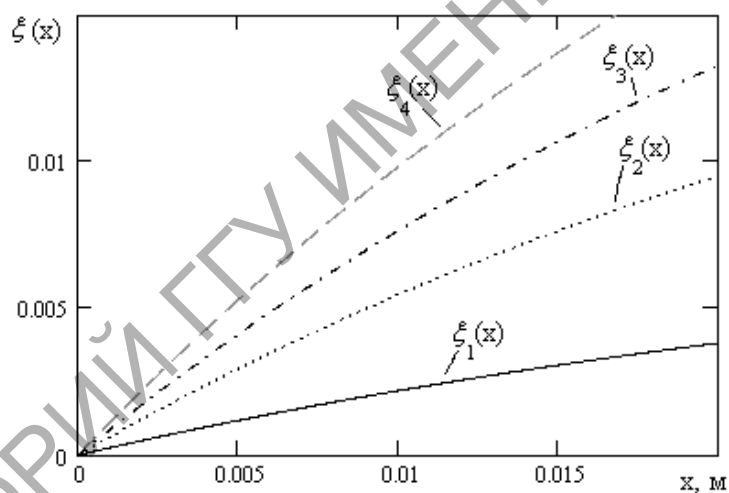


Рисунок 4 – Зависимость относительной концентрации прореагировавших комплексов от глубины проникновения лазерного излучения в электролит при $\sigma = 0,01 \text{ м}^2/\text{моль}$, $\eta = 10^{-8} \text{ моль}/\text{Дж}$ для различных значений I_0 : $\xi_1(x)$ для $I_{01} = 2 \cdot 10^8 \text{ Вт}/\text{м}^2$, $\xi_2(x)$ для $I_{02} = 5 \cdot 10^8 \text{ Вт}/\text{м}^2$, $\xi_3(x)$ для $I_{03} = 7 \cdot 10^8 \text{ Вт}/\text{м}^2$, $\xi_4(x)$ для $I_{04} = 9 \cdot 10^8 \text{ Вт}/\text{м}^2$

В толщине слоя электролита $0 \leq x \leq 0,02 \text{ м}$ зависимости $\xi(x)$ и $I(x)$ близки к линейной. А кривые $I(x)$ и $I_1(x)$ сливаются в одну линию, хотя значения квантового выхода фотодиссоциации комплексных соединений отличаются на порядок. Следовательно, в рассматриваемой толщине слоя электролита значение η мало влияет на изменение интенсивности лазерного излучения. И только при изменении значения квантового выхода на несколько порядков это влияние становится существенным.

Тем не менее из рисунка 5 видно, что даже при изменении значения квантового выхода на один порядок зависимости $\xi(x)$ существенно отличаются. Таким образом, концентрация диссоциированных комплексов растет с увеличением квантового выхода.

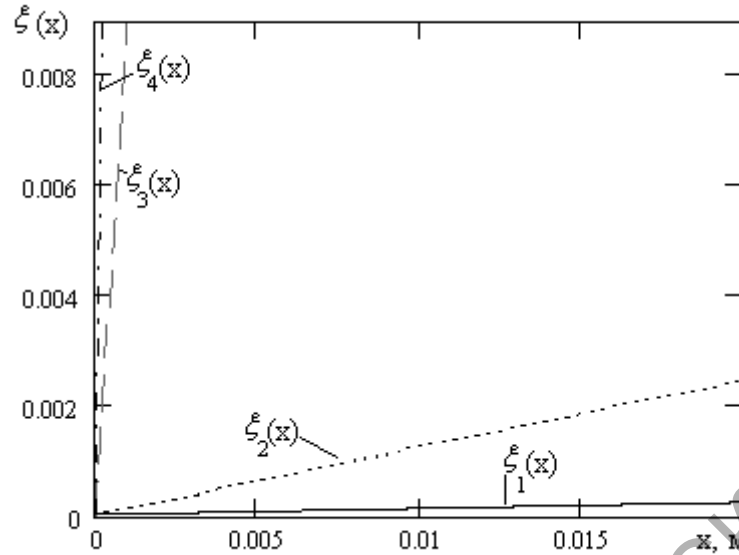


Рисунок 5 – Зависимость относительной концентрации прореагировавших комплексов от глубины проникновения лазерного излучения в электролит при $I_0 = 10^8 \text{ Вт/м}^2$ и сечении поглощения $\sigma = 0,01 \text{ м}^2/\text{моль}$ для следующих значений квантового выхода фотодиссоциации комплексов: $\xi_1(x)$ для $\eta_1 = 10^{-8} \text{ моль/Дж}$, $\xi_2(x)$ для $\eta_2 = 10^{-7} \text{ моль/Дж}$, $\xi_3(x)$ для $\eta_3 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/Дж}$, $\xi_4(x)$ для $\eta_4 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/Дж}$

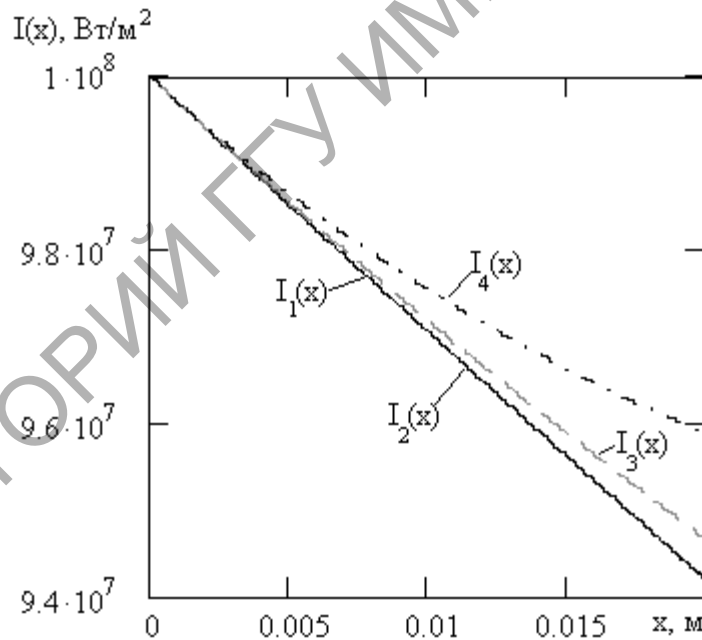


Рисунок 6 – Зависимость интенсивности лазерного излучения от глубины проникновения лазерного излучения в электролит при $I_0 = 10^8 \text{ Вт/м}^2$ и сечении поглощения $\sigma = 0,01 \text{ м}^2/\text{моль}$ для следующих значений квантового выхода фотодиссоциации комплексов: $I_1(x)$ для $\eta_1 = 10^{-8} \text{ моль/Дж}$, $I_2(x)$ для $\eta_2 = 10^{-7} \text{ моль/Дж}$, $I_3(x)$ для $\eta_3 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/Дж}$, $I_4(x)$ для $\eta_4 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/Дж}$

Таким образом, установлено, что наиболее существенное увеличение относительной концентрации диссоциированных комплексов обуславливается увеличением интенсивности

лазерного излучения. Кроме того, рост относительной концентрации достигается при увеличении эффективного сечения поглощения σ и квантового выхода η . В то же время изменение толщины слоя электролита h практически не влияет на эффективность фотодиссоциации.

В данной работе в качестве объекта экспериментального исследования используем ферроцианидный электролит серебрения. Проведены экспериментальные исследования спектральных свойств цианидного электролита серебрения, который подвергался воздействию коротковолнового лазерного излучения.

В качестве источника излучения использовалась технологическая установка, созданная на базе лазера Nd:YAG LASER SYSTEM LS-2137U. Частота следования импульсов лазерного излучения составляла 10 Гц, длительность импульса – 6 нс, длины волн генерации – 213 нм, 266 нм, 355 нм, 532 нм. Спектры поглощения исследуемого электролита для ряда значений его концентрации были получены посредством спектрофотометра Specord M40. Затем исходный электролит подвергался в течение 15 минут воздействию лазерного излучения с определенной длиной волны, после чего регистрировался спектр его поглощения, непосредственно после облучения. В экспериментах толщина слоя электролита составляла 2 мм. На рисунке 7 приведены спектры поглощения исходного электролита при различной концентрации цианидных комплексов: D_0 – при исходной концентрации стандартного ферроцианидного электролита; D_{20} – при разбавлении в 20 раз; D_{120} – при разбавлении в 120 раз.

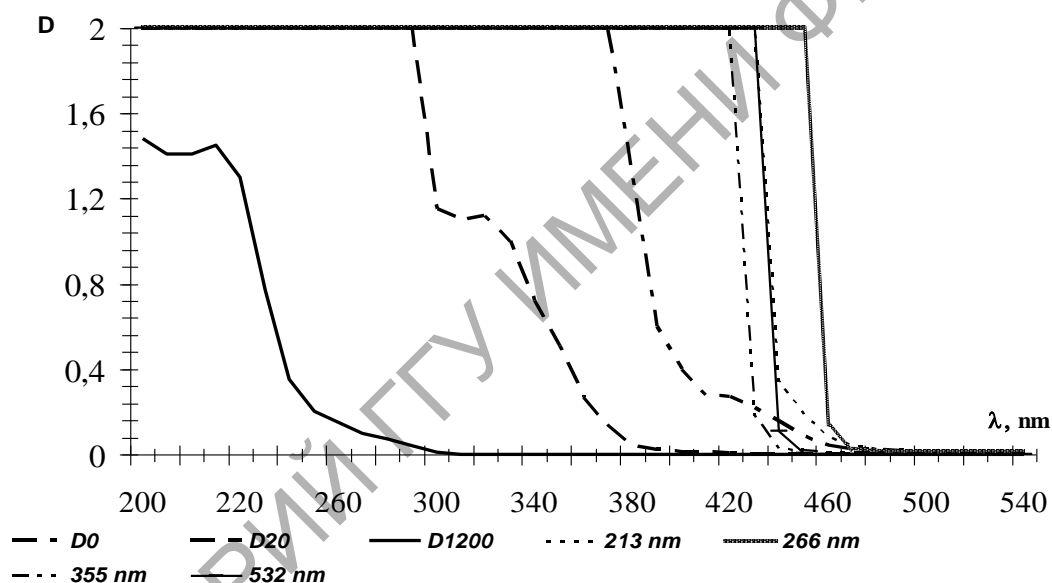


Рисунок 7 – Спектры поглощения ферроцианидного электролита серебрения

Из графиков, приведённых на рисунке 7, видно, что оптическая плотность исследуемого электролита с уменьшением длины волны резко возрастает, причем в спектре наблюдаются полосы поглощения вблизи 220 нм, 270 нм, 340 нм и 430 нм. Наблюдаемые полосы поглощения, очевидно, обусловлены электронными переходами ферроцианидного комплекса, присутствующего в электролите серебрения. Здесь же приведены спектры поглощения электролитов, подверженных воздействию лазерного излучения с различными значениями длины волны.

Чтобы облегчить сравнительный анализ полученных результатов, спектры, приведенные на рисунке 7, нормированы на одинаковое количество падающих квантов излучения различных длин волн. Из приведённых графиков следует, что за исследуемый промежуток времени 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. Это говорит о том, что в исследуемой среде с достаточно высоким квантовым выходом протекают фотохимические процессы, приводящие к возникновению новых центров поглощения. На основе анализа молекулярного состава и электронного строения частиц электролита [17-19]

можно в качестве наиболее вероятного механизма, объясняющего изменение его спектральных свойств, предложить процесс фотодиссоциации ферроцианидных комплексов и последующее формирование сложных органических соединений, полосы поглощения которых расположены в более длинноволновой области от границы поглощения исходного электролита. Качественный и количественный состав образованных лазерным излучением центров поглощения существенно зависит от длины волны лазерного излучения, в чем и проявляется спектральная селективность протекающих в электролите фотохимических преобразований. При этом максимальное изменение спектральных свойств, и, следовательно, молекулярного состава электролита происходит при воздействии на него излучения с длиной волны $\lambda = 266$ нм. Этот факт подтверждает предположение о том, что происходящие фотохимические реакции обусловлены в первую очередь присутствием в электролите ферроцианидных комплексов (поскольку данная длина волны согласуется с положением полосы электронного поглощения в комплексах железа). Кроме того, приведённые результаты иллюстрируют различную эффективность фотохимического воздействия лазерного излучения с длинами волн, соответствующими различным электронным переходам поглощающих частиц.

В таблице приведены значения оптической плотности исходного электролита 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 $\lambda = 532$ нм, не может быть использовано для активации процессов, протекающих непосредственно на поверхности раздела фаз, но может существенно влиять на физико-химические свойства электролита.

Таблица – Зависимость оптической плотности электролита от длины волны

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

Полученные в данной работе результаты можно использовать при разработке методики и технологии лазерного электрохимического осаждения плёнок металлов из растворов их цианистых солей с использованием лазерного излучения видимого и ультрафиолетового диапазонов.

Abstract. Physical and chemical processes occurring at laser photochemical reactions of electrical deposition of metal on metallic or metallized cathodes are considered in the paper.

Литература

1. Дж. Рэди. Действие мощного лазерного излучения, Москва: Мир, 1974, 468с.
2. Дунская И. М. Лазеры и химия. М: Наука, 1979, 162с. /Институт истории естествознания и техники.
3. Действие лазерного излучения. – Под ред. Ю. П. Райзера. – М. 1968.
4. Действие лазерного излучения на поглощающие конденсированные среды. Том 13. – М. 1988.
5. Ямпольский Ю. П. Излучение лазера и химическая реакция. Москва: «Знание». 1973. 62с.
6. Индуцируемые лазером химические процессы //Галберт Г., Акерхальт Дж., Дэйнен В. и др.//Редактор Дж. Стейнфелд; перевод с англ. Э.Е. Санд-Галиева, под ред. В.В. Коршака, Н.В. Карлова// Москва: Мир; 1984. 309с.
7. Действие излучения большой мощности на металлы //Под ред. А.М.Бонч-Бруевича // Москва: Наука, 1970, 272 с.
8. Делоне Н. П. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М. 1989.
9. Прохоров А. М., Конов В. И., Урсу И., Михэилеску И. Н. Взаимодействие лазерного излучения с металлами. М.:Наука, 1988. – 537с.

10. Серянов Ю.В., Аравина Л.В. Лазерно-химические реакции для получения элементов ИЭТ. Москва: ЦНИИ "Электроника", 1990. – 42с.
11. Прикладная электрохимия // издание 2-е под ред. проф. Н. Т. Кудрявцева// Москва: Химия, 1975. – 552с.
12. Физическая химия: Современные проблемы //Ежегодник. Под ред. Я.М. Колотыркина// М: Химия, 1987. – 262с.
13. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами // М: Химия, 1979. – 352с.
14. Вячеславов П.М., Грихилес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение, 1970. – 248 с.
15. Рогачев А.В., Шолох В. Г., Федосенко Н.Н., Купо А.Н. Анализ фотодиссоциации металлических комплексов при лазерной стимуляции гальванических процессов. «Материалы VII Международной научно-технической конференции АВИА-2006» 25-27 сентября 2006 года.– Т.2.–К.:НАУ, 2006., с.41.1–41.4.
16. Рогачев А.В., Федосенко Н.Н., Шолох В.Г., Купо А.Н. Влияние лазерного излучения на спектральные свойства цианидного электролита серебрения. Сб. научн. трудов IV междунар. науч.-техн. конф. «Материалы, технол. и обор. в производстве, ремонте и модерн. машин». – Новополоцк: УО «ПГУ», 2007. – Т. 1.–С. 67-69.
17. В.Н.Генкин, Н.В.Рухман. Роль фотохимических процессов при абляционной фотодekomпозиции полиимида. Квантовая электроника, 21, №7, 1994. с. 693-696.
18. Дворников И.В., Пухов А.М. Фотолиз молекулярного кислорода при импульсном высокоинтенсивном ВУФ облучении воздуха // Оптика и спектроскопия, 1995. т. 79. № 1. с. 91-94.
19. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н., Соколова И.В. Фотопроцессы в сложных органических соединениях // № 8. с. 76-86.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступило 15.10.08