Доклады Академии наук СССР
1973. Том 208, № 3

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. П. ВЕЙКО, Г. А. КОТОВ, М. Н. ЛИБЕНСОН, М. Н. НИКИТИН

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Рыкалиным 7 II 1972)

Тепловой механизм воздействия лазерного излучения малой плотности на непрозрачные материалы к настоящему времени изучен весьма детально. Помимо прямых эффектов нагревания и плавления ([1]), изучено связанное с ними изменение оптических свойств материалов, появление термонапряжений и некоторые фазовые переходы типа закалки в сталях (см., например, ([2])). В настоящей работе отмечена еще одна особенность теплового механизма — термохимическое действие лазерного излучения.

Под термохимическим воздействием лазерного излучения будем понимать такое воздействие, при котором вследствие нагрева активируются те или иные химические реакции на поверхности (или в объеме) твердого тела. Под действием импульса излучения лазера эти изменения носят локальный характер; таким образом, можно говорить о локализации химических реакций с помощью лазера.

Общая картина воздействия при этом весьма сложна. Она может сильно отличаться для каждого типа химических реакций и даже для разных веществ при одной и той же реакции. Поэтому для определенности мы будем говорить об окислении тонких пленок хрома под действием лазерного излучения и на примере этой реакции проследим за всеми характерными особенностями процесса.

Адсорбция. Как известно, реакция окисления начинается с адсорбции и хемосорбции кислорода на поверхности металла. При обычных процессах окисления, протекающих в течение весьма продолжительного времени, количество адсорбируемых на металлической поверхности атомов кислорода обычно вполне обеспечивает процесс и адсорбция не является его лимитирующей стадией. Однако при воздействии лазерного излучения кратковременность импульса может привести к тому, что скорость реакции будет ограничиваться как раз количеством атомов кислорода, поступающих из газовой фазы на поверхность пленки. Хотя общее количество ударов атомов газа о поверхность N_0 достаточно велико $N_0 = {}^1/_4 n\bar{v}_0\tau$ и составляет для кислорода при атмосферном давлении и температуре 1000° К 10^{19} см$^{-2}$ за характерную длительность лазерного импульса $\tau = 1$ мсек, но коэффициент аккомодации их обычно значительно меньше 1 и $N_{эф} \ll N_0$.

Если считать, что энергия активации адсорбции кислорода на хроме равна $W_{ag} = 40$ ккал / моль ([3, 4]), то количество адсорбированных атомов оказывается равным $N_{эф} = N_0 \exp(-W_{ag}/RT)$, что при температуре 1000° К дает $N_{эф} \approx 10^{12}$ см$^{-2}$. Этого явно недостаточно для насыщения поверхностного слоя хрома ($\sim 10^{15}$ см$^{-2}$) кислородом в течение импульса излучения.

Приведенная оценка величины $N_{эф}$ находится в некотором противоречии с экспериментальными данными (см. ниже), из которых следует, что реакция окисления эффективно протекает не только при атмосферном давлении, но и в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. Объяснить эти результаты можно, приняв во внимание, что на поверхности пленок хрома, напыленных в вакууме и хранящихся при комнатной температуре, всегда имеется по крайней мере монослой атомов кислорода (или слой окиси хрома) тол-

щиной 5—10 Å ([5]). Энергия активации хемосорбции кислорода на кислороде W_{ag}' значительно меньше, чем на хроме и составляет около 4 ккал / моль ([6]). Тогда $N_{эф} \approx 10^{16}$ см$^{-2}$, что обеспечивает насыщение поверхности кислородом за время действия лазерного импульса.

Диффузия. Большинство гетерогенных реакций характеризуется тем, что после образования поверхностного слоя продуктов реакции дальнейший ход ее чаще контролируется процессами диффузии и переноса исходных веществ к фронту реакции, нежели собственно химической реакцией. Этот факт в полной мере относится к реакции окисления и лежит в основе теории роста очень тонких окисных пленок Кабрера — Мотта ([7]). В этой теории учитывается влияние на скорость реакции сильного электрического поля $E_0 \sim 10^5 - 10^6$ в / см, обусловленного разделением зарядов вблизи фронта реакции при хемосорбции кислорода. Действие лазерного излучения в принципе может приводить к появлению дополнительного электрического поля световой волны, способного повлиять на ход процесса.

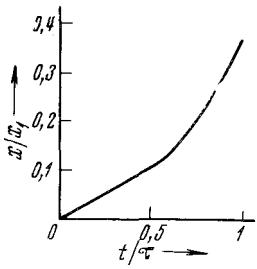

Рис. 1. Теоретическая зависимость безразмерной толщины окисной пленки x / x_1 от безразмерного времени t / τ для прямоугольного импульса длительностью $\tau = 10^{-3}$ сек при $RT_{max} / W_{диф} = 0{,}05$, $x_1 / a_0 \approx 20\,\varphi$, где φ — разность потенциалов, вызванная разделением зарядов при хемосорбции в вольтах, a_0 — постоянная решетки окисла

Величина напряженности электрического поля световой волны, определяемая выражением $E_{св}(4\pi q / \varepsilon c)^{1/2}$, для потоков малой плотности $q \leqslant 10^5$ вт / см^2, не приводящих к разрушению поверхности, всегда остается значительно меньше E_0. Таким образом, величиной $E_{св}$ в нашем случае можно пренебречь и в результате главной особенностью процесса окисления при действии лазерного излучения будет сильное изменение скорости реакции, согласно активационной формуле $v_р \sim \exp(-W_р / RT)$, при нагревании излучением из-за непрерывного изменения температуры в течение импульса. В таком случае оказывается справедливой теория Кабрера — Мотта, в которой необходимо лишь учесть изменение температуры со временем.

При этом окончательное выражение для кинетики окисления получит ту же самую форму, что и в теории Кабрера — Мотта, если вместо постоянной температуры T подставить максимальную температуру T_{max}, достигнутую к концу «прямоугольного» импульса $T_{max} = T(\tau)$, а вместо полной длительности импульса τ — некоторое эффективное время процесса $t_{эф} = 2\tau RT_{max} / W_{диф} \ll \tau$. Теоретическая зависимость толщины окисной пленки от времени представлена на рис. 1.

Таким образом, реакция наиболее эффективно активируется лишь вблизи момента достижения максимальной температуры поверхности T_{max} и протекает с максимальной скоростью в течение значительно меньшего, чем τ времени. Полученный результат относится не только к диффузии, но и ко всем другим процессам, описываемым активационной экспоненциальной зависимостью типа $\exp(-W / R_0T)$ (где W — энергия активации процесса), т. е. к адсорбции, собственно химической реакции, испарению и т. п.

Эксперимент. Как уже указывалось выше, основным объектом изучения реакции окисления являлись тонкие пленки хрома. Это связано с тем, что образование на них даже очень тонких окисных слоев приводит к заметному изменению их физико-химических свойств. Причиной выбора хрома послужила существенно различная травимость и электропроводность Cr и Cr_2O_3, а также широкое применение пленок хрома. Хром наносили на стеклянную или ситалловую подложку методом термовакуумного напыления. Для исключения эффектов, связанных с возможной рекристаллизацией пленок при последующем облучении лазером, после нане-

сения их подвергали глубокой термообработке в вакууме — нагреву и выдержке при температуре 350—400° С в течение 1 часа с последующим медленным остыванием.

В экспериментах использовался лазер на стекле с неодимом в режиме свободной генерации $\tau = 1 - 1{,}5$ мсек с энергией излучения 1 — 10 дж; плотность светового потока на образцах составляла $10^3 - 10^4$ вт/см^2. Облучение производилось с помощью проекционной оптической системы по строго ограниченной прямоугольной площадке, благодаря чему четко определялась зона воздействия, а распределение энергии внутри нее было близко к равномерному.

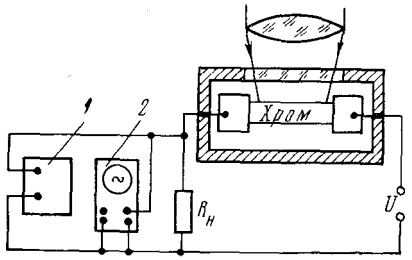

Рис. 2. Схема эксперимента для исследования кинетики окисления

В результате такого локального облучения пленок хрома в атмосфере кислорода травимость их в концентрированной соляной кислоте с алюминиевым катализатором резко ухудшалась — время травления увеличивалось по крайней мере в 50 раз (многие образцы вообще практически не травились). Указанный эффект наблюдался как в атмосфере кислорода, так и на воздухе при нормальном давлении и в вакууме $10^{-2} - 10^{-3}$ мм рт. ст. Если же перед облучением пленки хрома защищали от взаимодействия с атмосферой слоем прозрачного для излучения вещества (пленкой SiO_2, нанесенной в вакууме, или полиизобутиленом), то травимость их не изменялась.

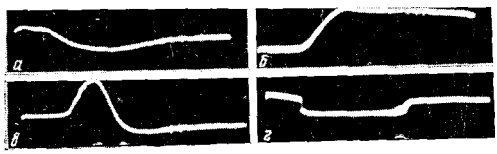

Рис. 3. Осциллограммы изменения тока в термообработанных незащищенных пленках хрома (*а*), на термообработанных, защищенных слоем SiO_2 (*б*), нетермообработанных и не защищенных (*в*) и при облучении лазерным импульсом (*г*) в атмосфере кислорода

Дальнейшая информация о природе происходящих процессов и их кинетике была получена из экспериментов по изменению электрического сопротивления пленок во время облучения. Пленочный хромовый резистор подключали к источнику постоянного напряжения; на экране электронного осциллографа *2* наблюдали изменение его сопротивления в течение импульса излучения, а с помощью шлейфного осциллографа *1* записывали интегральный эффект (рис. 2). Сопротивление термообработанных пленок, находящихся в атмосфере кислорода или на воздухе, увеличивалось (рис. 3); сопротивление нетермообработанных, но защищенных от взаимодействия с кислородом пленок уменьшалось (рис. 3 *б*), а на открытых нетермообработанных пленках хорошо наблюдались оба процесса, которые оказались несколько сдвинутыми во времени (рис. 3*в*).

Обработка результатов этих экспериментов позволяет выявить кинетику роста тонкой окисной пленки на хроме. Действительно, увеличение сопротивления термообработанных пленок в атмосфере кислорода под действием лазерного излучения может быть связано только с уменьшением толщины эффективно проводящего слоя за счет образования окисной пленки на хроме ($R \sim R^{-1}$). Таким образом, электрическое сопротивление оказывается в данном случае структурно-чувствительным параметром, непосредственно связанным к тому же с электронной природой процесса окисления — переходом электрона из свободного состояния в металле — в связанное в окисле.

Эффективную толщину окисной пленки можно определить как разность между исходной толщиной металлической пленки h_0 и ее текущим

значением $h(t)$, что с учетом разности удельных объемов металла и окисла дает

$$x(t) = [h_0 - h(t)]\left(\frac{\Omega_{ок}}{\Omega_{мет}}\right)^{1/3} = \left(\frac{\Omega_{ок}}{\Omega_{мет}}\right)^{1/3} h_0\left[1 - \frac{I(t)}{I_0}\right],$$

где $I(t)$ — ток через резистор, I_0 — его начальное значение.

На рис. 4 приведена построенная по данным осциллограммы (рис. 3*а*) с помощью этой формулы экспериментальная зависимость толщины пленки Cr_2O_3 от времени при $\tau = 1$ мсек, $q = 10^4$ вт/см^2. Там же приведена теоретическая зависимость $x(t)$, которая хорошо согласуется с экспериментальной до момента времени $t \approx 0{,}6$ мсек. Последующее расхождение объясняется, по-видимому, тем, что фактически световой импульс не прямоугольный, как это предполагалось в теории, а спадающий, поэтому рост температуры замедляется и $x_{эксп}$ становится меньше $x_{теор}$. Что касается количественного сопоставления толщины окисного слоя, полученного в эксперименте и теории, то его имеет смысл провести лишь по порядку величины, так как точно не известны важные для расчета величины x_1 и $W_{диф}$, а температура пленки $T(\tau) \approx 1400°$ С тоже известна лишь приближенно. Считая $RT / W_{диф} \approx 0{,}05$, $x_1 = 200$ Å, получим $x_{теор} \approx 70$ Å, в то время как $x_{эксп} \approx 45$ Å (рис. 4). В силу сказанного выше такое совпадение можно считать удовлетворительным.

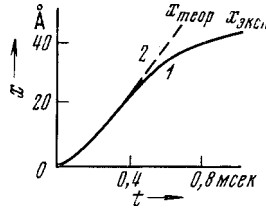

Рис. 4. Зависимость толщины пленки Cr_2O_3 от времени: *1* — экспериментальная, *2* — теоретическая

В заключение отметим, что термохимическое действие лазерного излучения наблюдалось нами не только на хроме. Под действием лазерного излучения осуществлялось окисление сплавов типа Fe — Ni — Co и Cr — SiO, восстановление ферритов типа MgO — MnO — Fe_2O_3, термическое разложение формиата меди $(HCOO)_2Cu$ и некоторые другие реакции.

Ленинградский институт
точной механики и оптики

Поступило
7 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов, Сварочное производство, № 6 (1967). [2] С. И. Анисимов, Я. А. Имас и др., Действие излучения большой мощности на металлы, «Наука», 1970. [3] К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, 1, М., 1963. [4] Окисление металлов, Сборн. статей под ред. Ж. Бенара, М., 1968. [5] А. Салли, Хром, М., 1963. [6] Катализ, Физико-химия гетерогенного катализа, М., 1967. [7] К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, **2**, М., 1963.