

# ВЛИЯНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.С. Тарашкевич

Лазерная стимуляция электрохимических процессов обуславливает существенное увеличение скорости осаждения в зоне воздействия, что позволяет формировать локальные электропроводящие структуры микронных размеров, имеющие широкую перспективу применения в микроэлектронике.

Наличие поверхности раздела между фазами и, следовательно, скачкообразное изменение физико-химических свойств на границе раздела существенно усложняет картину физико-химических процессов: приходится рассматривать как процессы в каждой фазе отдельно, так и их взаимное влияние. Элементарными стадиями процесса электрохимического осаждения являются: *диффузионная стадия*, на которой происходит массоперенос положительных ионов из объема электролита к поверхности катода; *химическая* – разложение комплексов, изменение валентности ионов; *окислительно-восстановительная* – перенос заряда; *фазовая* – формирование покрытия. Воздействие лазерного излучения обуславливает увеличение скорости протекания каждой из этих стадий, и, следовательно, ускорение всего процесса осаждения.

В общем случае реализуются два механизма взаимодействия лазерного излучения с веществом: фототермический и фотохимический. Ввиду высокой степени селективности воздействия лазерного излучения видимого и ультрафиолетового диапазонов на вещество, концентрация высокоактивных частиц в нем термодинамически неравновесна. Этим фактором обусловлено создание в системе специфических условий, вызывающих в свою очередь появление новых процессов, отличных от тепловых. В этих условиях не возникает вопроса о конкуренции термических реакций с фотохимическим процессом и характерные

времена фотохимических процессов сопоставимы с характерным временем столкновительных процессов. Особую значимость фотохимический механизм взаимодействия может иметь на химической и фазовой стадии осаждения.

Распространенным является предположение, что при воздействии на вещество излучения ИК диапазона превалирует фототермический механизм. Однако лазерным излучением высокой мощности индуцируется протекание многофотонных процессов, характеризующихся энергетическим эффектом, достаточным для электронного возбуждения, ионизации, диссоциации и фрагментации молекул. Только при интенсивностях, обуславливающих существенно многофотонные процессы возбуждения, может возникать микроскопическая неравновесность, при которой существенны ИК – каналы фотохимических реакций. При умеренной интенсивности излучения такие каналы маловероятны. Таким образом, принципиально важным является вопрос о том, чем вызвана химическая реакция: сверхравновесной концентрацией возбужденных молекул, генерируемых излучением, или равновесным тепловым разогревом, всегда сопутствующим воздействию ИК-излучения на вещество. Вопросы конкуренции становятся особенно существенными при использовании непрерывных лазеров и лазерных источников с низкими частотами генерации.

На основе результатов экспериментального изучения химических реакций при высоких давлениях под действием излучения с длительностями импульсов, большими времени колебательно-поступательной релаксации ИК – лазеров, показано, что в настоящее время нет надежных и бесспорных доказательств их протекания по фотохимическому, а не по тепловому механизму. При низких давлениях реализуется целый ряд процессов, фотохимический механизм протекания которых можно считать доказанным. Таким образом, в силу недостаточного объема экспериментальных данных можно лишь предположительно судить о механизме, по которому осуществляется процесс лазерного электрохимического осаждения.

Найти расчетным путем диапазон параметров, при которых та или иная реакция должна протекать по фотохимическому или тепловому механизму, практически невозможно.

Простейшим критерием для утверждения о фотохимическом механизме может служить отличие состава продуктов и скоростей их образования от состава и скоростей, реализующихся при той же температуре в тепловом процессе. Однако применение этого критерия – непростая задача, поскольку довольно сложно обеспечить идентич-

ность или учесть различие температурных полей в существенно отличающихся условиях лазерного и обычного нагрева. Сравнение скоростей реакции, идущей под действием ИК-излучения, и реакции в той же системе, нагретой до соответствующей температуры обычным способом, является сложной задачей. Поэтому делать достоверные выводы о тепловом или фотохимическом механизме действия на процесс ИК-излучения на основе сравнения его скорости со скоростью термической реакции можно лишь при малых разогревах или при низких концентрациях поглощающего компонента.

Таким образом, несмотря на то, что физико-химические процессы электрохимического осаждения под действием лазерного ИК-излучения протекают, в основном, по тепловому механизму, их закономерности могут существенно отличаться от закономерностей, реализующихся при обычном нагреве, и их изучение, несомненно, представляет большой научный и практический интерес.