

СЕЛЕКТИВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ф.В. Бункин, Б.С. Лукьянчук, Г.А. Шафеев

Экспериментально показано, что с помощью лазерного воздействия можно селективно управлять электрохимическими процессами, в частности, ускорять (или замедлять) осаждение заданного типа ионов на электроде.

В работе ¹ было экспериментально показано, что скорость ряда электрохимических процессов возрастает в 20 – 30 раз при воздействии лазерного излучения на границу металл – электролит по сравнению со скоростью той же реакции в эквивалентных локальных тепловых условиях. В ¹ предполагалось, что увеличение скорости процессов обусловлено конвекцией неоднородно нагретого электролита у поверхности электрода. С другой стороны, можно предположить, что ускорение реакций в ¹ было обусловлено термодиффузионными процессами при селективном поглощении лазерного излучения ионами электролита. Роль такого механизма выясняется в данной работе.

Наши эксперименты проводились с непрерывным ИАГ: Nd³⁺-лазером ($\lambda = 1,06$ мкм) мощностью до 50 Вт. В стеклянную кювету с водным раствором FeCl₃, поглощающим лазерное излучение, помещались два стальных электрода (кольцевой и сплошной), которые располагались перпендикулярно лазерному лучу на расстоянии порядка длины поглощения. Наличие конвективных движений в электролите изучалось с помощью теневого метода (на просвет). Оказалось, что при лазерном воздействии масса обоих электродов уменьшалась, причем неодинаковым образом: масса "холодного" (дальнего) электрода уменьшалась вдвое быстрее. Существенной зависимости скорости электрохимического процесса от интенсивности конвективных движений в жидкости отмечено не было. Поскольку процесс протекал без приложения внешних электрических полей, то существовало две возможности объяснения наблюдавшихся явлений: либо процесс растворения электродов ускоряется за счет каких-то автокаталитических реакций аналогично восстановлению никеля из специальных растворов ¹, либо в электролите при воздействии лазерного излучения происходит генерация электрических полей и токов. В частности, оценка величины такого гипотетического тока, сделанная по изменению массы "холодного" электрода, дает величину $\approx 0,8$ А при мощности лазерного излучения $P = 30$ Вт и диаметре пучка 2 мм.

Разность электродных потенциалов ΔU "горячего" и "холодного" электродов была измерена экспериментально. При включении лазерного излучения величина ΔU достигала 40 – 50 мВ (рис. 1). Оценки, выполненные с помощью формулы Нернста, показывают, что в условиях лазерного воздействия основной вклад в ΔU дают эффекты, связанные с изменением концентрации ионов за счет термодиффузии, а не с изменением температуры электролита. В другом варианте опытов осуществлялось измерение тока, протекающего через гальванометр, включенный между двумя электродами в электролите. Максимальная величина тока $i(t)$ была ≈ 40 мкА и спадала после выключения лазера до нуля за 3 – 10 с (рис. 1). Величины ΔU , i зависели от мощности лазерного излучения, концентрации электролита и расстояния между электродами.

Нами также были зарегистрированы магнитные поля, порожденные токами в электролите как при наличии электродов, так и без них. Для этого в электролит помещался соленоид, внутри которого проходил лазерный луч. При включении излучения в цепи соленоида возникал ток (см, рис. 1). При помещении в электролит стальных электродов максимальная амплитуда тока возрастала в несколько раз. Ток, возникающий в электролите, регистрировался также по отклонению стрелки компаса, расположенного на расстоянии ≈ 3 см от оси лазерного пучка. Такое же отклонение стрелки возникало, если на том же расстоянии

от компаса располагался проводник с током $\approx 0,5$ А. Суммарный ток (≈ 40 мкА), протекающий через сечение кюветы, много меньше тока, протекающего через центральную часть пучка ($\approx 0,5$ А).

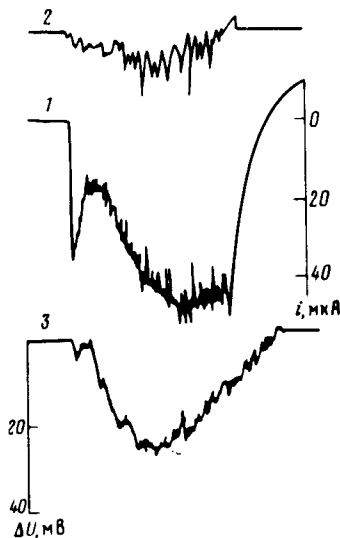


Рис. 1

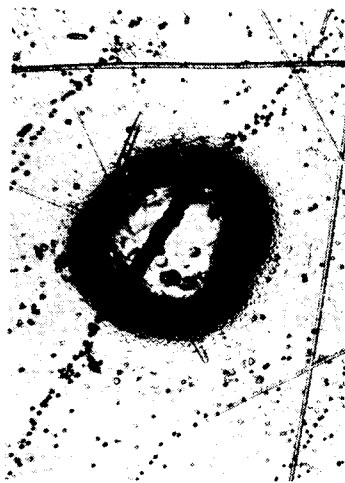


Рис. 2, а

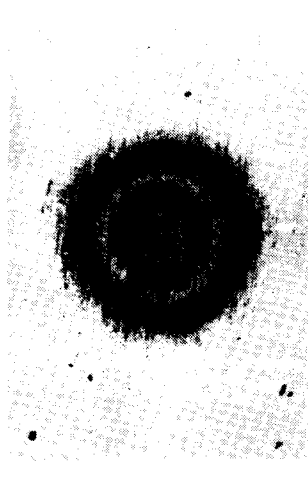


Рис. 2, б

Рис. 1. Зависимость тока $i(t)$ (1) в цепи электродов и тока $i_\phi(t)$ соленоида от времени (2). (3) – Напряжение между электродами. Кривые (1) и (2) получены при одновременном измерении

Рис. 2. а – Вид поверхности германия, протравленного в растворе FeCl_3 под действием лазерного излучения. Глубина травления ~ 30 мкм, диаметр 0,5 мм, б – железо, осажденное на Si из раствора FeCl_3

Были выполнены эксперименты, в которых на токи в электролите осуществлялось воздействие с помощью магнитного поля напряженностью около 800 Гс. Наблюдалось отклонение лазерного пучка от начальной оси распространения, угол которого составлял $\sim 5^\circ$. Такое влияние магнитного поля на траекторию распространения пучка говорит о том, что вдоль центральной трубки тока наводится изменение показателя преломления электролита.

Чрезвычайно существенным является то обстоятельство, что формирование градиентов температуры и токов в электролите обусловлено перемещением преимущественно тех ионов, которые поглощают лазерное излучение. В растворе солей нескольких элементов при лазерном воздействии удавалось осуществить селективное выделение тех элементов, ионы которых имеют полосы поглощения на длине волны лазерного излучения. Например, процесс осаждения Fe на Ni из раствора FeCl_3 не идет при обычном электролизе, так как Ni стоит в ряду напряжений правее Fe. Поэтому при обычном электролизе смеси FeCl_3 и NaCl на Ni электроде выделяется Na, что приводит к изменению pH среды. В условиях лазерного воздействия осаждение Fe на Ni идет как в чистом электролите FeCl_3 , так и в смеси его с насыщенным раствором NaCl, не поглощающим лазерное излучение. Изменения pH электролита при этом не отмечается. Аналогичные селективные явления наблюдались ранее в ².

Совокупность перечисленных результатов позволяет сделать заключение, что ускорение электрохимических процессов при лазерном нагреве электролита обусловлено генерацией токов вследствие термодиффузии поглощающих ионов под действием лазерного излучения. Так же, как и при термодиффузии в газах ³, в ходе лазерного воздействия возникает обратная связь между концентрационной и тепловой степенями свободы системы. Однако, поскольку в данном случае речь идет о термодиффузии заряженных частиц, то следует говорить об обратной связи между концентрацией ионов, распределением температуры, токов и магнитных полей в электролите. Электрические токи одновременно влияют на кар-

тину распределения двойного электрического слоя и величину электродного потенциала ("индуцированный гальванический эффект").

Были также получены данные об электрохимических реакциях с полупроводниками. Например, под действием излучения с $\lambda = 1,06$ мкм на пластину из сильно поглощающего Ge независимо от характера легирования происходит эффективное вытравливание Ge в растворе FeCl_3 (рис. 2, а). На прозрачный Si из того же электролита Fe осаждается (рис. 2, б). У GaAs на сторону, ближнюю к излучению, Fe осаждается, а на выходе излучения GaAs вытравливается вследствие различных направлений градиента температуры с обеих сторон пластины GaAs. В растворе CuSO_4 , также сильно поглощающем излучение с $\lambda = 1,06$ мкм, травление полупроводников и дрейф ионов происходили аналогичным образом. Был выполнен ряд экспериментов с травлением полупроводников под действием излучения CO_2 -лазера. Поскольку поглощение излучения с $\lambda = 10,6$ мкм в воде очень велико, то травлению подвергался прозрачный на этой длине волны полупроводник, одновременно являющийся входным окном кюветы. В электролите, содержащем FeCl_3 , происходило травление Ge и осаждение Fe на Si.

Таким образом, экспериментально продемонстрирована возможность селективного управления электрохимическими процессами с помощью лазерного излучения. Ускорение требуемого канала реакции обусловлено термодиффузией поглощающих ионов в поле лазерного излучения.

Литература

1. Козлова Е.К., Портнягин А.И., Романченко А.Н., Филиппов А.Е. Препринт физич. ф-та МГУ, №14, 1983.
2. Карлова Е.К., Карлов Н.В., Кузьмин Г.П., Ласкорин Б.Н., Прохоров А.М., Ступин Н.П., Шурмель Л.Б. Письма в ЖЭТФ, 1975, 22, 459.
3. Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С., Шафеев Г.А. Квантовая электроника, 1982, 9, 1864.

Институт общей физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
5 апреля 1984 г.