

УДК 543.42:546.791.6

А.И. КОМЯК, Д.С. УМРЕЙКО

**ПРИМЕНЕНИЕ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
И АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА
ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА**

Spectroscopic studies of the laser plasma formed close to the surface of a porous body containing nanoquantities of uranyl salts and ammonium uranates under the effect of double laser pulses have been performed. It has been demonstrated that the use of laser-chemical production of the uranium oxides nanoclusters with simultaneous high-sensitivity detection of the uranium content offers great promises. The conditions associated with the effects of laser parameters and of the processes at the surface and within the plasma on the formation of a particular ionic and atomic plasma composition have been determined.

В связи с бурным развитием в последнее время лазерной техники (в частности, повышением мощности лазерных импульсов и резким уменьшением их длительностей до пико- и фемтосекунд) возросла ее роль в науке и производстве. Возможность увеличения плотности мощности особенно важна в случае, когда речь идет о лазерном атомном спектральном анализе, т. е. лазерное излучение используется для получения низкотемпературной плазмы. Здесь важным фактором является именно плотность потока излучения, падающего на поверхность исследуемого объекта. Для небольших плотно-

стей ($\sim 10^4$ Вт/см²) деструкция поверхности связана преимущественно с плавлением, и значительная часть энергии импульса поглощается и распространяется в глубь образца. При больших плотностях потоков излучения увеличивается роль процессов испарения с поверхности, и при $\sim 10^6$ Вт/см² они преобладают над теплопроводностью. С дальнейшим ростом плотности потока излучения ($\geq 10^{10}$ Вт/см²) вещество исчезает с поверхности не только за счет приповерхностного испарения, но и в результате эмиссии из объема образца. Вещество при этом поступает в эрозионный факел как в виде отдельных атомов, так и жидких капель, размер которых возрастает к концу импульса из-за увеличения толщины расплава [1].

Процесс образования плазмы существенным образом зависит и от длительности лазерного импульса. Образовавшийся под воздействием переднего фронта мощного длительного импульса (>1 нс) эрозионный факел поглощает энергию более поздних стадий лазерного излучения, температура плазмы падает за счет самопоглощения и рекомбинации ионов с электронами, что приводит к образованию нейтральных атомов и многоатомных комплексов. Возможно также образование нанокластеров в процессе эволюции плазмы. Высокая температура последней ($T \sim 10\,000$ К) в момент действия лазерного импульса означает, что наиболее вероятной формой существования ассоциатов являются не компактные комплексы, а газоподобные структуры [2]. Кластеризация атомов способствует пространственной неоднородности эрозионного факела – в некоторой зоне плотность вещества сравнима с плотностью твердого тела, в соседних же областях преобладает сильно разреженный газ.

На основании проведенных исследований и анализа источников литературы [3–7] можно предположить, что при одноимпульсной лазерной абляции мишени имеет место следующая картина эволюции плазмы. При воздействии одиночного лазерного импульса после испарения материала мишени его передним фронтом и образования плазмы при достаточно высоких интенсивностях излучения условия экранировки в плазме выполняются (посредством обратного тормозного поглощения излучения в первоначальном парогазовом облаке) и абляция поверхности прекращается. Вместе с тем быстрое испарение материала мишени приводит к резкому возрастанию давления, инициирующего ударную волну в окружающей атмосфере, на фронте которой происходит поглощение оставшейся части импульса лазерного излучения. Вообще при лазерной абляции твердого тела в атмосфере можно выделить три основные области взаимодействия: поверхность мишени, эрозионную плазму, содержащую основную часть испаренного материала, и плазменную оболочку (фронт ударной волны) [7, 8]. В случае одиночного импульса большой плотности мощности (10^9 – 10^{11} Вт/см²) существенная его часть может экранироваться фронтом ударной волны и не проникает в область плазменного ядра.

Исследование распределения температуры показывает, что в период воздействия наиболее горячая область плазмы находится непосредственно у поверхности и имеет относительно невысокую температуру – около 3 эВ [8]. Как было установлено, именно в этой области происходит выделение энергии лазерного излучения. Нагретая область с высокой плотностью, определяемой вылетающим с поверхности паром, приводит к формированию у поверхности зоны высокого давления, превышающего 1000 атм, значительно замедляющего процесс испарения и обуславливающего небольшое число Маха на дозвуковой стадии испарения. Разлет облака идет преимущественно перпендикулярно поверхности, скорость разлета в боковом направлении незначительна. После окончания воздействия ($t = 15$ нс) картина в плазме существенно меняется. Область с максимальной температурой и давлением смещается относительно поверхности, и ее разлет происходит не только в сторону внешних границ, но и в сторону мишени.

Как следует из сказанного, при использовании лазеров для получения плазмы при структурировании объекта, т. е. преобразовании его состава и структуры, одновременно появляется возможность анализировать образующиеся продукты. Поскольку эти процессы сильно зависят от характеристик лазерного излучения, варьируя последние, можно получать тот или иной результат. Здесь очень удачным оказалось применение сдвоенных лазерных импульсов, сдвинутых во времени относительно друг друга. При этом возможны три конфигурации их взаимной ориентации: ортогональная, коллинеарная и промежуточная. При ортогональной конфигурации первый импульс, направленный перпендикулярно поверхности образца, испаряет вещество, в то время как второй сфокусирован на некотором расстоянии от поверхности и взаимодействует с продуктами испарения. При коллинеарной конфигурации оба импульса последовательно падают на образец, причем первый из них нагревает и плавит вещество, а второй взаимодействует уже с его жидкой и паровой фазами. Переход от одиночных лазерных импульсов к сдвоенным приводит к увеличению объема и массы испаренного вещества, а также температуры и электронной плотности плазмы.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся в результате воздействия на поверхность объекта излучения первого импульса вторым импульсом излучения. Общая черта всех моделей, описывающих пробой в аэродисперсных средах, – это нагрев и испарение аэрозольных частиц, ионизация образовавшихся паров. Ударные и тепловые волны, образующиеся при пробое пылевой плазмы, будут воздействовать на поверхность образца в месте облучения, приводя к дополнительному нагреванию его при сжатии. Об этом, в частности, свидетельствуют экспериментальные результаты, полученные в [9], а именно – средняя скорость пробивки при задержке второго импульса на 10 мкс достигает величины ≈ 7 мкм/имп., что больше чем на порядок превышает значение для моноимпульсного воздействия [9].

Исследование процессов формирования эрозионной плазмы при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность твердых тел [10] показало, что на аналитический сигнал существенным образом влияет взаимодействие излучения второго импульса с первичной плазмой. При этом интенсивность спектральных линий компонентов мишени увеличивается в несколько раз и зависит от величины межимпульсного интервала. В случае снижения энергии лазерных импульсов уменьшается и интервал, при котором наблюдается максимальная интенсивность спектральных линий элементов. Данный эффект связан с падением температуры плазмы и соответственно коэффициента поглощения лазерного излучения при уменьшении энергии импульса.

В [11] отмечается, что рост интенсивности спектральных линий при двухимпульсном воздействии на образец, с одной стороны, вызван дополнительным возбуждением атомов вещества в плазме вторым импульсом, а с другой – увеличением испарения за счет разогрева поверхности и существования «горячей» области с пониженным давлением. Специальным экспериментом установлено, что эрозионный факел, образующийся при испарении металлов, вытянут вдоль оси лазерного луча напоподобие конусообразной фигуры.

Здесь следует подчеркнуть, что, как видно из сказанного, рассматриваемые процессы сопровождают образование приповерхностной плазмы и дальнейшую ее релаксацию при воздействии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на твердые монокристаллические мишени. Влияние одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на образование приповерхностной лазерной плазмы при воздействии на пористые тела намного сложнее, так как в силу пористости мишени наряду с образованием абляционного факела идут процессы и внутри ее.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния характеристик сдвоенных лазерных импульсов на процессы образования атомов, ионов и оксидов урана в приповерхностной плазме и развитие применения методов лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектromетрии для анализа пористых мишеней, содержащих сухие растворы солей шестивалентного урана.

Результаты и их обсуждение

Для разработки методики получения оксидных соединений урана и определения его в сухих растворах с помощью лазерной атомно-эмиссионной спектromетрии со сдвоенными лазерными импульсами в качестве объектов исследования были взяты комплексы шестивалентного урана, в частности гексагидрат уранилнитрата и уранаты аммония. Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектromетр LSS-1. Источником возбуждения плазмы в спектromетре являлся неодимовый лазер сдвоенных импульсов (модель LS2131 DM), обладающий широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов E (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между ними (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны $\lambda = 1064$ нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на переднюю поверхность двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входную щель двух спектromетров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС-линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектров осуществлялся синхронно с приходом второго импульса. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей урана нами были выбраны беззольные фильтры с диаметром пор 1–2 нм. Для проведения экспериментов кусочек

фильтра размером $8 \times 8 \text{ мм}^2$ наклеивался на держатель образцов, а затем на поверхность фильтра наносились водные растворы солей урана различной концентрации.

Для исследования эффективности влияния второго импульса на процессы образования оксидных соединений урана в приповерхностной плазме при воздействии лазерного излучения на мишень изучена динамика свечения ряда атомных и ионных линий урана. Следует отметить, что спектр урана очень богат этими линиями (порядка 10 000 [12]), вследствие чего интенсивности линий в дуговых и искровых спектрах как нейтральных, так и однократно ионизованных атомов малы по сравнению с интенсивностями линий в спектрах элементов (Cu, Be и др.) [13].

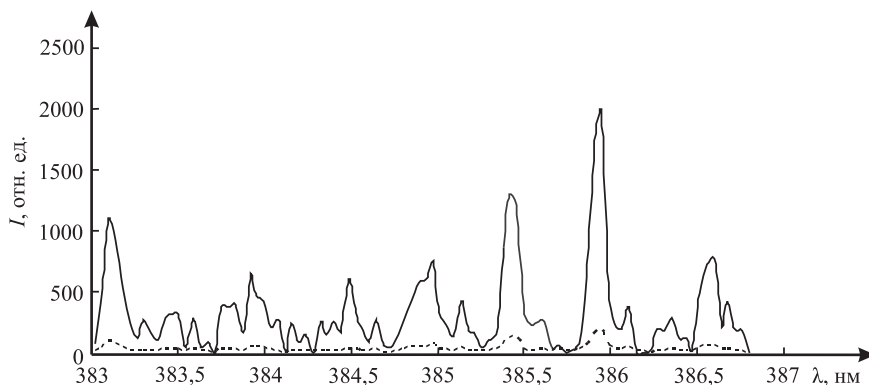


Рис. 1. Зависимость изменения интенсивности атомных и ионных линий U от величины временных интервалов между импульсами: 1 – 6 мкс; 2 – 0 мкс

В качестве типичного примера на рис. 1 приведены зависимости изменения интенсивности I атомных и ионных линий (наиболее интенсивных) U от величины временного интервала между импульсами. Задержка первого импульса составляла 130 мкс, а второго – 130 и 136 мкс при энергии накачки 17 Дж ($E \approx 67 \text{ мДж}$). Абляция мишени и возбуждение спектров осуществлялись сфокусированным излучением сдвоенных лазерных импульсов.

Как видно из приведенных спектров (см. рис. 1), наиболее сильными в спектре являются ионные линии U II – 385,466 нм и U II – 385,958 нм, линии нейтральных атомов значительно слабее (U I – 385,173 нм и U I – 386,117 нм) [14]. Интенсивность линий в спектрах существенно зависит от временного интервала между импульсами. При нулевом интервале их интенсивность почти на порядок меньше, чем при интервале 6 мкс.

При разработке методик количественного определения урана в сухих растворах на фильтры было нанесено по 25 мкл раствора изучаемого элемента с концентрацией урана (%): 5, 0,5, $5 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3}$. Диаметр пятна разрушения при воздействии сфокусированного излучения лазера составил 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации 5 % приходится $2 \cdot 10^{-7}$ г исследуемого химического элемента, при концентрации $5 \cdot 10^{-1}$ % – $2 \cdot 10^{-8}$ г и т. д. На рис. 2 приведен градуировочный график для определения концентрации урана по одной из наиболее интенсивных в спектрах ионной линии U II ($\lambda = 385,958 \text{ нм}$). Для измерений использованы следующие параметры лазерных импульсов: интервал между импульсами – 6 мкс, энергия импульсов – 67 мДж.

Динамика развития процессов абляции и изменения количества ионов урана в приповерхностной плазме от энергии импульсов излучения ($10 \div 60 \text{ мДж}$) и временных интервалов между сдвоенными импульсами ($0 \div 14 \text{ мкс}$) исследована при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей уранатов аммония (концентрация 5 %) в атмосфере воздуха (рис. 3).

Полученные результаты на качественном уровне можно объяснить следующим образом. Вблизи поверхности образца с сухим остатком солей, содержащих металлы, пробой факела эрозивных металлических атомарных паров и нанокластеров

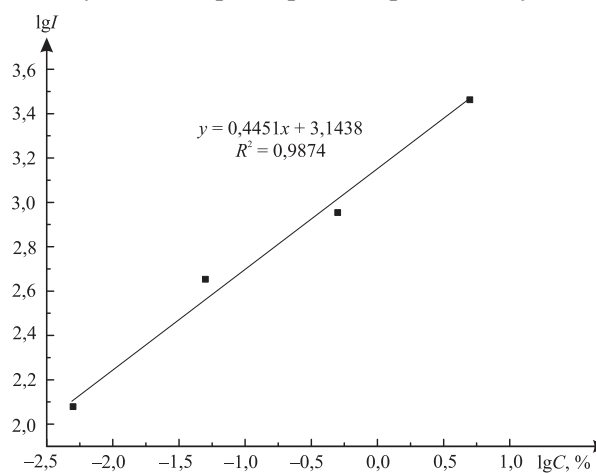


Рис. 2. Градуировочный график для определения урана в продуктах реакции

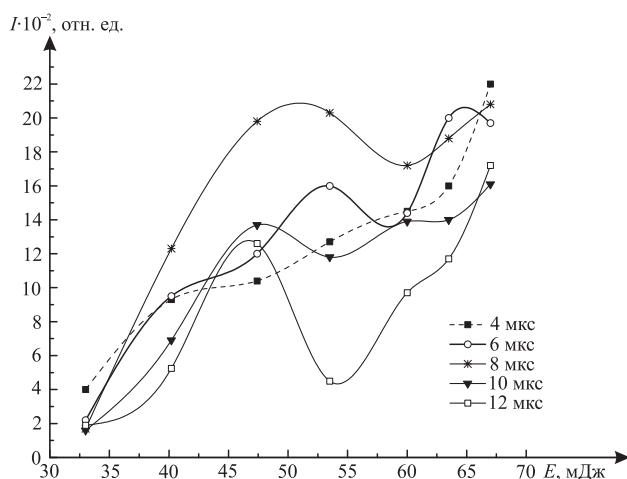


Рис. 3. Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda = 385,958$ нм) в спектрах уранатов от энергии лазерных импульсов при различных межимпульсных интервалах

кокипящие элементы будут быстро испаряться с несколько большей глубины поверхности, чем при воздействии только света.

Плазмохимический метод получения ультрадисперсного порошка оксидов урана обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединений и при использовании мощных установок отличается достаточно высокой производительностью. Кроме того, температура плазмы, достигающая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций ($10^{-3} \div 10^{-7}$ с). Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Получение ультрадисперсных порошков в газоразрядной импульсной плазме характеризуется чрезвычайно высокими скоростями охлаждения высокотемпературного состояния реакционной системы, которые существенно выше, чем в большинстве процессов химического получения ультрадисперсных порошков, а пары урана горят уже при температуре $150 \div 250$ °С, благодаря чему уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении [17]. Здесь следует также отметить, что при изготовлении порошок диоксида урана может иногда спонтанно окисляться с образованием оксидов с высоким кислородным коэффициентом [18]. Вероятность спонтанного или, как еще называют [19], импульсного окисления порошка зависит от его активности, являющейся прежде всего функцией удельной поверхности и кислородного коэффициента. Порошок с малым размером частиц (с большой удельной поверхностью) или с низким кислородным коэффициентом в большей степени подвержен спонтанному окислению, чем более крупный порошок или порошок с повышенным содержанием кислорода относительно урана [19, 20]. Самопроизвольный разогрев и окисление большой массы (например, в контейнере на воздухе) порошка диоксида урана с полной удельной поверхностью более $3,5$ м²/г рассмотрен в [21]. Рентгеноструктурный анализ показывает наличие фаз U_3O_7 или U_3O_8 , если окислено не менее 5 % порошка.

* * *

Настоящее исследование с использованием метода лазерного искрового спектрального анализа показало, что возбуждение сдвоенными лазерными импульсами анализируемой пористой поверхности является перспективным направлением при количественном анализе сухих остатков различных растворов. Показана перспективность лазернохимического получения нанокластеров оксидов урана с одновременной возможностью определения содержания урана с хорошей чувствительностью. Применение указанного метода для синтеза ультрадисперсных порошков других соединений может привести к расширению возможностей прикладного использования энергии лазерного излучения.

1. Путренко О.И., Янковский А.А. // ЖПС. 1971. Т. 15. № 4. С. 596.
2. Каск Н.Е., Мичурин С.В. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 31. № 9. С. 6.

происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения над значением, необходимым для образования факела [15].

При режиме сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Большинство авторов рассматривают образующиеся аэрозольные частицы как фактор, облегчающий повторный пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц [16]. Отсюда следует, что средняя температура мишени в зоне облучения будет значительно выше, чем при моноимпульсном воздействии. В этом случае увеличение температуры приводит к активизации диффузионных процессов и даже при небольшом увеличении температуры (на $50 \div 100$ °С) и времени воздействия лег-

3. Фадаиян А.Р., Воропай Е.С., Зажогин А.П. // Материалы III Междунар. науч.-практ. конф. «Проблемы инженерно-педагогического образования в Республике Беларусь», Минск, 23–24 окт. 2008 г. Мн., 2009. С. 351.
4. Бураков В.С., Боханов А.Ф., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. // Квант. электроника. 2003. Т. 33. № 12. С. 1065.
5. Зажогин А.П., Фадаиян А.Р. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2008. № 3. С. 15.
6. Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Ермалицкая К.Ф., Зажогин А.П. // Материалы Междунар. конф. «НАНО-2009». Екатеринбург, 2009. С. 245.
7. Букин О.А., Свириденков Э.А. и др. // Квант. электроника. 1997. Т. 24. № 5. С. 725.
8. Мажукин В.И., Носов В.В. // Там же. 2005. Т. 35. № 5. С. 454.
9. Фадаиян А.Р., Зажогин А.П. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2009. № 2. С. 14.
10. Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Зажогин А.П. // Сб. науч. трудов VII Междунар. науч. конф. «Лазерная физика и оптические технологии». Мн., 2008. Т. 2. С. 169.
11. Scaffidi J., Pearman W., Carter J.C. et al. // Appl. Opt. 2004. Vol. 43. P. 6492.
12. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. М., 1953.
13. Зайдель А.Н., Калитиевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.; Л., 1960.
14. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М., 1962.
15. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 301.
16. Воробьев В.С. // Там же. 1993. Т. 163. № 12. С. 51.
17. Смирнов Б.М. // Там же. 2000. Т. 170. № 5. С. 495.
18. Локтев И.И., Александров А.Б., Вергазов К.Ю., Гузеев В.В. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2004. Т. 307. № 6. С. 84.
19. Parks V.H., Hille N.W. Patent 4751098 USA. Westinghouse Electric Corp. Reoxidation of partially oxidizable powders. June 14, 1988.
20. Larson R.I., Ringle R.P., Harmon J.L. Patent 5066429 USA. General Electric Company. Method for passivating uranium oxides to control oxidation, and the oxidation resisting uranium product there of. Nov. 19, 1991.
21. Потоскаев Г.Г., Курсков В.С., Балагуров Н.А. Пат. 2456731 РФ. Способ получения топливных таблеток. Оpubл. 1999. Бюл. № 14.

Поступила в редакцию 23.03.11.

Анатолий Иванович Комяк – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

Дмитрий Степанович Умрейко – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.