

Рис. 6. Сравнение скорости абляции облученного (350 мрад) и необлученного образцов

мелкие, часть которых синтезировалась из газовой фазы.

Химический состав частиц, удаленных из кратера лазерной абляции, схож по химическому составу с исходным полимером.

Полученные экспериментальные данные подтверждают влияние гамма-радиации на лазерную

абляцию ПВДФ, и позволяют дополнить существующую модель лазерной абляции полимера.

Работа выполнена в рамках задания 6.04 подпрограммы «Полимерные материалы и технологии» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

Работа выполнена при поддержке Института проблем химической физики Российской академии наук (Московская обл., Черноголовка).

Список литературы

1. Ольхов Ю.А., Аллаярлов С.Р., Толстопятков Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А., Добровольский Ю.А., Диксон Д.А. Влияние непрерывного излучения CO₂-лазера на термические и молекулярно-топологические свойства политетрафторэтилена // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 1. С. 65-77.
2. Пудов В.С., Бучаченко А.Л. Радикальные реакции деструкции и стабилизации твердых полимеров. // Успехи химии. 1970. Вып. 1. С. 130-157.
3. Yoshio K., Sandra S. // Polym. Degrad. and Stab. 1992. V. 35. P. 99.

EFFECT OF PRELIMINARY GAMMA IRRADIATION ON LASER ABLATION OF POLY(VINYLDIFLUORIDE)

L.A. Kalinin¹), P.N. Grakovich¹), S.R. Allayarov²)

¹) V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of NAS Belarus, 32a Kirov str., 246050 Gomel, Belarus

²) Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,

1 Academician Semenov ave., 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

The process of laser ablation of poly(vinylidene fluoride) preliminary treated with γ -radiation is investigated. The main ablation parameters as well as characteristics of ablation plume and deposits are determined as function of dose of preliminary γ -irradiation. The data obtained allowed to refine the existing conception on laser ablation of polymers.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА И АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

А.И. Комяк, Н.П. Вилейшикова, А.А. Зажогин, Е.В. Комяк

Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, zajogin_an@mail.ru

Методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов четырех- и пентавалентного урана с органическими лигандами при светодиодном облучении (430-450 нм) растворов UO₂(ClO₄)₂·5H₂O в ацетоне. Установлена возможность осаждения комплексов четырех- и пентавалентного урана из продуктов фотоконденсации ацетона на пористую поверхность оксидированного алюминия. При осаждении продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористую поверхность оксидированного алюминия образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры урана переменной валентности практически не растворимые в воде и водно-органических смесях. При нагревании подложки с осажденным пероксидом урана при температуре 400-450°C можно получить оксид урана типа β -UO₃, а температурах 500-600°C - различные формы U₃O₈. Методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1) исследован процесс формирования активированной поверхности при воздействии мощных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность оксидированного алюминия. Показано, что управлять процессами плазмохимического образования оксидов урана можно, изменяя как плотность падающей энергии лазерного излучения, так и время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса. При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозоль, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая 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 (10⁻⁵-10⁻⁸ с) в плазме и на поверхности твердого тела. Выбирая энергию импульсов и междимпульсный интервал

можно управлять процессами поступления урана как в плазму, так и на поверхности твердого тела. Обсуждены возможные причины, объясняющие получаемые результаты.

Введение

Известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и два эффективнее других технических усовершенствований. Так, в работе [1] показано, что с повышением температуры термообработки до 1000°C активный компонент катализатора U/Al_2O_3 переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления. Одним из перспективных способов является получения урановых катализаторов в виде пленок оксидов урана на твердом носителе.

В настоящее время технологии обработки материалов ультракороткими лазерными импульсами широко используются в мире для производства и создания сложных 2-х и 3-х мерных микро- и наноструктур в металлах, полупроводниках, прозрачных материалах, полимерах и др. Лазерные технологии для получения микро- и наноструктур на поверхности металлов и сплавов важны для различных применений: при производстве приборов опто- и наноэлектроники, в технологиях хранения информации, в методиках управления механическими и оптическими свойствами твердых тел, в биомедицинских применениях, а также для научных исследований (фотонные кристаллы, плазмонные устройства и т.д.) [2].

В этой связи становится актуальным систематическое изучение физических механизмов взаимодействия оптического излучения с поверхностью металла, а также определение и получение оптимальных лазерных режимов (интенсивности и длительности лазерных импульсов, частоты следования, параметров сканирования лазерного пучка) для контролируемого микро- и наноструктурирования поверхностей объемных материалов и нанесенных на поверхность подложек пленок с использованием лазерных импульсов с различными параметрами с учетом термодинамических характеристик, исходных механических свойств и качества поверхности облучаемого материала.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов получения оксидов урана переменной валентности на поверхности оксидированного алюминия. Для этого нами методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования комплексов урана переменной валентности при облучении растворов $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ацетоне при светодиодном облучении (430-450 нм) [3], осаждения их на пористую поверхность оксидированного алюминия с последующим преобразованием в высокорекреационные оксиды урана.

Основная часть

При осаждении продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористой поверхности оксидированного алюминия образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры преимущественно шестивалентного пероксида урана. Для получения высокорекреационных оксидов урана на поверхности оксида

алюминия использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Плавнение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd³⁺ (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ≈ 15 нс. Фокусное расстояние объектива 104 мм. Для уменьшения плотности энергии на мишени она располагалась на расстоянии 109 мм. Зависимости интенсивности ионной линии урана U II ($\lambda=385.958$ нм) в эмиссионных спектрах от энергии импульсов для различных междуимпульсных интервалов приведены на рис. 1. При обработке поверхности использовался временной интервал между сдвоенными импульсами 8 мкс.

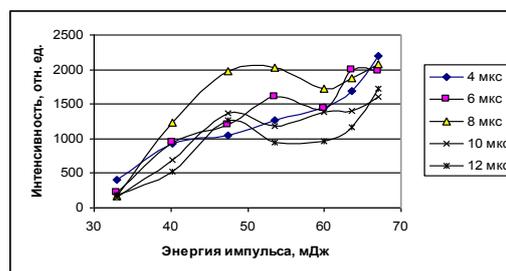


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии урана U II ($\lambda=385,958$ нм) в эмиссионных спектрах от энергии импульсов для различных междуимпульсных интервалов

Общий вид обработанной поверхности приведен на рис. 2.



Рис. 2. Общий вид обработанной поверхности

Изображения поверхности оксидированного алюминия с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, приведены на рис. 3 (x 300).

В связи с тем фактом, что получаемые продукты адсорбированы на поверхности пор оксидированного алюминия, не удается применить выше приведенные прямые оптические методы определения оксидов урана. Для полуколичественной оценки содержания урана в порах использовался вышеприведенный спектрометр.

Нами для получения триоксида урана $\beta-UO_3$ прокатка оксидированного алюминия проводилась при температуре процесса 420°C. Для получения U_3O_8 можно использовать температуры 500-600°C, что ниже температуры плавления алюминия ($T_{\text{плвл}} = 660^\circ\text{C}$).

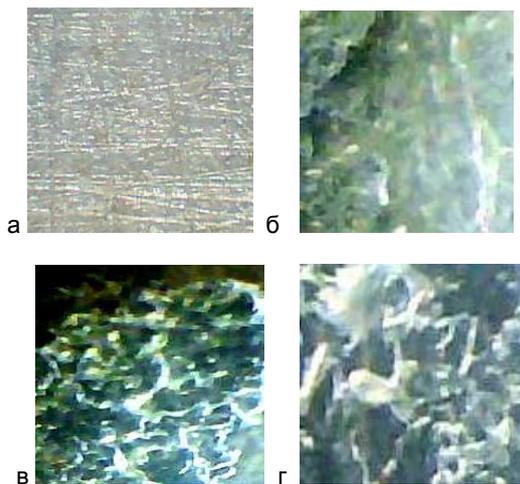


Рис. 3. Изображение поверхности оксидированного алюминия: а – с осажженным пероксидом урана; б, в, г – то же, что «а» после обработки лазером по площади (б – энергия 2 импульсов по 24 мДж; в – 10 импульсов по 10 мДж; г – 10 импульсов по 24 мДж)

Для получения структур на поверхности материала с минимальными размерами (десятки нанометров), следует выбирать режим воздействия ультракороткими лазерными импульсами без абляции с плотностью энергии импульса ниже порога абляции, но выше порога плавления, обеспечивающий процессы сверхбыстрого нагрева, плавления и рекристаллизации поверхности металла. Другими словами, технологии создания

на поверхности металла структур минимального размера в наномасштабной области основываются на физических процессах, приводящих к затвердеванию поверхности вещества при сверхвысоких скоростях охлаждения после окончания воздействия лазерными импульсами.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. 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^{-5} – 10^{-8} с) в плазме и на поверхности твердого тела. Выбирая энергию импульсов и междупульсный интервал, можно управлять процессами поступления урана как в плазму, так и на поверхность твердого тела.

Список литературы

1. Исмагилов З.Р., Кунцевич С.В., Кузнецов В.В. и др. // Кинет. катал. 2007. Т. 48. № 5. С. 544-553.
2. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П. и др. // Труды Физического института им. П.Н. Лебедева. 1993. Т. 217. С. 3-12.
3. Зажоин А.П., Зажоин А.А., Комяк А.И., Умрейко Д.С. // Журн. прикл. спектр. 2007. Т. 74. № 5. С. 565-568.

STUDY INTO THE PROCESSES OF THE URANIUM AND ALUMINUM OXIDES NANOCCLUSERS FORMATION AT THE SURFACE OF OXIDIZED ALUMINUM BY DOUBLE LASER PULSES

A.I. Komyak, N.P. Vileishikova, A.A. Zajogin, E.V. Komyak

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, zajogin_an@mail.ru

Using the methods of IR and electron absorption, the processes of the photochemical formation of the nanoclusters of tetra- and pentavalent uranium with organic ligands on LED-illumination (430-450 nm) of $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ solutions in acetone have been studied. The possibility of deposition of tetra- and pentavalent uranium complexes from the acetone photocondensation products onto a porous surface of oxidized aluminum has been demonstrated. When the acetone and uranium photocondensation products are deposited onto the porous surface of oxidized aluminum with the help of hydrogen peroxide, the formed variable-valence uranium nanoclusters are strongly bonded with the substrate and practically insoluble in water and water-organic mixtures. On heating of the substrate with the deposited uranium peroxide, at temperatures of 400-450°C one can obtain the β - UO_3 -type uranium oxide and at temperatures of 500-600°C – different forms of U_3O_8 . By multichannel atomic-emission spectrometry with the use of a LSS-1 spectrometer, the formation of the activated surface under the effect of high-power double laser pulses on the surface of oxidized aluminum has been studied experimentally. It has been shown that the plasmochemical formation of uranium oxides may be controlled by changes in the power density of incident laser radiation and in the delay time of the second laser pulse arrival. Owing to the use of double laser pulses, the initial processes of the plasma formation are superimposed by the heating and evaporation processes of aerosols due to the effect of the second pulse. At temperatures approximating several tens of thousands of degrees, the plasma contains ions, electrons, radicals, and neutral particles in the excited state. The presence of such particles results in high-speed interactions and fast reactions (10^{-5} - 10^{-8} s) in the plasma and at the surface of a solid. Proper selection of the pulse energy and of the interpulse time enables one to control the processes of uranium arrival into the plasma and at the solid surface. The results obtained have been analyzed and explained.