

Лазерное испарение мишеней из сложного оксида церия и иттрия для задач плазменной сепарации компонентов

© Н.Н. Антонов, С.Д. Кузьмичёв, М.Д. Платонов, А.О. Серов

Объединенный институт высоких температур РАН,
125412 Москва, Россия
e-mail: platonov.md@yahoo.com

Поступило в Редакцию 11 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 1 ноября 2025 г.

Принято к публикации 13 ноября 2025 г.

Концепция плазменной сепарации смесей оксидов включает в себя, в качестве одного из этапов, конвертацию этих смесей в плазменный поток. Проведено экспериментальное исследование процессов конвертации конденсированной смеси модельных веществ в паровую фазу с помощью излучения квазинепрерывного лазера с длиной волны 1067 nm. Экспериментально продемонстрирована возможность испарения в вакууме мишени, состоящей из смеси тугоплавких сложных оксидов церия и иттрия, с производительностью на уровне 10 g/h, в условиях, отвечающих требованиям к источнику пара для процесса плазменной сепарации компонентов. Определена плотность мощности излучения на уровне $1 \cdot 10^6$ W/cm², при которой наблюдается оптимальное соотношение скоростей испарения и нежелательной наработки крупнодисперсных частиц в продуктах разрушения мишени. На нестационарной стадии процесса наблюдается инконгруэнтность испарения компонентов, которая в дальнейшем может быть использована для обогащения материала мишени наименее летучими компонентами. Реализация такого обогащения концептуально позволит снизить требования к производительности процесса плазменной сепарации.

Ключевые слова: лазерное испарение, плазменная сепарация, оксиды редкоземельных металлов, волоконный лазер.

DOI: 10.61011/JTF.2026.03.62541.260-25

Введение

Для реализации процесса плазменной сепарации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) по группам масс компонентов необходимо разработать способ испарения исходных веществ, механизмы их ионизации и процедуру подачи плазменного потока в камеру сепарации [1]. В данной работе лазерное испарение рассматривается как один из возможных способов получения пара тугоплавких оксидов для этого процесса. Требования к источнику пара для плазменной сепарации подразумевают достижение скорости испарения вещества на уровне сотен граммов в час при минимальном количестве осколков, капель и кластеров в потоке пара. Большая часть современных исследований процессов лазерного испарения веществ направлена на осаждение плотных однородных тонких пленок при конденсации пара на подложке (pulse laser deposition, PLD). Получение плазменного или однофазного парового потока — важное условие успешного проведения этих процессов. Основным направлением здесь служит использование ультракоротких импульсов излучения с малой энергией. Однако в этом случае производительность оказывается недостаточной для решения задач плазменной сепарации, а удельные энергозатраты неприемлемыми. Так, например, принудительное снижение энергии импульса ниже $1 \mu\text{J}$ при пикосекундной длительности и плотности мощности $I_0 \sim 10^{11} - 10^{12}$ W/cm² приводит к

существенному снижению вероятности конденсации в газовой фазе. Однако при этом максимальная измеренная средняя скорость бескапельной абляции металлов достигает лишь 1 g/h, при максимальной возможной средней мощности излучения применяемых лазеров [2,3]. Применение ультракоротких импульсов для целей сепарации ограничивается еще и тем, что при плотности мощности $I_0 \geq 10^{10}$ W/cm² возникает высокоионизованная плазма с энергией ионов 100 eV и выше, что не позволяет осуществить эффективное разделение элементов в скрещенных электрическом и магнитном полях в камере сепарации. Более высокая скорость испарения достигается при использовании квазинепрерывных лазеров при длительности импульсов в сотни микросекунд. Ориентиром для оценки средней скорости испарения (Y) такими лазерами может служить известная производительность получения наночастиц оксидов (Y_n) при помощи лазерного испарения в атмосфере буферного газа, в частности, воздуха. Подтверждением этому служит вывод работы [4], где показано, что при плотности мощности порядка 10^6 W/cm², характерной для этого случая, конденсация пара Y_n происходит только в результате смешения его с воздухом. Максимальные значения Y_n зависят от термодинамических свойств испаряемых оксидов и параметров излучения. Например, при испарении оксида циркония излучением CO₂-лазера со средней мощностью 4 kW с плотностью мощности в пятне на уровне 10^6 W/cm² достигнута Y_n 90 g/h [5],

при испарении смеси оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 излучением CO_2 -лазера со средней мощностью $665 \text{ W} - 60 \text{ g/h}$ [4]. Волоконные лазеры ближнего инфракрасного (ИК) диапазона с меньшей средней мощностью обеспечивают несколько меньшую производительность [6], однако надо учесть, что в этих процессах энергоэффективность волоконных лазеров в несколько раз выше, чем у CO_2 -лазеров. Одной из известных причин недостаточной производительности, вскипания вещества под поверхностью мишени с выбросом вышележащих фрагментов, является слабое поглощение излучения в материале. Например, так происходит при использовании излучения в ближнем ИК диапазоне для испарения оксидов в воздухе [6]. Однако известно, что при высокой температуре в некоторых оксидах коэффициент поглощения излучения в видимом и ближнем ИК диапазоне увеличивается с нагревом, и в случае плавления в вакууме не уменьшается после остывания. Эффект в чистом веществе объясняют повышением концентрации вакансий кислорода в основной кристаллической решетке, в случае наличия примесей в материале однозначного объяснения нет [7]. Изложенные обстоятельства оправдывают вывод о правомерности экспериментального исследования возможности применения высокоэффективных и практических в использовании волоконных лазеров ближнего ИК диапазона для испарения смеси оксидов в вакууме, в условиях, соответствующих требованиям к источнику пара для проведения процесса плазменной сепарации компонентов.

Оксиды нерадиоактивных редкоземельных металлов могут служить модельными веществами для проведения экспериментов по разработке технологии плазменной сепарации ОЯТ [8]. Кроме того, до температуры 1673 K стехиометрический диоксид церия по теплофизическим свойствам близок к диоксиду урана [9].

Цель настоящей работы — изучение лазерного испарения в вакууме (с помощью волоконного лазера с длиной волны 1067 nm) мишеней, изготовленных из смеси оксидов Y_2O_3 и CeO_2 , которые моделируют компоненты ОЯТ в процессе конвертации конденсированного вещества в поток плазмы. Основные исследуемые параметры: скорость испарения конденсированной смеси, количество крупнодисперсной фракции, динамика состава пара и мишени на различных стадиях испарения.

1. Методика и условия эксперимента

В настоящей работе представлены результаты исследований лазерного испарения мишеней на основе смеси оксидов церия и иттрия (далее — мишени $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$) с атомарным соотношением $[\text{Y}]:[\text{Ce}] = 1:1.14$, а также мишеней из керамики, содержащих только простые оксиды этих элементов. Диаметр цилиндрических мишеней 18 mm , высота 15 mm . Количество примесей в мишени не более 20 ppm (по данным производителя „НПФ Люминофор“). Согласно проведенному рентгенофазовому

анализу (РФА), исходная мишень из смеси оксидов содержит три кристаллические фазы: сложные оксиды $\text{Y}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_{1.7}$, $\text{Y}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$ и оксид иттрия Y_2O_3 .

Для испарения мишеней был использован волоконный квазинепрерывный (с модуляцией выходной мощности) лазер (IPG Photonics) на длине волны 1067 nm , с параметром M_2 лазерного пучка 1.05 . Лазер сопряжен с системой коллимирования, фокусировки луча и сканирования мишени по программируемым алгоритмам (АТЕКО ТМ). Пучок считался гауссовым, диаметр сфокусированного пучка излучения на мишени по уровню снижения плотности мощности до 13.6% составлял 0.13 mm . Задавалось растровое сканирование верхнего основания цилиндрической мишени, число проходов поверхности составляло от 1 до 8 (за каждый проход проводилось сканирование по двум перпендикулярным растрам). При этом максимальное время сканирования достигало 2 min . Задаваемая плотность расположения линий растра составляла 20 mm^{-1} . Во время выстрела луч не перемещался относительно мишени, задаваемая плотность расположения областей испарения на каждой линии составляла также 20 mm^{-1} . Согласно заданному режиму, на линиях происходило частичное наложение пятен излучения от выстрелов, следующих друг за другом. Скорость перемещения луча между выстрелами (в том числе при переходе от линии к линии) составляла 5 m/s . Устанавливалась длительность лазерного импульса $100 \mu\text{s}$ (длительности импульса и холостого хода по линии растра при данном виде модуляции одинаковы).

При проведении необходимых оценок порогов развитого испарения CeO_2 и Y_2O_3 мы исходили из следующего. Поскольку при сканировании происходило частичное перекрытие пятен излучения, излучение попадало на предварительно разогретую поверхность мишени; это проявлялось в ярком послесвечении просканированной поверхности. Поэтому необходимые оценки порога развитого испарения CeO_2 и Y_2O_3 проведены с использованием наиболее высокотемпературных значений теплофизических параметров твердых оксидов стехиометрического состава [9–11]. При нашей постановке эксперимента выполняется условие

$$t_{\text{imp}} \ll r_{\text{las}}^2 / \chi$$

нужно где r_{las} — радиус пятна излучения, χ — коэффициент температуропроводности, t_{imp} — длительность импульса лазерного излучения.

Оно означает, что в течение лазерного импульса потерями энергии на теплопроводность в поперечном направлении можно пренебречь.

Временной порог возникновения стационарного („развитого“) испарения в течение лазерного импульса (t_{evp}) для простых оксидов оценен по формуле [12,13]:

$$t_{\text{evp}} = \frac{L_{\text{evp}}^2 \rho^2 \chi}{(1 - R)^2 I_0^2},$$

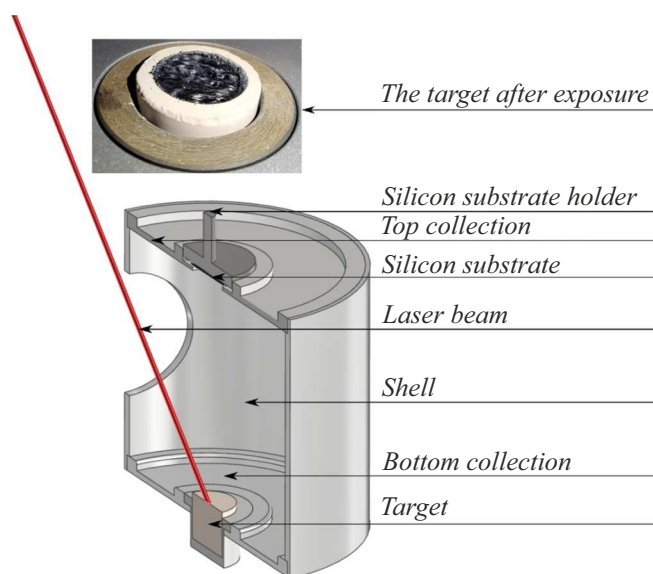


Рис. 1. Экспериментальный модуль и мишень $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ после воздействия лазерного излучения с плотностью мощности $1.5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ и одного прохода.

где L_{evp} — удельная теплота испарения, ρ — объемная плотность, R — коэффициент отражения, I_0 — плотность мощности падающего излучения. Порог преодолевается ($t_{\text{evp}} \ll 100 \mu\text{s}$): для CeO_2 — почти во всем диапазоне используемой интенсивности; при испарении Y_2O_3 — только при значениях интенсивности более $2 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$, которые близки к максимальным для используемого в работе лазера и фокусирующей системы.

Расположение мишени внутри камеры объемом около 1 m^3 определялось необходимостью учитывать требование к установке плазменной сепарации, где радиус траектории ионов составляет несколько десятков сантиметров [1]. Это требование определило размещение мишени на значительном расстоянии (80 cm) от входного оптического окна, расположенного под углом $\sim 45^\circ$ к испаряемой поверхности; поверхность мишени располагалась горизонтально. Такое размещение позволило значительно снизить загрязнение входного просветленного окна продуктами испарения, тем не менее для его защиты внутри камеры устанавливались дополнительные сменные, оптические стекла с просветлением на 1067 nm , пропускание которых периодически проверялось путем измерения средней мощности излучения, проходящего через них в камеру (с помощью прибора UP55-600F-HD Gentec EO). Давление остаточного воздуха в камере устанавливалось на уровне 0.04 Pa . Средняя мощность излучения в области мишени в экспериментах достигала 250 W , I_0 — $2.3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ при максимальной мощности лазерного импульса. Коллектор для улавливания испаряемого вещества представляет собой полый разборный металлический цилиндр диаметром 100 mm , окружающий мишень со всех сторон, имеющий отверстия для ввода излучения и установки миниатюрных

подложек из полированного кремния ($10 \times 20 \text{ mm}$). Фотография экспериментального модуля и мишеней после воздействия лазерного излучения представлены на рис. 1.

Измерения средней скорости разрушения мишени и эффективности сбора продуктов разрушения коллектором проводились на основании сравнения соответствующих масс, измеренных до и после испарения. Образование покрытия в виде пленки было обнаружено только на обечайке и верхней части коллекторной сборки. В то же время фрагменты разрушения (капли и осколки) размером более $15 \mu\text{m}$ не удерживались на обечайке и верхней части коллектора и накапливались на нижнем коллекторе (за исключением тех, что покинули исследуемую область через боковое отверстие в коллекторе, предназначенное для ввода лазерного излучения). В пленку на верхней и боковой части коллектора встраивались капли и осколки в основном микронных и субмикронных размеров. Их масса была оценена исходя из анализа СЭМ изображений и составила не более 2% от массы пленки.

Состав пара в камере во время испарения мишени определялся при помощи квадрупольного масс-анализатора RGA300XTM. Изображения пленок, осажденных на коллектор в результате конденсации пара, поверхностей мишеней и их элементный состав получены при помощи СЭМ LEO 1430 с приставкой INCA для проведения энергодисперсионного рентгеновского (EDX) анализа. Спектры диффузного отражения мишеней до и после испарения получены при помощи спектрофотометра СФ-56 с приставкой диффузного отражения. Для выяснения фазового состава исходных мишеней и образующегося на поверхности затвердевшего расплава получены дифрактограммы с помощью рентгеновского источника с вращающимся медным анодом Rotaflex RU-200 (Rigaku, Япония), поиск фаз велся по базе порошковых дифракционных данных ICDD PDF-2 [14].

Термогравиметрический анализ (ТГА) с дифференциальной сканирующей калориметрией затвердевшего расплава проводили на приборе SDT Q600 фирмы TA Instruments.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Скорость испарения и изменение свойств поверхности мишеней при воздействии излучения

В начальной стадии исследований была проведена серия экспериментов, направленная на получение данных о скорости испарения Y в зависимости от плотности мощности лазерного излучения I_0 для трех типов мишеней: CeO_2 , Y_2O_3 , $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$. Результаты измерения представлены на рис. 2.

Относительная погрешность измерения массовых скоростей испарения оксидов (три измерения для каждой

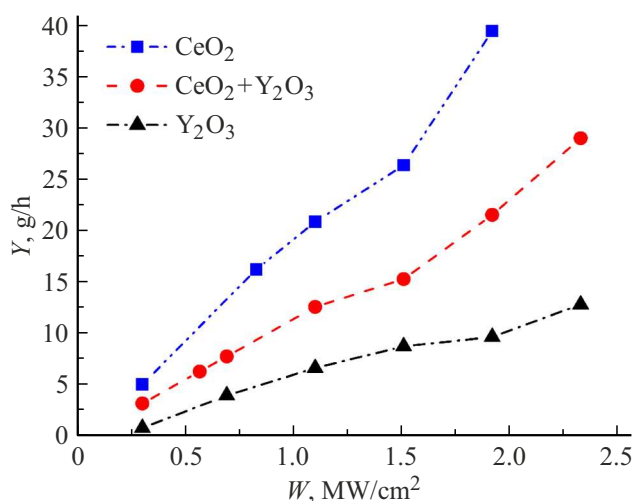


Рис. 2. Зависимости массовых скоростей испарения оксидов от плотности мощности излучения в пятне диаметром 0.13 mm.

точки) составляла не более 4% в диапазоне I_0 менее $1.5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ и 7% при более высоких значениях I_0 .

Максимальное измеренное значение Y близко к Y_n при испарении оксидных керамик импульсным CO_2 -лазером, которые получены в [4,5]. Отметим, что средняя мощность излучения в нашем случае (до 250 W) — ниже, а характеристики поглощения излучения волоконного лазера в исследуемых исходных материалах — менее оптимальные, чем у CO_2 -лазера. Отличие нашего эксперимента в том, что испарение проводится без доступа кислорода, из-за чего существенно изменяются оптические свойства исходной поверхности. Поверхность образовавшегося в вакууме непрозрачного расплава мишеней CeO_2 и $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ — темно-серого, а расплава мишеней Y_2O_3 — черного цвета, который в дальнейшем не изменяется при хранении мишени в воздушной атмосфере.

Спектры диффузного отражения исходной поверхности мишени и затвердевшего расплава подтверждают отмеченное визуальное наблюдение и приведены на рис. 3.

Наблюдаемое изменение оптических свойств мишени может привести к существенным колебаниям скорости наработки паробразного рабочего вещества плазменного конвертора, а также существенным образом влиять на состав генерируемой плазмы. Исследование материалов мишеней, состоящих из чистых простых оксидов CeO_2 и Y_2O_3 , не выявило явных различий между составом и структурой исходных образцов и образцов затвердевшего расплава, вероятно, из-за недостаточной чувствительности применяемых методов. Однако для задач плазменной сепарации наибольший интерес представляют исследования процессов испарения и свойств сложных смесей оксидов, и в данном случае были зафиксированы изменения, происходящие в материале мишени $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ при испарении в вакууме. Было обнаруже-

но, что в затвердевшем расплаве мишени $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ изменились кристаллические фазы, содержащие церий и иттрий, а именно, появились фазы $\text{Y}_{0.73}\text{Ce}_{0.27}\text{O}_{1.635}$ и $\text{Y}_{0.497}\text{Ce}_{0.503}\text{O}_{1.751}$.

В ходе проведения ТГА, при нагреве в воздухе затвердевшего расплава сложного оксида его масса увеличилась более чем на 1% при увеличении температуры до 550°C . Одновременно происходило выделение тепла. По окончании ТГА образец приобрел первоначальный цвет исходной мишени, близкий к белому. Эти результаты приводят к выводу, что при нагреве расплава в воздухе происходит окисление. Это означает, что при воздействии лазерного излучения на мишень на основе смеси $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ не только изменился фазовый состав материала мишени, но и нарушилась стехиометрия его компонентов с образованием дефицита кислорода. Отметим, что для фазы расплава $\text{Y}_{0.497}\text{Ce}_{0.503}\text{O}_{1.751}$ известна повышенная подвижность кислорода при низкой температуре из-за наличия большого количества кислородных вакансий [15]. В нашем случае, при испарении в вакууме дополнительные дефекты привели к увеличению поглощения излучения в расплаве по сравнению с исходной мишенью (рис. 3). Это увеличение должно влиять на соотношение между скоростью лазерного испарения из расплава, затвердевшего в вакууме, и скоростью испарения из исходной оксидной керамики. Изучение масштаба этого влияния будет предметом будущей работы.

На рис. 4 показано распределение отношения $[\text{Ce}]:[\text{Y}]$ по глубине в мишени после одного прохода при плотности мощности $1.1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$.

Точка вблизи нулевой координаты получена EDX-анализом верхней поверхности расплава при падении зондирующего пучка электронов сверху, поэтому она характеризует среднее значение $[\text{Ce}]:[\text{Y}]$ по глубине от нуля до глубины порядка $0.5 \mu\text{m}$, с наибольшим вкладом элементов, находящихся на поверхности; остальные приведенные значения получены при анализе материала

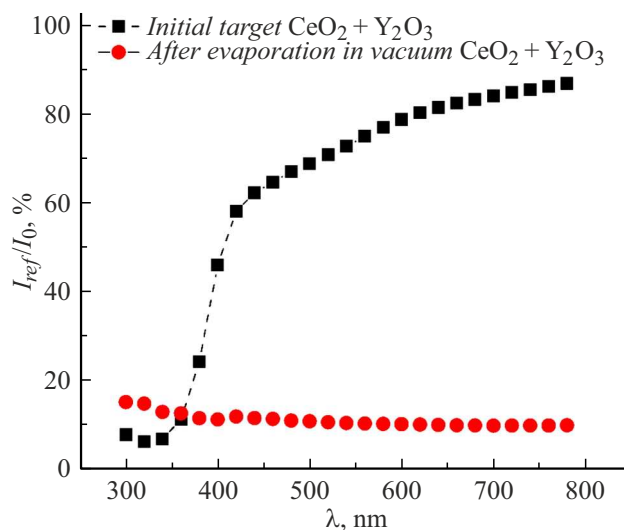


Рис. 3. Спектры диффузного отражения мишеней.

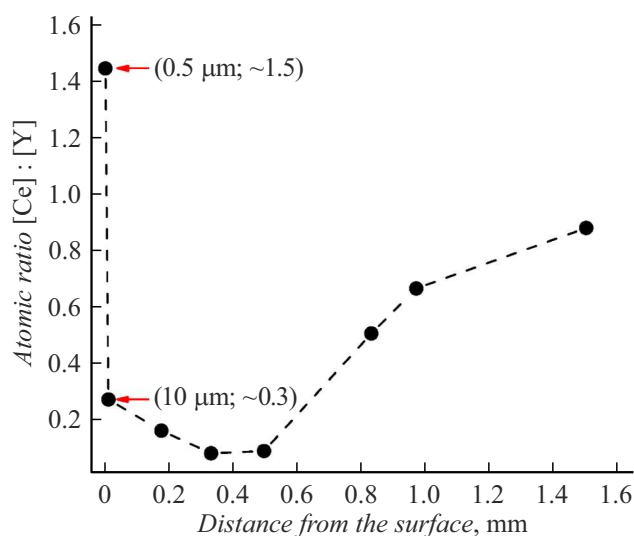


Рис. 4. Распределение $[Ce]:[Y]$ по глубине в мишени после первого прохода.

в изломе испарявшейся мишени. В точках, полученных при анализе излома, наблюдается ожидаемое обеднение церием, связанное с преимущественным испарением CeO_2 . После достижения минимума на глубине 0.3–0.4 mm внутри расплава содержание церия постепенно растет с глубиной, и в 1 mm от поверхности оно почти восстанавливается до исходного. В то же время при анализе расплава не со стороны излома, а со стороны поверхности, на ней регистрируется высокое относительное содержание церия. Это может быть результатом переосаждения на поверхность части оксида церия, обильно испаряемого при первом проходе. Этому способствует возникновение на поверхности мишени сложного рельефа после первых выстрелов лазера. Образующийся на выступающих элементах рельефа тонкий поверхностный слой, обогащенный церием, частично экранирует нижележащий расплав, поэтому дает большой вклад в концентрацию церия, измеряемую методом EDX, несмотря на малую толщину этого слоя.

2.2. Паровая фаза и осажденная пленка

Для процесса плазменной сепарации ОЯТ недопустимо наличие значительной концентрации молекул сложных оксидов элементов распада или кластеров в разделяемом потоке плазмы, которое характерно для кластерного испарения многих веществ лазерным излучением в нашем диапазоне плотности мощности [16]. Согласно разрабатываемой методике сепарации, перед введением в сепаратор из потока пара формируется плазменный поток при помощи специального разряда. Исходный состав потока рабочего вещества является важным параметром в этом процессе, поскольку возможное наличие молекул сложных оксидов в паре приведет

к необходимости повышения энергетике разряда для обеспечения диссоциации молекул.

В рамках настоящей работы проводилось исследование состава пара квадрупольным масс-спектрометром, который был расположен на расстоянии 100 см от мишени под углом 45° к поверхности испарения. Так как процесс испарения не является стационарным и равномерным, в качестве результатов измерения представлена форма спектра, полученная усреднением нескольких десятков масс-спектров. В числе ионов, присутствие которых актуально для отработки плазменной сепарации, при лазерном испарении двухкомпонентной керамики в масс-спектрометре мы наблюдаем ионы Ce^+ , CeO^+ , CeO_2^+ , YO^+ (рис. 5). Качественно состав ионов, содержащих церий, соответствует составу, наблюдавшемуся при испарении из танталовой эффузионной ячейки при 2600 K в работе [17]. В условиях измерений [17] присутствие Ce^+ в спектре объясняется фрагментацией монооксида внутри источника ионов спектрометра. Отличие наших условий испарения и высокое значение отношения пиков CeO^+ и Ce^+ не позволяют однозначно утверждать, что наличие Ce^+ является исключительно аппаратной функцией масс-спектрометра. В полученном спектре отсутствует ион Y^+ , который наблюдается при испарении Y_2O_3 из эффузионной ячейки [18]. При этом в [18] наличие Y^+ указывает на присутствие атомов этого металла именно в паре, в количестве порядка 1 %.

При испарении смесей $CeO_2 + Y_2O_3$ наблюдаются не только устойчивые молекулы, но и радикалы, поэтому на очередном этапе реализации плазменной сепарации необходимо проведение анализа распределения продуктов испарения оксидов по массам, учета различий в эффективности их ионизации и различий во времени их жизни в плазме.

Далее проводился анализ пленок CeO_2 и $CeO_2 + Y_2O_3$, получаемых в результате конденсации испаренного ма-

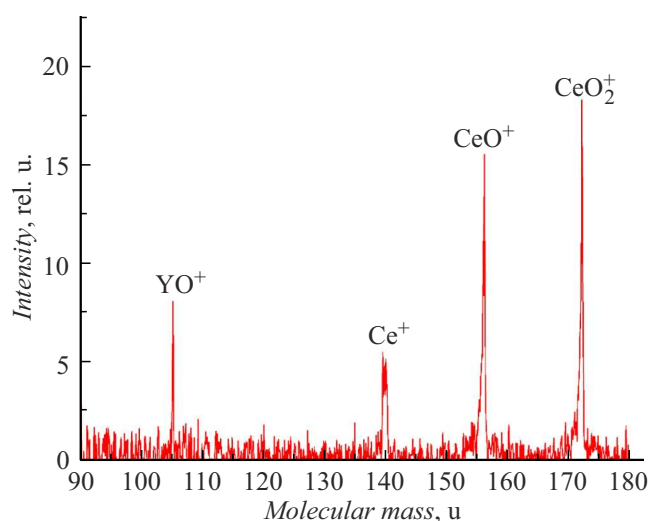


Рис. 5. Масс-спектр, отражающий состав пара при лазерном испарении смеси CeO_2 и Y_2O_3 .

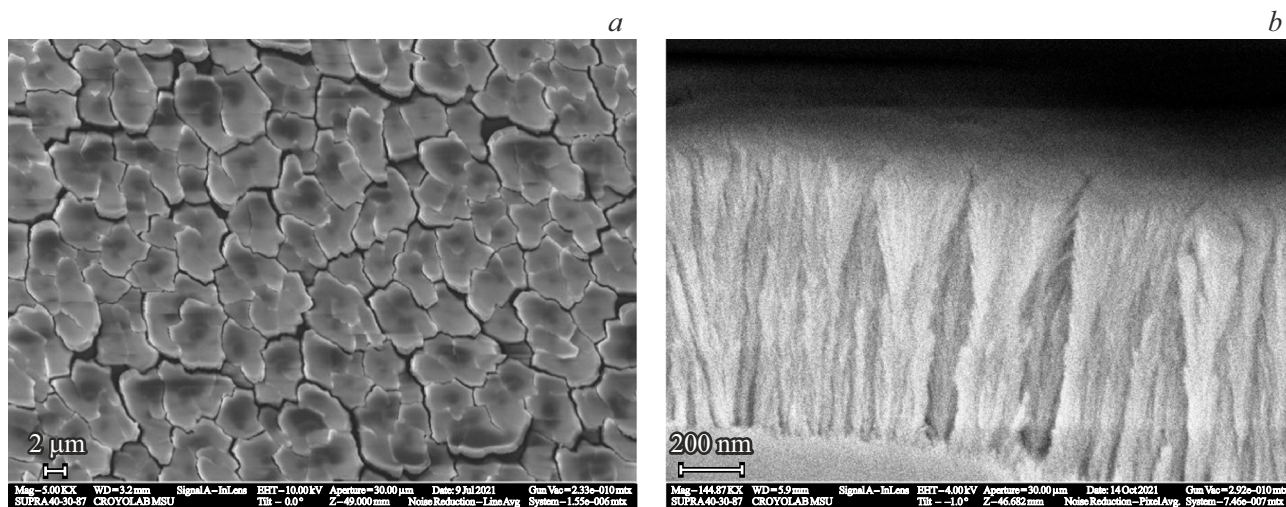


Рис. 6. *a* — изображение поверхности пленки оксида церия, осажденной на кремниевую подложку при плотности мощности лазера $2.3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$; *b* — увеличенное изображение торца отслоившейся кристаллической пленки, осажденной при конденсации пара на коллекторе.

териала. В качестве подложки коллектора использовался полированный кремний. Были получены СЭМ-изображения и проведен EDX-анализ образующихся покрытий.

Характерные СЭМ-изображения поверхности материала, осажденного на верхнем коллекторе, представлены на рис. 6, *a*. Материал представляет собой растрескавшуюся пленку.

Характерное увеличенное изображение торца пленки представлено на рис. 6, *b*. Пленка состоит из нитевидных кристаллитов, преимущественно с дендритной структурой, которая присуща пленкам, с большой скоростью осаждающимся из газовой фазы на достаточно холодных поверхностях [19,20]. Известно, что полностью отождествлять режимы процесса для получения однородной пленки с режимом получения однофазного лазерного факела при наличии плазмы некорректно [21], поэтому мы сделали вывод, что скорости роста этой пленки соответствует скорость потери массы мишени в виде атомов и молекул и, частично в виде их кластеров (для краткости, средняя скорость испарения, Y). Эффективность сепарации максимальна в случае, когда поток плазмы разделяемых веществ содержит только однозарядные ионы легких и тяжелых элементов. Если же в потоке имеются тяжелые заряженные молекулярные кластеры легких элементов, то их траектория может незначительно отличаться от траектории ионов тяжелых элементов, что приводит к перекрытию этих потоков и уменьшению эффективности плазменной сепарации.

Оценка доли молекулярных кластеров в потоке пара, исследования их зарядки, динамики их размеров и движения в плазме сепаратора для выяснения степени их влияния на характеристики метода плазменной сепарации могут оказаться важной частью дальнейшей разработки метода. Здесь отметим, что, согласно опы-

ликованным данным, образование значительного количества кластеров зависит от материала мишени и характерно только для определенных диапазонов условий. Так, в работе [22] при воздействии наносекундными импульсами излучения с длиной волны 1064 nm на полупроводниковые материалы в продуктах абляции наблюдались кластеры (до 10 % от общего числа частиц) лишь в ограниченном диапазоне плотностей мощности $2\text{--}4 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$.

В работе [16] при временных и мощностных характеристиках лазера, близких к нашим, установлено, что переход от инконгруэнтного к кластерному типу испарения нескольких сложных веществ происходит при увеличении плотности мощности в диапазоне $10^6\text{--}10^7 \text{ W/cm}^2$. Однако эта зависимость не характерна для испарения мишеней, исследуемых нами.

В табл. 1 приведены значения отношения концентраций атомов $[\text{Ce}]:[\text{Y}]$, наблюдаемые в осажденных пленках после первого прохода участка сканирования, при указанной плотности мощности лазерного излучения. EDX-анализ осажденной пленки показал преимущественное содержание в испаренном материале элемента Ce по отношению к Y. Это качественно соответствует инконгруэнтному испарению материалов с существенно различающимися давлениями насыщенных паров при заданной температуре (теплота сублимации CeO_2 и теплота реакции, по которой происходит сублимация Y_2O_3 : 562 и 2116 kJ/mol соответственно [23]). Таким образом, на начальной стадии лазерного испарения происходит газовая отгонка церия из поверхности смеси. Существенный рост $[\text{Ce}]:[\text{Y}]$ в пленке по мере увеличения I_0 в значительной части исследованного диапазона (табл. 1) противоположна той тенденции, которая, согласно [16], служит признаком кластерного типа испарения сложных веществ при лазерном испарении в этом диапазоне I_0 .

В связи с этим можно предположить, что при испарении исследуемых нами мишеней в данном диапазоне I_0 доля кластеров в потоке пара незначительна, поэтому не должна повлиять существенно на эффективность сепарации.

При высокой плотности мощности после начального прохода атомное отношение в пленке достигает значения 20 (по сравнению со значением в мишени 0.9 изменилось в 22 раза). В соответствии с этим скорость испарения Y_2O_3 из смеси очень мала (менее 1 г/ч), этим может объясняться отмеченное отсутствие иона иттрия Y^+ в спектре пара (рис. 5). Отметим, что при испарении из эффузионной ячейки твердого раствора на основе смеси Y_2O_3 с моделируемым UO_2 значительные различия в летучести индивидуальных оксидов приводят к преимущественной отгонке UO_2 из раствора [24].

Наблюдаемые зависимости можно качественно объяснить тем, что при испарении Y_2O_3 , в отличие от CeO_2 , временной порог стационарного („развитого“) испарения преодолевается только при значениях интенсивности вблизи верхнего предела, порядка $2.3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$. Поэтому в большей части диапазона I_0 происходит преимущественное испарение оксида церия.

Эксперимент показал, что при дальнейшем испарении данное соотношение и эффективность газовой отгонки снижаются; динамика соотношения $[Ce]:[Y]$ в осажденных пленках с каждым новым проходом поверхности лучом при $I_0 = 1.1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ показана на рис. 7. Чистая подложка из кремния устанавливалась в коллекторную сборку перед проходом с соответствующим номером.

Видно, что в каждом следующем проходе отношение $[Ce]:[Y]$ в пленке (а значит, и в паре) снижается, и после 7–8 прохода приближается к стационарному, близкому к отношению элементов в исходной мишени.

На рис. 8 приведены измеренные значения массовой скорости испарения двухкомпонентной мишени, каждое из которых было получено по прошествии указанного

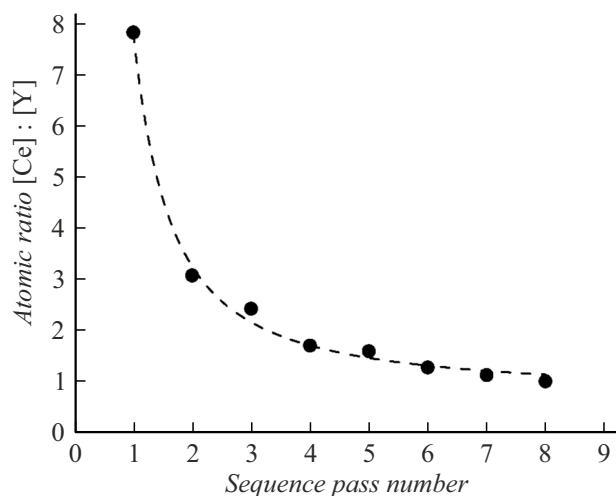


Рис. 7. Динамика соотношения $[Ce]:[Y]$ в осажденных пленках при каждом новом проходе.

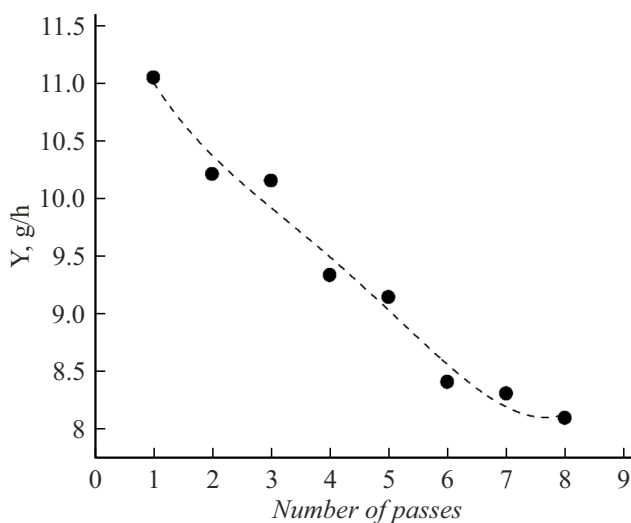


Рис. 8. Измеренные значения средней массовой скорости испарения двухкомпонентной мишени.

количества проходов мишени лучом лазера при значении $I_0 = 1.1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ (при средней мощности лазера 125 W).

Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 8, следует, что на начальных стадиях испарения массовая скорость испарения двухкомпонентной мишени снижается; после пятого прохода она становится близкой к скорости испарения мишени из простого оксида иттрия (8 и 6 г/ч соответственно) и далее не снижается. Начальное снижение скорости испарения можно качественно объяснить тем, что испаряемый слой мишени и соответственно состав пара с каждым проходом обогащаются наименее летучим оксидом иттрия, как это было отмечено выше (рис. 4 и 7).

Поскольку в результате следующих проходов лучом лазера по поверхности мишени (по застывшему расплаву) первоначально высокая эффективность газовой отгонки существенно ухудшается, для ее осуществления должен быть выстроен алгоритм обогащения атомами церия для данной модельной смеси. Алгоритм должен включать в себя удаление верхней части расплава перед следующей итерацией испарения. Предварительные наблюдения показывают, что такое удаление возможно осуществить, если использовать двухкомпонентные мишени того же состава, но обладающие более низкой кажущейся плотностью. В экспериментах с мишенями, которые были спрессованы из порошков микронных размеров без последующего спекания, установлено, что при умеренных мощностях лазерного воздействия, 20%–40% от максимальной, возможно отслоение расплавленного верхнего слоя образца. При этом основная часть мишени не разрушается и остается структурной. На рис. 9 приведена фотография спрессованной мишени после воздействия лазерного излучения с плотностью мощности на уровне $1.1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ и времени воздей-



Рис. 9. Спрессованная без спекания мишень после воздействия излучения лазера. Очевидно полное отслоение переплавленного слоя поверхности от основного тела мишени.

ствия в точке около $100 \mu\text{s}$. По внешнему виду образца можно сделать вывод, что отслоение верхнего слоя происходит уже после окончания лазерного воздействия. Шероховатость поверхности после удаления первого „обогащенного слоя“ визуальна такая же, как шероховатость внешней поверхности отслоившегося фрагмента. Отслоение происходит одним слоем либо слой раскалывается на две–три крупные части после первого прохода по гладкой поверхности. Поэтому при горизонтальном расположении испаряемой поверхности удаление этого слоя перед следующим проходом возможно при помощи механического воздействия непосредственно на отслоившийся материал. При вертикальном или наклонном расположении испаряемой поверхности переплавленный слой может быть удален, например, за счет принудительной вибрации мишени. Оба способа потребуют организации не слишком сложных вводов движения в камеру сепаратора, к примеру, сильфонного типа.

Небольшая толщина отслоившегося материала, темные вкрапления в образовавшейся под ним новой поверхности мишени вкупе с данными о распределении по глубине $[\text{Ce}]:[\text{Y}]$ на рис. 4 свидетельствуют, что в новой поверхности (после удаления отслоения) соотношение $[\text{Ce}]:[\text{Y}]$ в среднем несколько меньше исходного. Влияние этого фактора, влияние разогрева мишени и изменения ее рельефа с каждой итерацией при длительной работе может зависеть от конкретных геометрических факторов и параметров материала мишени, поэтому должно изучаться в отдельной работе.

2.3. Крупнодисперсная фракция

Визуальный осмотр крупнодисперсной фракции, собранной на нижнем коллекторе, показал, что для испарения смеси CeO_2 и Y_2O_3 характерно наличие капель при незначительном количестве осколков мишени. Как отмечалось ранее во введении, для процессов конвертации рабочего вещества в плазму наличие капельной фракции приводит к необходимости разработки механизмов рециркуляции и фильтрации потока нейтрального

компонента. Это обусловлено тем, что преобразование капель, кластеров и осколков в плазму с долей однократно ионизированных атомов, близкой к единице, крайне затруднительна. Этот факт приводит к необходимости определения плотности мощности, которая обеспечивает оптимальное соотношение между скоростью испарения и скоростью удаления материала мишени в виде капель, кластеров и осколков мишени.

Измерения показали, что доля крупнодисперсной фракции в продуктах разрушения мишени $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ не имеет выраженной зависимости от времени испарения, по крайней мере, в течение первых 8 проходов. Варьирование плотности мощности показало, что при испарении мишени $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ массовая доля крупнодисперсной фракции L в продуктах разрушения при достижении I_0 уровня $1.5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ в наших экспериментах возрастает (табл. 2); при этом измеренное атомарное отношение $[\text{Ce}]:[\text{Y}]$ в каплях оказалось низким (на уровне 0.15), близким к значениям в толще расплава (рис. 4). Рост L при существенном обеднении капель цериевой компонентой соответствует наблюдаемому резкому увеличению $[\text{Ce}]:[\text{Y}]$ в пленке (а значит, и в паровой фазе) до значения 20 при высокой плотности мощности $1.9 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ (табл. 1).

Отметим, что в экспериментах не наблюдалось обогащения цериевой компонентой поверхности капель, вылетевших из мишени, которое свойственно верхнему тонкому слою поверхности расплава, формирующемуся на мишени после воздействия (рис. 4). Значение $[\text{Ce}]:[\text{Y}]$ в каплях близко к низким значениям в толще расплава, поскольку капли быстро покидают поверхность мишени сразу после своего образования и при этом не экспонируются потоку пара, обогащенного цериевыми компонентами.

Поскольку устранить появление капель в потоке пара не представляется возможным (при имеющихся требованиях к производительности испарения), надо рассмотреть возможность отделить друг от друга потоки пара и капель. Оценка распределения толщины пленки (конденсата пара) на коллекторе показала, что основная часть парового потока испаренного материала распространяется к верхней части коллектора. Это наблюдение качественно соответствует данным, установленным ранее для рассматриваемого диапазона значений плотности мощности: при лазерном испарении плоской мишени максимум диаграммы направленности потока пара находится вблизи нормали к поверхности, а угловое распределение плотности потока пара ближе к косинусоидальному [25]. В отличие от этого проводимое нами видеонаблюдение за траекториями разлета раскаленных крупнодисперсных продуктов разрушения мишени говорит о том, что в наших условиях лишь малое их количество летит под большими углами к поверхности. Известно, что поток расплава на первоначально плоской мишени под действием импульса отдачи пара приобретает радиальное направление от центра лазерного пятна вдоль поверхности [25]. С ростом лунки

Таблица 1. Атомарное отношение [Ce]:[Y] в осажденной пленке в результате испарения керамики в первом проходе, в зависимости от плотности мощности лазерного излучения

Плотность мощности, W/cm ²	Исходный образец	$3.0 \cdot 10^5$	$6.9 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^6$
Атомарное отношение [Ce]:[Y] в пленке	0.9	8.7	6.1	8.8	9.1	20.0	18.4

Таблица 2. Зависимость массовой доли крупнодисперсной фракции L от плотности мощности

Плотность мощности, W/cm ²	$3.0 \cdot 10^5$	$5.7 \cdot 10^5$	$6.9 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^6$
L , %	3.1	3.9	5.5	6.0	15.5	21.7	26.1

к радиальной составляющей добавляется осевая составляющая потока расплава благодаря движению расплава вдоль наклонной стенки; тем не менее результирующая диаграмма направленности вылета капель должна иметь максимум по углу к поверхности, не совпадающий с направлением нормали; такую картину при испарении металлической мишени наблюдали в работах [26,27]. В дальнейшей работе мы планируем создать условия для прочной фиксации вылетевших капель на подложках, установленных на внутренних стенках коллектора, для последующего более подробного изучения диаграммы направленности их разлета.

Заключение

В работе продемонстрирована возможность стационарного испарения мишеней из смеси тугоплавких оксидов в условиях, соответствующих условиям плазменной сепарации (остаточное давление воздуха 0.04 Па, расстояние до мишени порядка 1 м), со скоростью на уровне 10 г/ч при низком содержании крупнодисперсной фракции, лазерным излучением с длиной волны 1067 нм при средней мощности излучения 125 Вт и плотности мощности $1.1 \cdot 10^6$ Вт/см². При этом на начальной стадии процесса максимальная достигнутая скорость испарения смеси оксидов была на уровне 30 г/ч при плотности мощности $2.3 \cdot 10^6$ Вт/см² (средняя мощность 240 Вт). Для выполнения требования по скорости испарения на уровне сотен граммов в час, предъявляемого к источнику пара для плазменной сепарации, необходимо использование лазера с более высокой средней мощностью при сохранении или увеличении плотности мощности излучения; одним из вариантов может служить увеличение количества лазеров в блоке испарения. Для испарения смеси CeO₂ и Y₂O₃ характерно наличие капельной фракции при незначительном количестве осколков мишени. Доля крупнодисперсных частиц в продуктах разрушения мишени, содержащей смесь оксидов церия и иттрия, растёт от 6 % до 25 % по массе при увеличении I_0 от 1 до $2.3 \cdot 10^6$ Вт/см². Проведено исследование состава и структуры керамических мишеней, приготовленных из смеси оксидов CeO₂ и Y₂O₃, используемых в качестве

модельного источника пара для отработки процесса плазменной сепарации ОЯТ. При разработке источника пара для плазменного сепаратора нужно учесть, что в течение нескольких первых проходов мишени лазерным лучом испарение происходит инконгруэнтно: поверхностный слой таких мишеней приобретает новый состав, в котором присутствуют новые кристаллические фазы и существенно изменено первоначальное относительное содержание элементов: слой расплава обеднен более летучим компонентом, в данном случае — оксидом церия, который отгоняется из мишени в первую очередь. Данные явления могут быть использованы для подготовки рабочего вещества к плазменной сепарации. Концептуально это может позволить снизить требования к производительности метода плазменной сепарации. Максимумы угловых распределений плотности потока пара и разлета капель разнесены, это позволит создать поток пара с параметрами, которые будут удовлетворять требованиям, предъявляемым к источнику плазмы для плазменного сепаратора.

Благодарности

Авторы благодарят к.ф.-м.н., с.н.с. А.А. Татаринцева за проведение EDX-анализа экспериментальных образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-26-00).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Liziakin, N. Antonov, V.S. Smirnov, R. Timirkhanov, A. Oiler, R. Usmanov, A. Melnikov, N. Vorona, S. Kislenco, A. Gavrikov. J. Phys. D: Appl. Phys., **54** (41), 414005 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac128e>

- [2] B. Luther-Davies, V. Kolev, M. Lederer, N. Madsen, A. Rode, J. Giesekus, K. Du, M. Duering. *Appl. Phys. A*, **79** (4), 1051 (2004). <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2626-x>
- [3] E.G. Gamaly, A.V. Rode, B. Luther-Davies. *J. Appl. Phys.*, **85** (8), 4213 (1999). <https://doi.org/10.1063/1.370333>
- [4] Ю.А. Котов, В.В. Осипов, О.М. Саматов, М.Г. Иванов, В.В. Платонов, А.М. Мурзакаев, Е.И. Азаркевич, А.И. Медведев, А.К. Штольц, О.Р. Тимошенкова. *ЖТФ*, **74** (3), 72 (2004). [Y.A. Kotov, V.V. Osipov, O.M. Samatov, M.G. Ivanov, V.V. Platonov, A.M. Murzakaev, E.I. Azarkevich, A.I. Medvedev, A.K. Shtolts, O.R. Timoshenkov. *Tech. Phys.*, **49** (3), 352 (2004). <https://doi.org/10.1134/1.1688424>]
- [5] G. Staupendahl, G. Michel, G. Eberhardt, E. Müller, Ch. Oestreich, W. Vogelsberger, J. Schlegel. *J. Laser Appl.*, **11** (1), 14 (1999). <https://doi.org/10.2351/1.521874>
- [6] V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.V. Lisenkov, E.V. Tikhonov, A.V. Podkin. *Appl. Phys. A*, **124** (3), 3 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1348-9>
- [7] В.А. Петров. *ТВТ*, **54** (2), 197 (2016). <https://doi.org/10.7868/S0040364416020150> [V.A. Petrov. *High Temperature*, **54** (2), 186 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0018151X16020140>]
- [8] R.A. Usmanov, R.Kh. Amirov, A.V. Gavrikov, G.D. Liziakin, A.D. Melnikov, V.P. Polistchok, I.S. Samoylov, V.P. Smirnov, N.A. Vorona, I.M. Yartsev. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **29** (1), 015004 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab5f33>
- [9] A.T. Nelson, D.R. Rittman, J.T. White, J.T. Dunwoody, M. Kato, K.J. McClellan. *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** (11), 3652 (2014). <https://doi.org/10.1111/jace.13170>
- [10] W. Tropf, D. Harris. *Window and Dome Technol. Mater.*, **1112**, 9 (1989). <https://doi.org/10.1117/12.960758>
- [11] Н.М. Аристова. *ТВТ*, **60** (6), 824 (2022). <https://doi.org/10.31857/S0040364422040093> [N.M. Aristova. *High Temperature*, **60** (6), 756 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0018151X22040095>]
- [12] С. И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко. *Действие излучения большой мощности на металлы* (Наука, М., 1970)
- [13] Н.И. Коротеев, Л.И. Шумай. *Физика мощного лазерного излучения*. (Наука, М., 1991), 309 с.
- [14] Электронный ресурс. База данных ICDD PDF-2. International Centre for Diffraction Data, URL: <https://www.icdd.com/pdf-2> (дата обращения: 15.02.2025)
- [15] J. Xu, R. Xi, X. Xu, Y. Zhang, X. Feng, X. Fang, X. Wang. *J. Rare Earths*, **38** (8), 840 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.002>
- [16] М.В. Герасимов, Ю.П. Диков, О.И. Яковлев. *Петрология*, **20** (5), 439 (2012).
- [17] V. Piacente, G. Bardi, L. Malaspina, A. Desideri. *J. Chem. Phys.*, **59** (1), 31 (1973). <https://doi.org/10.1063/1.1679807>
- [18] L.L. Ames, P.N. Walsh, D. White. *J. Phys. Chem.*, **71** (8), 2707 (1967). <https://doi.org/10.1021/j100867a049>
- [19] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11** (4), 666 (1974). <https://doi.org/10.1116/1.1312732>
- [20] V. Haas, R. Birringer. *Nanostructured Mater.*, **1** (6), 491 (1992). [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(92\)90082-9](https://doi.org/10.1016/0965-9773(92)90082-9)
- [21] A. Richter. *Thin Solid Films*, **188** (2), 275 (1990). [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90290-T](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90290-T)
- [22] А.В. Булгаков, А.Б. Евтушенко, Ю.Г. Шухов, И. Озеров, В. Марин. *Квантовая электроника*, **40** (11), 1021 (2010).
- [23] Е.К. Казенас, Д.М. Чижилов. *Давление и состав пара над окислами химических элементов* (Наука, М., 1976), 342 с.
- [24] Е.К. Казенас. *Термодинамика испарения двойных оксидов* (Наука, М., 2004), 550 с.
- [25] D.R. Olander. *Pure Appl. Chem.*, **62** (1), 123 (1990). <http://dx.doi.org/10.1351/pac199062010123>
- [26] В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, М.В. Пузырев, Д.Л. Слава-шевич. *Инженерно-физический журн.*, **81** (2), 211 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10891-008-0027-2>
- [27] В.К. Гончаров, Г.А. Гусаков, В.И. Попечиц, М.В. Пузырев. *Вестник БГУ*, **3**, 50 (2013).