

где \hbar - редуцированная постоянная Планка, k - постоянная Больцмана, T - температура, m_n, m_p - эффективные массы электронов и дырок.

При комнатной температуре $n_{кр} \approx 1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а при $T = 77^\circ\text{К}$ $n_{кр} = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, в наших экспериментах, по крайней мере при азотной температуре, средняя концентрация неравновесной плазмы $\bar{n} \approx n_{кр}$, что позволяет надеяться на возможность практической перспективы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Грехов И.В., Кардо-Сысоев А.Ф. - Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, в. 15, с. 950-953.
- [2] Алферов Ж.И., Грехов И.В., Ефанов В.М., Кардо-Сысоев А.Ф., Корольков В.И., Степанова М.И. - Письма в ЖТФ, т. 13, №18, с. 1089.
- [3] Nicoll F.H. - Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 465.
- [4] Басов Н.Г., Молчанов А.Г., Насибов А.С., Обидин А.З., Печенов А.Н., Попов Ю.М. - Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, 19, с. 650.
- [5] Дубров В.Д., Исманов И., Обидин А.З., Печенов А.Н., Попов Ю.М., Фролов В.А. Лазеры на Inl и $GaAs$ возбуждаемые сильным электрическим полем. Препринт № 233, Москва, 1985.
- [6] Грехов И.В., Ефанов В.М., Кардо-Сысоев А.Ф., Шендере С.В. - Письма в ЖТФ, 1983, в. 7, с. 435-439.
- [7] Алферов Ж.И., Бергман Л., Корольков В.И., Никитин В.Г. - ФТП, 1977, т. 11, в. 5, с. 842-898.
- [8] Шур М.С. - ФТП, 1974, т. 8, в. 5, с. 587-590.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе АН СССР,
Ленинград

Поступило в Редакцию
6 августа 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 23

12 декабря 1988 г.

ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ II(VI) В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

А.И. Гуревич, Ю.П. Донцов, В.Н. Косяков,
Б.Б. Крынецкий, В.В. Ломоносов,
И.В. Матвеев, С.М. Миронов, П.Е. Пискарев

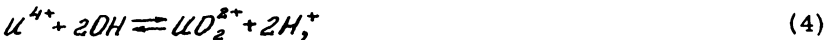
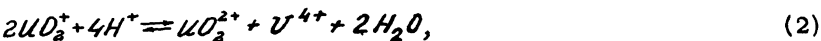
Развитие лазерной технологии и создание широкого класса лазерных источников света открывает новые перспективы как для научных исследований, так и для промышленного использования лазерной фотохимии. Большой интерес представляет стимулирование светом

аксислительнo-восстановительных реакций, способствующих последующему разделению элементов, сходных по своим химическим свойствам, например редких земель и актинидов.

При значительном сходстве химических свойств элементы этих групп значительно отличаются по своим спектральным характеристикам и, что самое существенное, даже в жидкой фазе. Поэтому использование излучения лазеров соответствующего спектрального диапазона для возбуждения фотохимических реакций в жидкой фазе может оказаться весьма эффективным в процессах разделения лантанидов и актинидов [1].

Объектом исследования в этой работе была выбрана хорошо известная реакция восстановления $U(V)$ до $U(IV)$ [2]. Такой выбор был обусловлен тем, что, с одной стороны, эта реакция продолжает привлекать внимание исследователей и в настоящее время [3, 4], а с другой стороны, при определенных условиях эта реакция может служить, например, источником четырехвалентного урана, используемого в дальнейшем в качестве восстановителя на стадии реакции плутония в Пьюрэкс-процессе [5]. В [3, 4] исследовалось лазерное восстановление урана в серной и азотной кислоте. В среде хлорной кислоты $HClO_4$ реакция практически не изучалась. Поэтому в качестве основной среды, в которой проводились исследования, была выбрана хлорная кислота. Кроме того, в этой работе, по-видимому, впервые предпринята попытка исследовать качественные закономерности кинетики процесса восстановления $U(VI)$ в $U(IV)$.

Химические реакции, приводящие к восстановлению урана $U(VI)$, можно представить в следующем виде [6]:



где $U^*O_2^{2+}$ - возбужденный ион уранила.

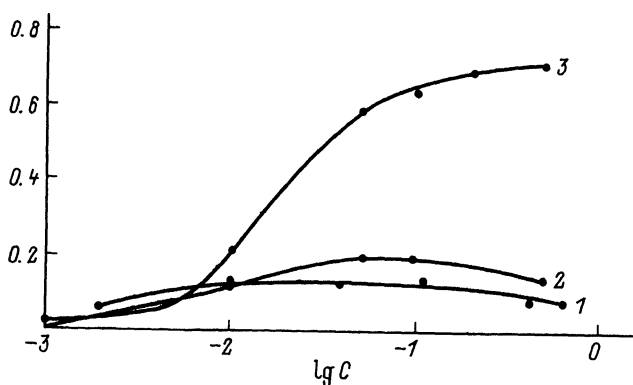
Для того чтобы уменьшить скорость реакций (3, 4), в раствор вводятся водорастворимые органические соединения, которые служат акцепторами OH -радикалов.

Источником света в работе является Ar -лазер с длиной волны $\lambda \approx 458$ нм. Были проведены две серии экспериментов. В первой серии при постоянной мощности лазера ($P = 500$ мВт) проводилось облучение растворов с различными концентрациями урана, хлорной кислоты, этанола и глицерина, служившими акцепторами OH -радикалов. Длительность облучения в этой серии 60 мин. Во второй серии при заданных концентрациях компонентов раствора менялась мощность лазера. При этом длительность облучения подбиралась так, чтобы количество света, падающего на раствор, оставалось постоянным. Определение концентраций $U(VI)$ и $U(IV)$ проводи-

льсь спектрофотометрически. Спектры поглощения снимались в области 350–800 нм. Для расчетов величин концентраций использовались пики поглощения $\mathcal{U}(Y1)$ $\lambda \approx 420$ нм и $\mathcal{U}(1Y)$ $\lambda \approx 650$ нм. Выход фотохимического восстановления определялся как отношение концентрации $\mathcal{U}(1Y)$ после облучения к начальной концентрации $\mathcal{U}(Y1)$.

Анализ результатов измерений позволяет сделать вывод, что выход существенно зависит от концентрации этанола < 0.1 М (см. рисунок). В экспериментах с этанолом было достигнуто восстановление в 3–4 раза больше, чем для глицерина. Существенным результатом этой серии является то, что выход не зависит от начальной концентрации $\mathcal{U}(Y1)$. В условиях экспериментов второй серии при мощностях лазера $P = 100\text{--}600$ мВт выход $\mathcal{U}(1Y)$ оставался постоянным. Учитывая, что он линейно зависит от времени [7], результаты экспериментов этой серии можно интерпретировать как линейную зависимость выхода от мощности лазера при фиксированном времени облучения. Поэтому можно утверждать, что концентрация $\mathcal{U}(1Y)$ линейно зависит от концентрации $\mathcal{U}(Y1)$ и интенсивности света и, таким образом, от количества света, поглощаемого $\mathcal{U}(Y1)$ в единицу времени. Это означает, что выход $\mathcal{U}(1Y)$ определяется в первичном фотохимическом акте, несмотря на то что переход из $\mathcal{U}(Y1)$ в $\mathcal{U}(1Y)$ осуществляется благодаря двум промежуточным химическим реакциям (2, 3).

Решая систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса восстановления, можно найти выражение для концентрации $\mathcal{U}(1Y)$ в стационарном режиме, когда концентрации урана практически постоянны. При отсутствии акцепторов ОН-радикалов стационарная концентрация $\mathcal{U}(1Y)$ равна



Зависимость выхода от концентраций: уранила (1), глицерина (2), этанола (3). Кривая 1 — концентрация глицерина 0.1 М, HClO_4 — 1 М. Кривые 2, 3 — концентрация уранила 0.1 М, HClO_4 .

$$n(IV) \approx n_0^2 \left(\frac{K(P)}{K(V \rightarrow VI)} \right)^2 \frac{K_{гис}}{K(IV \rightarrow VI)}, \quad \text{если } \delta < 1;$$

$$n(IV) \approx \frac{n_0}{2} \frac{K(P)}{K(IV \rightarrow VI)}, \quad \text{если } \delta^2 > 1;$$

$$\delta \approx \frac{8n_0 K(P) K_{гис}}{K^2 (V \rightarrow VI)},$$

где n_0 – начальная концентрация $U(Y1)$, $K(P)$, $K(V \rightarrow VI)$.
 $K(1Y \rightarrow Y1)$, $K_{гис}$ – скорости реакций возбуждения $U(Y1^*)$, пере-
 хода $Y \rightarrow Y1$, $1Y \rightarrow Y1$ и диспропорционирования в соответствующих единицах. Если в растворе есть поглотители ОН-радикалов,
 $n(IV) = n_0$.

На начальном этапе облучения концентрации урана ведут себя следующим образом:

$$n(VI^*) \sim n_0 P t, \quad n(V) \sim n_0 P t^2, \quad n(IV) \sim n_0^2 P^2 t^5,$$

где t – время облучения. Затем концентрации $U(Y1^*)$ и $U(Y)$ быстро достигают насыщения и устанавливается линейный (по времени) режим для концентрации $U(1Y)$:

а) $\delta < 1$,

$$n(VI^*) \approx n_0 \frac{K(P)}{K(VI^* \rightarrow V)},$$

$$n(V) \approx n_0 \frac{K(P)}{K(V \rightarrow VI)},$$

$$n(IV) \approx n_0^2 \left(\frac{K(P)}{K(V \rightarrow VI)} \right)^2 K_{гис} t;$$

б) $\delta > 1$

$$n(VI^*) \approx n_0 \frac{K(P)}{K(VI^* \rightarrow V)},$$

$$n(V) \approx \sqrt{\frac{n_0}{2} \frac{K(P)}{K_{гис}}},$$

$$n(IV) \approx \frac{n_0}{2} K(P) t.$$

При заметной доле переработанного $U(Y1)$ концентрации $U(Y1^*)$ и $U(Y)$ начинают уменьшаться и одновременно замедляется скорость выхода $U(1Y)$, что связано с меньшей долей света, поглощенного $U(Y1)$.

В заключение отметим, что полученные результаты по эффективности лазерного фотохимического восстановления позволяют начать исследование возможности использования этой реакции непосредственно в Пьюрэкс-процессе для реэкстракции плутония.

- [1] Donohue T. - J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 5402-5404.
- [2] Рабинович Е., Бедфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М.: Атомиздат, 1968. 343 с.
- [3] Bell J.T., Buxton S.R. - J. inorg. nucl. Chem., 1974, v. 36, p. 1575-1579.
- [4] Hu Jingxin, Zhang Xianye, Duan Yunfu, Zhou Zhihong, Xu Honggui - J. of the Less-Common Metals, 1986, v. 122, p. 287-294.
- [5] Baumgartner F., Schmieder H. - Radiochimica Acta, 1978, v. 25, N 3/4, p. 191-194.
- [6] Газиев С.А. Канд. диссертация. Л., Радиевый институт им. В.Г. Хлопина. 1985. 137 с.
- [7] Venkatraman R., Brahmaji Rao S. - Indian J. Chem., 1971, v. 9, p. 500-501.

Поступило в Редакцию
18 июня 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 23

12 декабря 1988 г.

БИСТАБИЛЬНЫЙ РЕЖИМ ГЕНЕРАЦИИ
КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ $InGaAsP/InP$ -ЛАЗЕРОВ
С ВНЕШНИМ ДИСПЕРСИОННЫМ РЕЗОНАТОРОМ

М.И. Беловолов, Д.З. Гарбузов,
Е.М. Дианов, С.В. Зайцев,
А.П. Крюков, И.С. Тарасов

Сверхтонкие полупроводниковые структуры (одиночные квантово-размерные слои и сверхрешетки) вызывают в настоящее время повышенный интерес в связи с перспективностью создания на их основе быстродействующих оптических бистабильных элементов для ЭВМ и оптических компьютеров. Для управления элементами вычислительной оптоэлектроники наряду с пассивными структурами желательно иметь активные элементы, изготовленные по сходной технологии и излучающие свет с управляемыми когерентными свойствами. Последнее необходимо как для осуществления внутренних связей в пределах микросхемы или функционального блока, так и для протяженной, например, когерентной волоконно оптической связи.

В данной работе исследовались особенности генерации мезаполосковых квантово-размерных гетеролазеров раздельного ограничения