05;07;12 Исследование радиационных повреждений в ионных кристаллах фторида кальция в условиях мощного воздействия вакуумного ультрафиолетового и ультрафиолетового излучения

© Е.В. Калашников, С.Н. Рачкулик

Научно-исследовательский институт комплексных испытаний оптико-электронных приборов и систем, 188540 Сосновый Бор, Ленинградская область, Россия e-mail: evk@sbor.net

(Поступило в Редакцию 18 мая 2006 г. В окончательной редакции 17 октября 2006 г.)

Описаны экспериментальная установка для исследования воздействия излучения мощных (с плотностью мощности до 10⁵ W/cm²) плазменных источников света в ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой областях спектра на оптические материалы и методика оценки радиационных повреждений оптических материалов. Приведены экспериментальные результаты оценки радиационных повреждений при температуре ~ 300 K для ионных кристаллов фторида кальция при низких (около 10³ rad) и средних (около 10⁶ rad) поглощенных дозах.

PACS: 61.80.Ba

Со времени первых спектроскопических исследований Шуманом флюорита, начатых еще в конце XIX в., спектральные свойства галоидов щелочных и щелочноземельных металлов изучались многими исследователями с разных точек зрения в соответствии с уровнем развития технического оборудования для вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии [1-5]. Это связано, в первую очередь, с практическим применением указанных кристаллов в качестве оптических материалов, имеющих широкие области прозрачности в ультрафиолетовом (УФ) и вакуумном ультрафиолетовом (ВУФ) диапазонах оптического спектра. При этом большинство результатов исследований механизмов повреждающего действия излучения на кристаллы было получено при использовании ВУФ-источников излучения низкой интенсивности (например, водородной лампы с плотностью мощности порядка 10 mW/cm²) и для кристаллов ограниченной толщины (около 1 mm). В связи с использованием оптических материалов из фторидов металлов, обладающих требуемой прозрачностью в коротковолновом диапазоне длин волн, в качестве окон для вывода излучения от мощных (с плотностью мощности до 10⁷ W/cm²) плазменных источников излучения [6,7] и окон ввода излучения приемников излучения целесообразно проведение ряда дополнительных исследований. Целью этих исследований является определение возможности транспортировки мощных потоков УФ- и ВУФ-излучения источников некогерентного типа через оптические кристаллы для технических применений толщиной более 2 mm и выявление характерных особенностей дефектообразования в широком диапазоне поглощенных доз импульсной коротковолновой радиации.

ВУФ-излучение, как любое другое ионизирующее излучение, создает в объеме материала значительное число свободных носителей, которые, взаимодействуя с имеющимися дефектами и примесями, изменяют их зарядовое состояние, создавая новые полосы поглощения. Так как фундаментальные электронные переходы характеризуются большим значением коэффициента поглощения ($\sigma > 10^5 \, {\rm cm}^{-1}$), то физические явления, сопровождающие поглощение, локализованы в приповерхностной области кристалла, глубина которой составляет менее 1 µm. Однако нарушения в поверхностном слое кристаллической решетки, возникающие после механической обработки, создают условия для интенсивного взаимодействия поглощенных квантов света в более глубоких (до нескольких десятков микрон) слоях кристалла, прилегающих к поверхности. Дефекты играют роль ловушек электронных возбуждений, возникающих в полосе фундаментального поглощения, и это приводит к образованию центров окраски во всем поверхностном трещиноватом слое. В частности, насыщенность поверхностного трещиноватого слоя кристаллов анионными вакансиями и его большая протяженность в глубь кристалла способствуют увеличению концентрации центров окраски в период релаксации, что подтверждает значимость фактора дефектности поверхности.

Данная работа посвящена оценке радиационных повреждений при нормальных температурах ($\sim 300 \, \text{K}$) в оптических материалах для длительного использования в поле облучения на примере ионных кристаллов фторида кальция в режимах мощного (до $10^5 \, \text{W/cm}^2$) импульсного облучения в УФ- и ВУФ-диапазоне спектра при низких (около $10^3 \, \text{rad}$) и средних (более $10^6 \, \text{rad}$) поглощенных дозах.

Экспериментальная установка и методика измерений

В ходе исследований облучению подвергались высококачественные (с общим содержанием примесей не более $2 \cdot 10^{-3}$ %, основные примеси — щелочные ионы натрия и калия) полированные образцы кристаллов фторида кальция без дополнительной технологической обработки толщиной 4.0 и диаметром 40.0 mm. До испытаний после полировки образцы хранились в лабораторных условиях в течение 4 месяцев.

При облучении кристаллов использовался импульсный источник на основе струйного диафрагменного разряда (СДР) в вакууме в магнитогазодинамическом режиме течения излучающей плазмы [8–10] с длительностью светового импульса 400 μ s и потоком фотонов $F_{\lambda} \approx 2 \cdot 10^{22}$ quant/s в спектральном диапазоне 110–200 nm. Спектры излучения импульсного источника коротковолнового излучения в используемых режимах электропитания представлены на рис. 1.

Для создания доз $Q_1 = 10^3$ и $Q_2 = 10^6$ rad образцы кристаллов фторида кальция располагались на расстояниях $R_1 = 45$ и $R_2 = 5$ ст от излучателя соответственно. Расчетное значение дозы набиралось серией импульсов, количество которых составило $N_1 = 2$ для дозы Q_1 и $N_2 = 19$ для дозы Q_2 .



Рис. 1. Спектры излучения СДР в ВУФ-области: $a) j_0 = 0.5 \text{ MA/cm}^2; b) j_0 = 1.4$ — спектр *I*, 1.0 — спектр *2*.

Регистрация фотолюминесценции исследуемых кристаллов во время и после коротковолнового облучения с плотностью потока излучения порядка $5.0 \cdot 10^{21}$ quant/cm² · s в диапазоне 110-130 nm проводилась фотоэлектрическим методом с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-71 в области спектра 50-250 nm на усовершенствованном вакуумном монохроматоре ВМР-2 с выводом сигнала на запоминающий осциллограф и компьютер, и в диапазоне длин волн 200-700 nm — на дифракционном монохроматоре ДМР-23.

Количественные измерения коэффициента пропускания $T(\lambda)$ в области спектра от 115 до 200 nm оптических материалов после воздействия коротковолнового излучения проводились на экспериментальной установке, где в качестве просвечивающего источника света использовалась дейтериево-неоновая лампа ВМФ-25, излучение которой пропускалось через ВМР-2. Приемником излучения служила оптическая система с салицилатом натрия и ФЭУ-19А с регистрацией на компьютере через согласующий электронный блок с аналого-цифровым преобразователем. В спектры падающего излучения на этапе калибровки были внесены поправки на дифракционную эффективность решетки монохроматора.

Измерения коэффициента пропускания $T(\lambda)$ оптических материалов в области спектра 190–1000 nm после воздействия коротковолнового излучения проводились на спектрофотометре СФ-2000.

Для измерения изменения пропускания кристаллов в спектральном диапазоне от 115 до 250 nm после их облучения в разрядной вакуумной камере СДР проводились спектроскопические исследования фотографическим методом на экспериментальной установке на базе вакуумного дифракционного спектрографа ДФС-29. Оптические материалы помещались в кюветную часть между ВМФ-25 и спектральной щелью спектрографа ДФС-29. Для измерения оптической плотности спектров зондирующего излучения лампы ВМФ-25, прошедшего через исследуемые кристаллы, снятых в ВУФ-диапазоне на фотопленке УФ-4, применялся микроденситометр ИФО-451.

При разработке методики оценки повреждающего действия ВУФ-излучения на оптические материалы учитывалось то, что наведенное поглощение материала зависит от плотности мощности, спектрального состава и длительности импульса излучения облучающего источника, а изменение оптической плотности относится к слою материала, толщина которого определяется глубиной поглощения воздействующего излучения l_x .

В связи с этим методика исследования радиационного окрашивания оптических материалов содержит статическую и динамическую составляющие. Под первой имеется в виду измерение спектрального пропускания материалов и оптическая микроскопия морфологии поверхности кристалла после облучения. По динамической методике исследуется изменение оптических характеристик материалов (коэффициентов пропускания, оптической плотности) и люминесценция образцов в процессе облучения. Пространственному объемному распределению центров окраски в поверхностном слое можно сопоставить упрощенную модель пленки с изменяемой толщиной l_x : — до начала ВУФ-облучения кристалла центры окрас-

ки в поверхностном слое отсутствуют и $l_x = 0;$

— в период облучения толщина слоя l_x увеличивается в сторону от поверхности рабочей грани в глубь объема, что связано с образованием поглощающих центров на дефектах, расположенных в более глубоких от поверхности слоях. С ростом концентрации центров окраски величина поглощения в максимуме спектрального контура полосы и ее полуширина изменяются во времени.

Радиационная стойкость материала характеризовалась приращением оптической плотности ΔD . До облучения образца толщиной *b* его оптическая плотность равна

$$D_0 = -\lg T = 0.43kb,$$
 (1)

где k — коэффициент поглощения, сm⁻¹.

После облучения изменяется показатель поглощения только в слое l_x , следовательно, приращение оптической плотности облученного образца составляет

$$\Delta D = 0.43 \Delta k l_{\rm r}.\tag{2}$$

При воздействии на материал излучения широкого спектра для формирования поглощенной дозы и радиационных эффектов существенной оказывается лишь та часть излучения, которая, взаимодействуя с материалом, поглощается в нем, отдавая свою энергию. Поэтому с учетом спектрального распределения излучения и поглощения поглощенная доза на глубине l_x определяется как

$$Q_x = At \int \{ [k(E)/\rho] F(E)E \} e^{-k(E) \cdot l_x} dE, \qquad (3)$$

где $A = 1.6 \cdot 10^{-14}$ — множитель перевода от eV/g к rad; t — время облучения, s; k(E) — коэффициент поглощения, cm⁻¹; ρ — плотность материала, g/cm³; F(E) энергетическая плотность потока падающих на образец квантов, quant/cm² · s · eV; E — энергия квантов, eV; l_x — глубина, на которой определяется поглощенная доза, cm.

В данной работе для облучения исследуемых оптических материалов с заданной поглощенной дозой Q_x нами проводился расчет времени облучения t по формуле

$$t = Q_x \rho S l_x / \Phi_\lambda, \tag{4}$$

где Q_x — заданная поглощенная доза, J/kg; ρ — плотность материала, kg/m³; S — площадь облучаемой поверхности образца, m²; l_x — глубина поглощения, m; Φ_{λ} — поток излучения на длине волны λ , падающий на поверхность образца, W.

Глубина l_x определялась как обратная величина коэффициента $k_U = 10 \text{ cm}^{-1}$ на краю собственного поглощения каждого исследуемого кристалла в области хвоста поглощения Урбаха—Мартиенсена для энергии квантов E_U^k [11]. Для кристаллов фторида кальция $E_U^k = 10.10 \text{ eV}$. Поток излучения Φ_{λ} рассчитывался исходя из измеренного потока фотонов F_{λ} на выходном окне используемого излучателя:

$$\Phi_{\lambda} = 6.3 \cdot 10^{-17} SF_{\lambda} / \lambda R^2, \tag{5}$$

где F_{λ} — поток квантов на выходном окне источника, quant/s; λ — длина волны излучения, nm; R — расстояние от источника до образца, m.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры ВУФ-излучения в диапазоне от 115 до 150 nm, прошедшего через облученные кристаллы фторида кальция от просвечивающего источника и результаты измерения изменения спектрального коэффициента пропускания $T(\lambda)$ в диапазоне от 115 до 200 nm (рис. 2) свидетельствуют о смещении коротковолновой границы пропускания облученных кристаллов флюорита по сравнению с необлученными. Величина смещения коротковолновой границы для облученных кристаллов при средних поглощенных дозах ($Q_2 = 10^6$ rad) составила 7, при низких поглощенных дозах ($Q_3 = 10^3$) — 3 nm.

Результаты измерений спектрального коэффициента пропускания $T(\lambda)$ и расчета соответствующего приращения оптической плотности ΔD кристаллов фторида кальция после ВУФ-облучения, представленные на рис. 2–7, свидетельствуют о значительных изменениях оптических характеристик в рабочей области спектра оптических кристаллов. При поглощенной дозе $Q_1 = 10^3$ rad и плотности потока квантов $P_{\Delta\lambda} = 6 \cdot 10^{19}$ quant/cm² · s в области 110–130 nm на кривой спектрального коэффициента пропускания фторида кальция в диапазоне от 170 до 400 nm наблюдался широкий провал до 72% с максимумом в полосе поглощения на 195 nm (рис. 2, 3). При поглощенной дозе $Q_2 = 10^6$ rad и плотности потока $P_{\Delta\lambda}^* = 5 \cdot 10^{21}$ quant/cm² · s в области 110–130 nm провал



Рис. 2. Спектральный коэффициент пропускания $T(\lambda)$ кристаллов фторида кальция в диапазоне $\Delta \lambda = 115-200$ nm: I — необлученный кристалл; 2 — для поглощенной дозы $Q_1 = 10^3$ rad; 3 — для поглощенной дозы $Q_2 = 10^6$ rad.



Рис. 3. То же, что и на рис. 2, $\Delta \lambda = 190-990$ nm: *I* — образец № 1 (поглощенная доза $Q_2 = 10^6$ rad); *2* — № 2 $(Q_1 = 10^3)$; *3* — № 3 (Q = 0).



Puc. 4. To же, что на рис. 2, $\Delta \lambda = 190-950$ nm: 1 — поглощенная доза Q = 0 rad; $2 - Q_3 = 10^5$; $P_{\Delta \lambda} = 6 \cdot 10^{19}$ quant/cm² · s; $R_1 = 45$ cm; $N_3 = 200$; $3 - Q_3 = 10^5$; $P_{\Delta \lambda}^* = 5 \cdot 10^{21}$; $R_2 = 5$; $N_3^* = 2$.

на кривой спектрального коэффициента пропускания для данной полосы поглощения увеличился до 60% и появилась дополнительная полоса поглощения в диапазоне 340–400 nm (рис. 3).

Непосредственно при облучении кристаллов фторида кальция в режиме одиночного импульса СДР с плотностью потока $P^*_{\Delta\lambda} = 5 \cdot 10^{21}$ quant/cm² · s в области собственного поглощения (110–130 nm) нами было зарегистрировано УФ-свечение кристаллов с максимумом около 299 nm и длительностью порядка 1.5 ms.

За время облучения кристаллов фторида кальция в течение одного импульса с плотностью потока $P_{\Delta\lambda} = 6 \cdot 10^{19}$ quant/cm² · s для области 110–130 nm сдвиг коротковолновой границы пропускания для образцов, расположенных от окна излучателя на расстоянии $R_1 = 45$ cm, составил не более 2 nm, а для образцов, расположенных от окна излучателя на расстоянии $R_2 = 5$ cm, с плотностью потока $P_{\Delta\lambda}^* =$

 $= 5 \cdot 10^{21}$ quant/cm² · s для области 110–130 nm сдвиг составил 4 nm в длинноволновую область (от 128 до 132 nm). Значения плотности мощности падающего излучения на эти образцы кристаллов и соответственно поглощенные дозы ($Q_{imp} = 5 \cdot 10^2$ rad и $Q_{imp}^* = 4 \cdot 10^3$ rad) различались приблизительно в 80 раз.

На рис. 4 представлены результаты измерения спектрального коэффициента пропускания кристаллов фторида кальция при облучении СДР с одинаковым значением дозы ($Q_3 = 10^5$ rad) для тех же двух разных значений плотности потока квантов падающего излучения $P_{\Delta\lambda}^*$ и $P_{\Delta\lambda}$. При большей плотности потока квантов падающего излучения $P_{\Delta\lambda}^* = 5 \cdot 10^{21}$ quant/cm² · s для области 110–130 nm наблюдался более глубокий (на 10%) провал на кривой спектральной зависимости коэффициента пропускания вблизи 195 nm. При этом следует отметить факт отсутствия изменения коэффициента пропускания в области 380 nm в этих режимах облучения.

При увеличении числа импульсов в серии до $N_4 = 190$ и поглощенной дозы до $Q_4 = 10^7$ rad, воздействие потоков ВУФ-излучения плазмы СДР на кристаллы фторида кальция, расположенные на $R_2 = 5$ cm, проявлялось



Рис. 5. Спектральное распределение приращения оптической плотности ΔD облученных кристаллов фторида кальция в зависимости от поглощенной дозы в диапазоне $\Delta \lambda = 190-990$ nm: $I - для Q_1 = 10^3$; $2 - для Q_2 = 10^6$ rad.



Рис. 6. То же, что на рис. 5, $\Delta \lambda = 120 - 200$ nm.



Puc. 7. To же, что на рис. 5; I — поглощенная доза $Q_3 = 10^5 \text{ rad}; P_{\Delta\lambda} = 6 \cdot 10^{19} \text{ quant/cm}^2 \cdot \text{s}; R_1 = 45 \text{ cm}; N_3 = 200; 2 - Q_3 = 10^5 \text{ rad}; P_{\Delta\lambda}^* = 5 \cdot 10^{21}; R_2 = 5 \text{ cm}; N_3^* = 2.$

уже в необратимых изменениях макроструктуры поверхности кристаллов в виде поверхностного шелушения. При регистрации на оптическом микроинтерферометре МИИ-4 с увеличением 280[×] морфология поверхности кристалла представляла собой сеть хаотично расположенных трещин глубиной до нескольких десятков микрон.

Проведенный нами предварительный анализ полученных спектров пропускания и спектрального распределения приращения оптической плотности (рис. 2, 3 и 5, 6) позволяет отнести полосу поглощения в области 380 nm к предрадиационным дефектам кристалла фторида кальция типа анионной вакансии или включающего ее комплекса [12]. Возникновение полосы поглощения около 380 nm при увеличении поглощенной дозы до 106 rad может быть также обусловлено процессом окрашивания с участием примесных ионов во фториде кальция, например ионов натрия, с образованием центров окраски типа F-центров, которые представляют собой парные анионные вакансии с двумя локализованными на них электронами и с ионом щелочного металла, расположенном в ближайшем катионном узле. Для оценки концентрации центров окраски была использована известная формула Смакулы для полос поглощения гауссовой формы [5]:

$$N = 8.70 \cdot 10^{16} n(n^2 + 2)^{-2} kW/f, \tag{6}$$

где n — показатель преломления кристалла; k — коэффициент поглощения в максимуме полосы, сm⁻¹; W — полуширина полосы поглощения, eV; f — сила осциллятора.

Если положить, что в длинноволновых полосах центров окраски для кристаллов фторида кальция отношение числа поглощающих центров N^* к числу имеющихся центров N, т.е. значения сил осцилляторов, f = 0.13 [4], то концентрация *F*-центров окраски составит $N \approx 5 \cdot 10^{19}$ cm⁻³.

Полосы поглощения в спектральных областях 130–145 и 170–230 nm (рис. 2, 3 и 5, 6) отнесены нами к

водной пленке, образующейся на поверхности кристаллов при хранении их на воздухе и проникающей в трещиноватый слой кристалла. При этом поглощение светового кванта сопровождается диссоциацией гидроксидиона, миграцией в решетку кристалла с образованием вакансий и междоузельных ионов водорода и кислорода [5]. Полосу поглощения в области 155-165 nm нам идентифицировать не удалось. Появление полосы поглощения гидроксид-ионами в диапазоне 130-145 nm обусловило сдвиг коротковолновой границы пропускания кристалла при мощном облучении (рис. 2). Для широкой полосы поглощения в области длин волн от 190 до 230 nm наблюдался пропорциональный рост ΔD при увеличении плотности потока падающего излучения в диапазоне $6 \cdot 10^{19} - 5 \cdot 10^{21}$ quant/cm² · s (рис. 7). Таким образом, можно предположить, что условия хранения и эксплуатации существенно определяют оптические свойства кристалла в рабочей области спектра при транспортировке мощных потоков ВУФ- и УФ-излучения.

Люминесценция, регистрируемая в УФ-области спектра вблизи 299–300 nm при облучении от СДР, обусловлена излучательной аннигиляцией экситонов при возбуждении в области фундаментального поглощения кристалла, поскольку падающее излучение на кристалл от СДР содержит коротковолновую (более 10 eV) составляющую, перекрывающую экситонные полосы поглощения кристалла фторида кальция [3].

Заключение

1. При оценке радиационных повреждений оптических материалов под воздействием излучения в УФ- и ВУФдиапазонах необходимо учитывать существование сложной пространственной неоднородности возбуждения облучаемого материала. Разработанная методика исследования радиационного окрашивания ионных кристаллов позволяет рассчитать параметры облучающего источника и схемы эксперимента для создания требуемой величины поглощенной дозы в области хвоста поглощения Урбаха-Мартиенсена для каждого типа кристалла. В данной методике использованы разнообразные методы регистрации параметров радиационных повреждений кристаллов в условиях одиночного опыта: изменения спектральных коэффициентов пропускания, оптической плотности, спектров люминесценции, температуры образцов материалов и морфологии поверхности.

2. Установлено, что предыстория кристалла во многом определяет его оптические свойства при транспортировке мощных потоков излучения в УФ- и ВУФ-областях спектра. Обнаруженная после облучения полоса поглощения в области 380 nm может быть отнесена к предрадиационным дефектам кристалла фторида кальция типа анионной вакансии или включающего ее комплекса. Величина поглощения в этой полосе определяется не только количеством примесей в объеме кристалла, но и наличием трещиноватого поверхностного слоя кристалла после его механической обработки. Интенсивные полосы поглощения в области 130–145 и 170–230 nm обусловлены природой адсорбированных слоев на поверхности кристаллов, которые отнесены нами к содержащим гидроокись пленкам, образующимся при хранении кристаллов в контакте с влажной воздушной атмосферой. Обнаружен эффект влияния мощности падающего излучения на кристалл для полосы поглощения, отнесенной к водной пленке, в диапазоне 170–230 nm, который проявляется в росте коэффициента поглощения при увеличении плотности потока падающего излучения на кристалл при одинаковом значении поглощенной дозы в области хвоста поглощения Урбаха-Мартиенсена.

Список литературы

- Tomiki T., Miyata T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. Vol. 27. N 3. P. 658–678.
- [2] Baldini G., Bosacchi B. // Metoires de la Societe Royale des Sciences de Liege. 1970. Vol. 20. P. 305–324.
- [3] Экситоны / Пер. с англ. под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Стерджа. М.: Наука, 1985. 616 с.
- [4] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
- [5] Воробьев А.А. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах. Кн. II. Томск: Изд-во ТГУ, 1968. 390 с.
- [6] Протасов Ю.Ю., Степанов О.Г., Христофоров В.В. // ТВТ. 2003. Т. 41. № 3. С. 361–365.
- [7] Герасимов Г.Н., Халлин Р., Жуков Е.В. и др. // Оптич. журн. 2002. Т. 69. № 3. С. 29–34.
- [8] Калашников Е.В., Подмошенский И.В., Роговцев П.Н. // VI Всес. конф. "Динамика излучающего газа". Сб. тез. докл. М.: МГУ, 1987. С. 20.
- [9] Калашников Е.В. Излучение и проводимость струи плазмы диафрагменного разряда в вакууме // ТВТ. 1995. Т. 33. № 3. С. 339–345.
- [10] Калашников Е.В., Бедрин А.Г., Жилин А.Н. и др. // ТВТ. 2005. Т. 43. С. 32–38.
- [11] Sumi H., Toyozawa Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1971. V. 31. N 2. P. 342.
- [12] Вахидов Ш.А., Гаппаров Н., Рейтеров В.М. и др. // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 11. С. 2325–2328.