

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ С РОСТОМ ФЛЮЕНСА ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

А.П.Сергеев, П.Б.Сергеев

Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН

В стеклах типа КС-4В, КУ-1 и Корнинг 7980 изучено поведение шести индивидуальных полос наведенного электронным пучком поглощения с ростом его флюенса (F) до 20 кДж/см². Во всех стеклах амплитуды большинства полос выходили на свой квазистационарный уровень при $F \approx 4-5$ кДж/см².

Высокочистые кварцевые стекла предназначаются для проходной оптики и световодов, работающих с излучениями разной интенсивности и длинами волн. Они же, в силу своей чистоты, служат моделями для изучения фундаментальных процессов радиационного дефектообразования [1]. Поэтому изучение поведения новых все более чистых кварцевых стекол, к которым относится и российское стекло КС-4В, под действием разнообразных излучений актуально и в практическом, и в научном плане.

В работах [2–3] представлялись результаты разных этапов испытаний поведения кварцевых стекол типа КС-4В, КУ-1 и Корнинг 7980 при длительном воздействии импульсов электронного пучка (ЭП) с энергией электронов около 280 кэВ и общим флюенсом (F) до ~ 20 кДж/см². Там основные зависимости наведенной оптической плотности образцов стекол (OD) от F приводились лишь на длине волны (λ) 250 нм. Но накопленный массив спектров образцов содержал в себе значительно больше информации. Её извлечение на основе разложения спектров OD на индивидуальные полосы (ИП) и было целью данной работы.

Изученные стекла попарно имеют сходства и различия по основным технологическим примесям гидроксила и хлора. КУ-1 и Корнинг 7980 ArF Grade (далее С8) имеют почти одинаковое количество ОН, ~ 1000 ppm, но различаются по содержанию хлора, ~ 100 и < 20 ppm соответственно. У С8 и КС-4В содержание хлора примерно одинаковое, но в КС-4В практически нет гидроксила. Сравнение поведения основных дефектов у этих пар стекол позволяет по-новому взглянуть на роль технологических примесей в процессах радиационного дефектообразования [4–7].

Экспериментальные результаты и методика их обработки

Детали методики облучения образцов ЭП описаны в [2–3]. Приведем её главные особенности. Образцы стекол облучались на электронной пушке установки ЭЛА [8] в импульсном режиме с частотой около 5 МГц. Энергия электронов за фольгой электронной пушки не превышает 280 кэВ, плотность тока пучка – до 200 А/см² при длительности импульса 80 нс. Флюенс ЭП за импульс (F_1) был около 2 Дж/см².

Образцы диаметром 12 мм и толщиной 3–4 мм размещались в нишах дюралевой пластины. Со стороны падения ЭП их закрывала фольга из титана толщиной 14 мкм. Этим снижалось до минимума наводимое в образцах электрическое поле, и устранялась их подсветка от люминесцирующего воздуха. Поглощенная энергия ЭП в стеклах почти равномерно распределялась в приповерхностном слое толщиной ~ 0.2 мм. При $F=20$ кДж/см² поглощенная доза (D) в нем достигала 400 МГр.

Спектры пропускания образцов $T(\lambda)$ в цифровом формате в области 200–1000 нм с шагом 3 нм снимались на спектрофотометре Genesys-2, а в области 150–240 нм - на монохроматоре ВМР-2. Оптическая плотность на каждой λ вычислялось по формуле:

$$OD = \ln(T_0/T). \quad (1)$$

Здесь T_0 и T – пропускание образца до и после облучения ЭП.

Спектры $OD(\lambda)$ разлагались на ИП по отлаженной методике [9]. ИП описывались гауссовым профилем по энергии. В переменных по λ они рассчитывались по формуле:

$$L\lambda_i = A_i \exp \{-\ln 2 (E_i / \Delta E_i)^2 [(\lambda_i - \lambda) / \lambda]^2\}. \quad (2)$$

Здесь A_i – амплитудный коэффициент полосы в конкретном спектре, E_i и λ_i – положение её максимума, ΔE_i – полуширина полосы. Расчетные спектры (SLi) являются суммой по всем $L\lambda_i$. Процесс разложения спектров на ИП сводился к подбору этих параметров, при которых величина $OD(\lambda) - SLi(\lambda) = Dif(\lambda)$ по модулю не превышала 0.01.

В Таблице 1 даны усредненные параметры ИП использованных при разложении всех спектров $OD(\lambda)$ у исследованных стекол. Вначале характеристики ИП брались из литературы [10–12]. Многократные переповерки вариантов разложения с изменением параметров привели к тому, что данные в Таблице 1, по сути, стали экспериментальными. Они получены на основе обработки около сотни спектров наведенного ЭП поглощения, а также их модификаций после воздействия излучения KrF- и ArF-лазеров в кварцевых стеклах КУ–1, КС–4В и Корнинг 7980 [2–3, 13].

Таблица 1. Характеристики индивидуальных полос поглощения кварцевых стекол.

i	λ_i , [нм]	E_i , [эВ]	ΔE_i , [эВ]	Поглощающий центр
1	260	4.8	0.54	НАК
2	244	5.1	0.27	?
3	225	5.54	0.25	?
4	213	5.86	0.42	E'–центр
5	183.5	6.8	0.55	?
6	163.5	7.63	0.33	КДЦ

Как видно из Таблицы 1, спектры $OD(\lambda)$ в исследованных стеклах описываются на основе шести ИП, расположенных в области ~ 160 – 350 нм. В области с $350 < \lambda < 1000$ нм наведенное поглощение в стеклах не превышало порога его определения (0.01).

Привязка ИП к поглощающим центрам (в Таблице 1 последняя колонка) проведена на основе информации по дефектам структуры высокочистых стекол [10–12]. Почти однозначно полосы на 260, 213 и 163.5 нм можно отнести к немостиковым атомам кислорода (НАК), E'–центрам и кислороддефицитным центрам (КДЦ). Природа остальных полос пока окончательно не установлена.

После разложение спектров на ИП их можно описывать набором коэффициентов A_i . Они равны произведению поверхностной плотности соответствующих дефектов (N_i) на их сечение поглощения в максимуме (σ_i), или $N_i = A_i / \sigma_i$. При расчете значений N_i использовались такие величины: $\sigma_1 = 5.3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_4 = 2.5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, $\sigma_6 = 7.5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ [10–12]. Но так как для дефектов 2, 3 и 5 их σ_i пока не известны, далее при представлении результатов будем использовать и A_i и N_i .

На рисунках 1–3 показаны зависимости $A_i(F)$ для образцов стекол КУ–1 и КС–4В. Основная их особенность заключается в насыщении поглощения у первых пяти полос при $F \approx 4$ – 5 кДж/см^2 . Это наблюдалось и у корнинговских образцов [3]. Интенсивности шестой полосы, как видно на рисунке 3, монотонно нарастают во всем диапазоне F , хотя и наблюдается тенденция к насыщению. Здесь важным является факт практического совпадения величин A_6 у таких разных стекол, как КС–4В и КУ–1.

В Таблице 2 представлены значения A_i и N_i для спектров образцов стекол с разной задержкой после окончания облучения. Хотя флюенсы ЭП у образцов и различаются, но все они находятся в области насыщения поглощения, что позволяет производить их сравнение. В последней колонке этой таблицы приводятся также значения отношения $N_1/N_4 = P$, которые отражают диспропорции в количестве НАК и E'–центров.

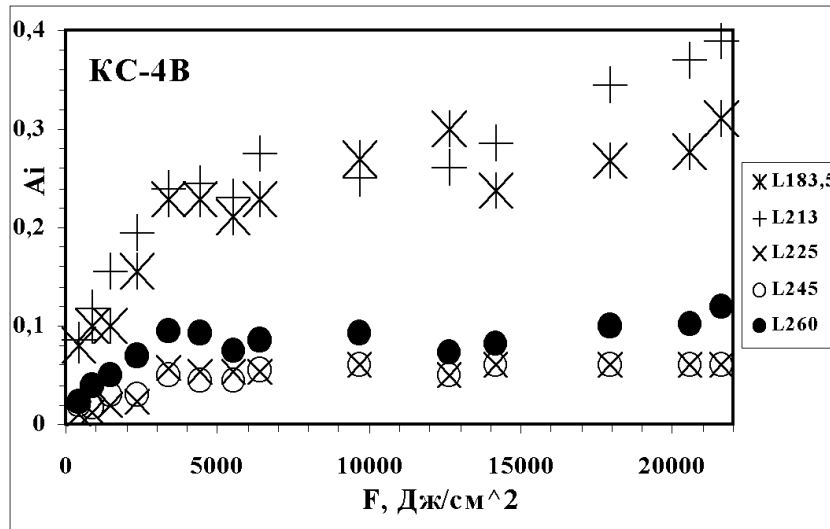


Рис.1. Зависимости $A_i(F)$ для первых пяти полос у стекла КС-4В.

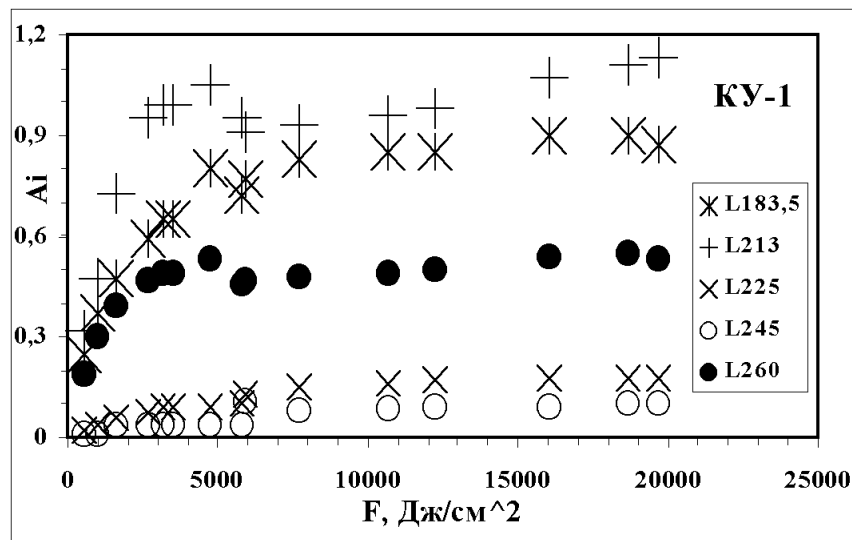


Рис.2. Зависимости $A_i(F)$ для первых пяти полос у стекла КУ-1.

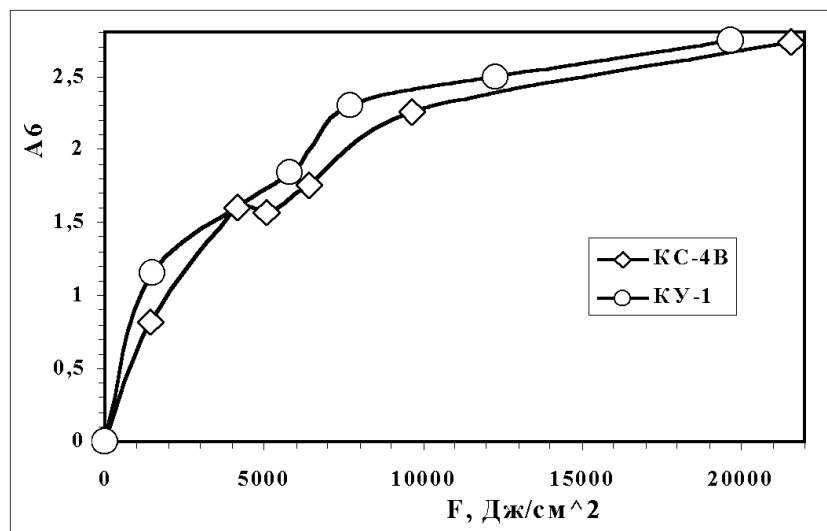


Рис.3. Зависимости $A_6(F)$ у стекол КС-4В и КУ-1.

Таблица 2. Значения N_i и A_i для ряда спектров образцов стекол.

	$N_1 \cdot 10^{-16}$ [см ⁻²]	A_2 (245)	A_3 (225)	$N_4 \cdot 10^{-16}$ [см ⁻²]	A_5 (183.5)	$N_6 \cdot 10^{-16}$ [см ⁻²]	$P = N_1/N_4$
КУ-1 $F=19.7$ кДж/см ²							
1 час	10.4	0.1	0.175	4.56	0.86	–	2.3
2 года	6.2	0.03	0.08	2.28	0.47	3.6	2.7
С8 $F=6.4$ кДж/см ²							
1 час	6.04	0.04	0.11	2.32	0.46	–	2.6
2 года	4.72	0.026	0.045	1.72	0.31	1.33	2.74
КС-4В $F=21.6$ кДж/см ²							
1 час	2.26	0.06	0.06	1.64	0.31	–	1.4
2.7 года	1.7	0.05	0.04	0.93	0.17	3.65	1.8

Обсуждение результатов

Сравнение параметров из Таблицы 1 с имеющимися в литературе данными [10–12] показывает, что различия в λ_i и E_i у всех ИП не превышают 1%. Небольшие различия наблюдаются в значениях ΔE_i у НАК и E' -центров. У слабых второй и третьей полос эти различия более существенны и достигают иногда 100% [10].

Данные по ширине полосы на 183.5 нм, по-видимому, являются новыми. Это достаточно сильная полоса, но её наличие отмечено совсем недавно [10–11]. Наши результаты показывают отсутствие жесткой связи интенсивности этой полосы с другими полосами, что отвергает её принадлежность НАК [12]. Это собственный дефект. Он имеет близкие скорости релаксации с НАК и E' -центрами, что указывает на наличие у него несвязанного электрона. И он легко “отжигается” излучением КгF- и АгF-лазеров [13]. Наиболее полно всем этим свойствам удовлетворяет пероксирадикал.

Самые большие различия между литературными и нашими значениями наблюдались в ширине полосы на 163.5 нм. Возможной причиной этого является наложение на неё ряда узких линий поглощения от неизвестных пока дефектов [13], а также “хвостов” от широких континуумов поглощения комплексов $\equiv\text{SiOH}$ и междуузельных молекул кислорода и воды [14–16]. Концентрация последних зависит от предыстории образцов, что может сказываться на измеряемых значениях λ_6 и ΔE_6 .

Равенство A_6 у КУ–1 и КС–4В говорит об идентичности механизмов наработки в них КДЦ. Это может быть ударное выбивание кислорода в междуузлии электронами с энергией >110 кэВ с последующим слиянием образовавшихся при этом двух близких E' -центров в КДЦ. И вероятность такого слияния должна быть высокой, так как в противном случае должно нарабатываться больше E' -центров, чем НАК.

Величину A_6 можно использовать в качестве показателя эффективности образования КДЦ конкретным ионизирующим излучением за счет ударного механизма. Число КДЦ определяет нижнюю границу числа атомов кислорода, выброшенных в междуузлия, так как возможен их отрыв и от НАК. При облучении изученных стекол ЭП в первом режиме эффективность наработки в них КДЦ ($\mu_6 = N_6/F$) на этапе $F \leq 4$ кДж/см² равна $\mu_6 \approx 5 \times 10^{12}$ Дж⁻¹. За импульс ЭП с $F_1 = 2$ Дж/см² в слое толщиной 0.02 см плотность выбитых атомов О будет $\sim 5 \times 10^{14}$ см⁻³. После ~ 10 импульсов количество кислорода в междуузлии превысит его концентрацию, достигаемую за счет диффузии из воздуха [15]. Именно нарабатываемый при облучении кислород в междуузлии и будет влиять на распределение первичной дефектности стекла в процессе релаксации.

Чтобы понять, как это происходит, обратимся к Таблице 2 и посмотрим на P . У КС–4В оно в среднем равно 1.6, а у КУ-1 и С8 - около 2.5, т.е. во «влажных» стеклах есть значительное преобладание НАК над E' -центрами. Значит, кроме механизма создания комплиментарной пары дефектов из-за разрыва регулярной или напряженной связи во «влажных» стеклах есть и другие механизмы наработки НАК. Одним из них является отрыв водорода от $\equiv\text{SiOH}$ комплекса [4–7]. Это происходит при ударном выбивании Н в междоузлия электронами с энергией $>3-4$ кэВ и при ионизации этого комплекса.

В обратном процессе комплекс $\equiv\text{SiOH}$ восстановится, но, вероятно, в другом месте. Диффузия атомов Н проведет к пространственному разделению первичных E' -центров и НАК, что повысит выход долгоживущих центров. Так ведут себя и другие одновалентные примесные атомы галогенной и щелочной групп, что и определяет меньшую радиационную прочность большинства стекол с такими примесями.

Повышение выхода долгоживущих НАК при отрыве Н от $\equiv\text{SiOH}$ произойдет лишь в случае, если атомы Н по каким-либо причинам не примут участия в обратном процессе связи с НАК. Одной из таких причин может быть междоузельный О. На нем водород “зависает”, образуя ОН и H_2O , а у них другие скорости и доминирующие направления реакций с дефектами и самой решеткой стекла [6]. К таким же последствиям ведут и реакции Н с междоузельным хлором, что отмечалось ещё в [4–5].

Представленные на рисунках 1-2 графики демонстрируют один из основных результатов работы: в области $F \approx 4-5$ кДж/см² все ИП, кроме первой, выходят на насыщение. Поглощенная доза в приповерхностном слое стекол при этом составляет около 90 МГр (200 кДж/см³). Эта энергия близка к энергии разрыва всех Si–O связей, в предположении, что на одну тратится ~ 10 эВ. Такая стабилизация ИП свидетельствует об установлении равновесия между скоростями наработки и релаксации дефектов.

Можно предположить, что после однократного разрыва всех Si–O связей в стекле падает выход долгоживущих комплиментарных пар дефектов из НАК и E' -центров из-за “выгорания” напряженных связей. Но из проведенного выше анализа видно, что в деталях этих процессов можно разобраться лишь при моделировании кинетики наработки и релаксации всех дефектов стекол с учетом их взаимодействия со свободными электронами, друг с другом, совокупностью междоузельных атомов кислорода, водорода, хлора и большого числа их молекулярных соединений.

Литература

1. *Абрамов А.В. и др.* Физика и химия стекла. 1988. **14**(1), 91-96.
2. *Сергеев П.Б. и др.* Оптический журнал. 2004. **71**(6), 93-97.
3. *Сергеев П.Б. и др.* Квантовая электроника. 2007. **37**(8), 706-715.
4. *Амосов А.В. и др.* Физика и химия стекла. 1983. **9**(6), 741-744.
5. *Амосов А.В. и др.* Физика и химия стекла. 1987. **13**(1), 126-129.
6. *Силинь А.Р. и др.* Физика и химия стекла. 1987. **13**(3), 425-428.
7. *Vaccaro L. et al.* J. of Non-Cryst. Solids. 2007. **353**, 586-589.
8. *Sergeev P.B.* Journal of Soviet Laser Research. 1993, **14**(4), 237-285.
9. *Сергеев А.П., Сергеев П.Б.* Квант. электроника. 2008. **38**(3), 251-257.
10. *Saito K. et al.* J. Appl. Phys. 1999. **86**(7), 3497-3501.
11. *Skuja L. et al.* Proc. SPIE. 2001. **4347**, 155-168.
12. *Skuja L. et al.* Physica status solidi (c). 2005. **2**(1), 15-24.
13. *Сергеев П.Б., Сергеев А.П.* Квантовая электроника. 2010. **40**(9), 804-810.
14. *Vella E. et al.* Phys. Rev. 2008. **B.77**. 165203(1–6).
15. *Kajihara K. et al.* J. Appl. Phys. 2005. **98**. 013527 (1–6).
16. *Kajihara K. et al.* J. of Non-Cryst. Solids. 2006. **352**. 2303-2306.