

УДК 621.373.826; 548.535.89

## ЛАВИНООБРАЗНАЯ ДЕСТРУКТУРИЗАЦИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ УФ И ВУФ ДИАПАЗОНА

П. Б. Сергеев

*В работе представлены две системы кинетических уравнений, описывающих релаксацию электронных возбуждений в  $MgF_2$ ,  $CaF_2$  и  $BaF_2$  с учетом воздействия жесткого лазерного излучения. Показано, что на основе этих уравнений можно объяснить многие экспериментальные особенности в лучевой прочности перечисленных кристаллов.*

В лазерах на эксимерных молекулах можно получать с высоким КПД мощное когерентное излучение в УФ и ВУФ области спектра. Для реализации широких потенциальных возможностей этих лазеров требуется оптика с высокой лучевой прочностью. Уточним, что под "лучевой прочностью" подразумевается способность оптического элемента работать определенное время с излучением, имеющим заданные параметры, не изменяя свои оптические характеристики сверх установленного предела. Деградация характеристик оптических материалов под действием жесткого лазерного излучения (ЛИ) является ключевым фактором, сдерживающим освоение квантовыми генераторами ближнего ВУФ диапазона, а также широкое и более разнообразное использование эксимерных лазеров УФ диапазона.

Наилучшими материалами для изготовления окон эксимерных лазеров УФ и ВУФ диапазона, как показывает практика, являются  $CaF_2$  и  $MgF_2$ . Падение пропускания этих наиболее широкозонных оптических материалов ( $E_g = 10$  и  $11.3$  эВ соответственно) под действием жесткого ЛИ обусловлено деструктуризацией матрицы кристаллов.

Для ЛИ с энергией квантов  $E > 0.5E_g$  основным механизмом поглощения при интенсивностях  $I \sim 1$  ГВт/см<sup>2</sup> считается двухфотонная ионизация [1]. Для кристаллов  $BaF_2$ ,  $CaF_2$  и  $MgF_2$  значения коэффициента двухфотонного поглощения  $\beta$  на  $\lambda = 248$  нм

согласно [2] составляют 0.11, 0.0083 и  $\simeq 0.005 \text{ см/ГВт}$ , соответственно. Отметим, что эти значения получены при длительности лазерных импульсов  $\tau = 0.7 \text{ пс}$ . Для импульсов около 10 – 100 нс измеренные значения  $\beta$  превышают приведенные выше значения иногда более чем на порядок [3]. Эти данные, а также результаты по наведенному электронным пучком поглощению лазерного излучения [4] стали базовыми при проведении анализа кинетики взаимодействия жесткого ЛИ с перечисленными кристаллами.

В данной работе рассматривается ряд выводов, полученных в результате этого анализа. Особый интерес вызывает новый механизм деструктуризации ионных кристаллов, реализуемый в процессе фотодиссоциации "молекулярных" комплексов  $F_2^-$  в течение воздействия ЛИ с длительностью порядка  $10^{-7} \text{ с}$ .

*Поглощение на F-центрах.* Известно, что облучение кристаллов любым ионизирующим излучением, действующим на материал только через электронную подсистему, приводит практически к одинаковым последствиям, обнаруживаемым, в частности, по появлению наведенного поглощения [4 – 8]. Оно объясняется рождением в процессе релаксации электронных возбуждений различных дефектов структуры решетки. У рассматриваемых фтористых кристаллов ионизация в основном происходит в анионной подрешетке. Релаксация потенциальной энергии протекает с образованием автолокализованных дырок ( $V_k$ -центр), автолокализованных экситонов (АЛЭ) и двух пар анионных френкелевских дефектов: междоузельного иона  $F^-$  ( $I$ -центр) и анионной вакансии ( $\alpha$ -центр), а также междоузельного атома фтора ( $H$ -центр) и локализованного на данной вакансии электрона ( $F$ -центр). Эти "частицы" можно отнести в группу первичных продуктов облучения кристаллов ионизирующим излучением, так как они являются неотъемлемыми компонентами релаксационного потока.

Так при облучении кристаллов  $MgF_2$  электронным пучком в них появляется сильная полоса поглощения с максимумом на 275 нм, приписываемая  $F$ -центрам [6]. Однако простого ее описания на основе двухуровневого приближения провести не удастся. Дело в том, что у этой полосы поглощения, как впрочем и у большинства остальных, наблюдается целая иерархия времен релаксации, значения которых находятся в широком диапазоне от  $\sim 10^{-9}$  до  $\sim 1 \text{ с}$ !

Объясняется это тем, что в процессе образования френкелевских дефектов важной стадией релаксации электронно-дырочной пары являются АЛЭ, образующиеся при захвате электрона  $V_k$ -центром. Они могут находиться в двух основных состояниях: синглетном ( $S_1$ ) и триплетном ( $S_3$ ). Предполагается, что сечение поглощения как у  $S_1$ , так и у  $S_3$  ( $\sigma_5$  и  $\sigma_6$ ) в УФ области совпадает с поглощением  $F$ -центров ( $\sigma_9$ ). Обусловлено

это тем, что локализованные экситоны можно представить как минимально разделенную в пространстве пару из  $F$ - и  $V_k$ -центров, причем каждый из них уже проявляет собственную структуру спектра поглощения, близкую для стабильных дефектов. Так появляются еще две группы  $F$ -центров со своими временами релаксации.

Излучение  $KrF$ -лазера с  $\lambda = 248$  нм попадает на середину УФ крыла основной полосы поглощения  $F$ -центров в  $MgF_2$ . Поэтому анализ поведения рассматриваемых кристаллов под действием ЛИ, попадающего в основную полосу поглощения  $F$ -центров проведем с использованием экспериментальных результатов для данного случая. Напомним, что у  $CaF_2$  и  $BaF_2$  максимум поглощения  $F$ -центров лежит на  $\sim 400$  и  $\sim 600$  нм при ширине полосы  $\Delta\lambda \cong 100$  нм [7].

Поглощение кванта переводит  $F$ -центры, а также электронную компоненту экситонов в одно из возбужденных состояний ( $F^*$  и  $S^*$ ), лежащее вблизи порога ионизации. Эти высоковозбужденные комплексы, обладая большими размерами, имеют и большую вероятность захватить в сферу своего воздействия парный центр и релаксировать с ним в основное состояние решетки. При поглощении кванта происходит еще и встряска ближайшего окружения дефекта, что также способствует быстрой его релаксации с  $H$  или  $I$  центром. Подтверждением этого служат многочисленные факты обесцвечивания лазеров на  $F$ -центрах. Учет данного эффекта осуществляется выбором более высоких значений скоростей релаксации  $K_{78}$  по сравнению с  $K_{79}$  в приводимой ниже модели.

Взаимосвязь всех этих многообразных нюансов релаксации электронных возбуждений в кристалле легко осуществить на основе численного моделирования. Использовалось несколько моделей. Каждая включает в себя базовую систему кинетических уравнений, описывающих в газокинетическом приближении концентрации и взаимодействие соответствующих квазичастиц с учетом влияния на них лазерного излучения конкретной экспериментальной конфигурации. Такой подход в целях выявления основных особенностей релаксационных процессов в кристаллах под действием лазерного излучения вполне оправдан.

Для  $MgF_2$  и лазерного излучения УФ диапазона базовая система уравнений имеет следующий вид:

1.  $dn/dt = W_1 + (K_{811}F^* + K_{911}F)I + (\sigma_4S^* + \sigma_8F^*)\mathbf{I} - (K_{13}V_k + K_{17}H + K_{11}\alpha)n;$
2.  $dp/dt = W_1 + \sigma_{10}\alpha\mathbf{I} - p/\tau_2;$
3.  $dV_k/dt = p/\tau_2 + \sigma_4S^*\mathbf{I} - (1/\tau_3 + K_{13}n)V_k;$
4.  $dS^*/dt = \beta\mathbf{I}^2 + X_{34}K_{13}nV_k + (\sigma_5S_1 + \sigma_6S_3)\mathbf{I} - (1/\tau_4 + K_4n + \sigma_4\mathbf{I})S^*;$

5.  $dS_1/dt = X_{45}(1/\tau_4 + K_4n)S^* - (1/\tau_{50} + 1/\tau_{57} + K_5n + \sigma_5\mathbf{I})S_1 - K_{56}n(S_1 - S_3)$ ;
6.  $dS_3/dt = X_{46}(1/\tau_4 + K_4n)S^* - (1/\tau_{60} + 1/\tau_{67} + K_6n + \sigma_6\mathbf{I})S_3 - K_{65}n(S_3 - S_1)$ ;
7.  $dH/dt = V_k/\tau_3 + X_{47}S^*/\tau_4 + S_1/\tau_{57} + S_3/\tau_{67} - (K_{17}n + K_{78}F^* + K_{79}F)H$ ;
8.  $dF^*/dt = K_{110}\alpha n + \sigma_9F\mathbf{I} - (1/\tau_8 + K_8n + K_{78}H + K_{811}I + \sigma_8\mathbf{I})F$ ;
9.  $dF/dt = X_{47}S^*/\tau_4 + S_1/\tau_{57} + S_3/\tau_{67} + (1/\tau_8 + K_8n)F^* + \sigma_{10}\alpha\mathbf{I} - (K_{79}H + K_{911}I + \sigma_9\mathbf{I})F$ ;
10.  $d\alpha/dt = V_k/\tau_3 + \sigma_8F^*\mathbf{I} - (K_{110}n + K_{1011}I + \sigma_{10}\mathbf{I})\alpha$ ;
11.  $dI/dt = K_{17}nH - (K_{811}F^* + K_{911}F + K_{1011}\alpha)I$ .

Здесь  $n$  и  $p$  – концентрации свободных электронов и дырок,  $W_1$  – скорость ионизации электронным пучком,  $\sigma_i$  – сечение поглощения  $i$ -ой компоненты на длине волны ЛИ,  $\mathbf{I}$  – интенсивность ЛИ,  $K_{ij}$  – константы скоростей реакций,  $\tau_i$  – времена релаксации,  $X_{ij}$  – коэффициенты выхода соответствующих реакций,  $\beta$  – коэффициент двухфотонного поглощения.

Отладка представленной системы уравнений была проведена на основе сравнения ее предсказаний с результатами ряда разнообразных экспериментов: 1 – наличие нескольких времен релаксации у  $F^-$ ,  $V_k^-$  и  $H^-$  центров [5 – 8]; 2 – форма импульсов мощности излучения  $KrF^-$  и  $ArF^-$  лазеров, прошедшего сквозь образцы из  $MgF_2$  в момент их облучения электронным пучком при интенсивностях ЛИ  $\sim 1 \text{ МВт/см}^2$ , а также величина зарегистрированного при этом поглощения [4]; 3 – зависимость нелинейного поглощения  $MgF_2$  от  $\mathbf{I}$  при изменении последней в диапазоне  $0.1 - 0.6 \text{ МВт/см}^2$  и длительности импульсов  $80 \text{ нс}$ ; 4 – пороги светового пробоя на  $248$  и  $193 \text{ нм}$  [3].

Основные результаты, которые удалось прояснить при моделировании, заключаются в следующем.

Когда ЛИ попадает в полосу поглощения  $F^-$  центров, дефекты в кристаллах образуются при релаксации экситонов или электронно-дырочных пар, нарабатываемых за счет классического двухфотонного или трехфотонного поглощения лазерного излучения. Коэффициенты этого поглощения имеют значения, определяемые из экспериментов с пикосекундными импульсами. При длинном импульсе образовавшиеся в результате многофотонного поглощения АЛЭ и  $F^-$  центры успевают поглотить и "переработать" в тепло еще несколько квантов, что и объясняет повышение нелинейного поглощения в данном режиме. При этом "длинными" считаются импульсы, превышающие времена формирования поглощающих центров ( $\tau_4$  и  $\tau_8$ , которые не больше  $100 \text{ пс}$ ).

При высоких  $\mathbf{I} \sim 1 \text{ ГВт/см}^2$  наработка центров окраски (сверх тех, что генерируются ионизатором, хотя бы и лазерным излучением при многофотонном поглощении) возможна еще и по каналу каскадной ионизации решетки через промежуточные уровни



$\alpha$ -центров. Однако эффективность этого канала низка.

При интенсивностях ЛИ  $\sim 1 \text{ МВт/см}^2$ , когда многофотонное поглощение слабо, облучение кристаллов в области поглощения  $F$ -центров способствует увеличению скорости восстановления регулярной структуры решетки.

*Поглощение на  $F_2^-$ -комплексах.* С продвижением в УФ область спектра у кристаллов за полосой поглощения  $F$ -центров располагаются сильные полосы поглощения  $V_k$ - и  $H$ -центров. Эти дефекты представляют собой молекулу  $F_2^-$ , локализованную на двух или одном из анионных узлов решетки, и незначительно различаются лишь расстояниями между ядрами. И основные, наиболее сильные полосы их поглощения, находящиеся в УФ области спектра, практически сливаются [8]. Захват кванта в этой полосе приводит к развалу молекулы  $F_2^-$  на  $F^-$  и свободную дырку [5, с. 73], которая быстро вновь локализуется. Результатом этого процесса является лишь нагрев решетки.

Описать этот вариант можно на основе приведенной выше системы уравнений после небольшой ее модификации. Надо учесть, что сечения поглощения  $F$ -центров уменьшаются с увеличением энергии кванта. Изменяется и конечное состояние электронов – это зона проводимости. Добавляется еще и поглощение на  $V_k$  и  $H$ -центрах, а также на дырочной компоненте АЛЭ. После поглощения, через время релаксации  $\sim 100 \text{ пс}$ , центры восстанавливаются и процесс повторяется. Поглощенная энергия идет на нагрев решетки кристаллов.

С укорочением длины волны ЛИ кинетика релаксации ЭВ в кристаллах сохраняет отмеченные выше особенности до тех пор, пока энергии кванта ЛИ не станет достаточно для перевода связующего электрона у  $V_k$ - или  $H$ -центра на экситонные уровни, или в ионизационный континуум. Последний случай требует энергий квантов, близких к ширине запрещенной зоны. Порог для переходов на экситонные уровни меньше и примерно равен разнице между шириной запрещенной зоны и энергией Ридберга для соответствующего кристалла. У  $MgF_2$  и  $CaF_2$  пороговая энергия кванта для таких переходов составляет 5 – 6 эВ, а у  $BaF_2$  она близка к 7 эВ. Точных данных о таких переходах найти пока не удалось, хотя упоминания о них встречаются [5, с. 113].

Образующаяся из  $F_2^-$  после перехода электрона на относительно долгоживущее экситонное состояние "молекула"  $F_2$  в кристалле неустойчива. За время  $\sim 10^{-12} \text{ с}$  входящие в нее дырки растрачивают свою энергию и локализуются, превращаясь в новые  $V_k$ -,  $H$ -центры или АЛЭ. Здесь поглощение одного жесткого кванта приводит к рождению двух новых поглощающих центров. Базовую систему кинетических уравнений в данном случае можно представить в следующем виде:

1.  $dn/dt = W_1 + \beta I^2 + (K_{811}F^* + K_{911}F)I + (\sigma_{41}S^* + \sigma_{51}S_1 + \sigma_{61}S_3 + \sigma_8H + \sigma_9F)I - (K_{13}V_k + K_{17}H + K_{110}\alpha)n.$
2.  $dp/dt = W_1 + \beta I^2 + (\sigma_3V_k + \sigma_{10}\alpha)I - p/\tau_2.$
3.  $dV_k/dt = p/\tau_2 + (\sigma_{41}S^* + \sigma_{51}S_1 + \sigma_{61}S_3)I - (1/\tau_3 + K_{13}n + \sigma_3I)V_k.$
4.  $dS^*/dt = X_{34}K_{13}nV_k + (\sigma_3V_k + \sigma_{52}S_1 + \sigma_{62}S_3 + \sigma_7H)I - [1/\tau_4 + K_4n + (\sigma_{41} + \sigma_{42})I]S^*.$
5.  $dS_1/dt = X_{45}(1/\tau_4 + K_4n)S^* + X_5\sigma_{42}S^*I - (1/\tau_{50} + 1/\tau_{57} + K_5n + \sigma_{51}I + \sigma_{52}I)S_1 - K_{56}(S_1 - S_3)n.$
6.  $dS_3/dt = X_{46}(1/\tau_4 + K_4n)S^* + X_5\sigma_{42}S^*I - (1/\tau_{60} + 1/\tau_{68} + K_6n + \sigma_{61}I + \sigma_{62}I)S_3 - K_{65}(S_3 - S_1)n.$
7.  $dH/dt = V_k/\tau_3 + X_{47}S^*/\tau_4 + S_1/\tau_{57} + S_3/\tau_{67} + H^*/\tau_{12} + (\sigma_{42}S^* + \sigma_{52}S_1 + \sigma_{62}S_3)I - (K_{17}n + K_{78}F^* + K_{79}F + \sigma_7I)H.$
8.  $dF^*/dt = K_{110}\alpha n + (\sigma_{42}S^* + \sigma_{10}\alpha)I - (1/\tau_8 + K_{89}n + K_{78}H + K_{811}I + \sigma_8I)F^*;$
9.  $dF/dt = X_{47}S^*/\tau_4 + S_1/\tau_{57} + S_3/\tau_{67} + (1/\tau_8 + K_{89}n)F^* + (\sigma_{52}S_1 + \sigma_{62}S_3)I - (K_{79}H + K_{911}I + \sigma_9I)F.$
10.  $d\alpha/dt = V_k/\tau_3 + (\sigma_8F^* + \sigma_9F)I - (K_{110}n + K_{810}H + K_{1011}I + \sigma_{10}I)\alpha.$
11.  $dI/dt = K_{17}nH - (K_{811}F^* + K_{911}F + K_{1011}\alpha)I.$
12.  $dH^*/dt = \sigma_7HI - H^*/\tau_{12}.$

Здесь добавлено уравнение для  $H^*$  - атома  $F$  с большой кинетической энергией, находящегося в междоузлии решетки.

Расчеты показывают, что и здесь при интенсивностях излучения свыше  $0.1 \text{ ГВт/см}^2$  многократное поглощение квантов света каждым центром окраски в течение длинных импульсов обеспечивает значительно большее выделение энергии в решетке, чем за счет нелинейного поглощения.

Кроме этого, как видно из уравнений, суммарная скорость наработки поглощающих центров ( $V_k$ ,  $H$  и дырочная компонента экситонов) линейно зависит от интенсивности лазерного излучения и при определенных значениях превышает скорость их релаксации. Это классическая ситуация лавинообразного развития процесса [9], в данном случае поглощения жесткого лазерного излучения во фтористых кристаллах на разновидностях "молекулярного" комплекса  $F_2^-$ .

Из сказанного ясно, что для решения проблемы лучевой прочности  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $BaF_2$  (а по оценкам и других ОМ) в УФ и ВУФ областях спектра в режиме длинных импульсов требуется детальное рассмотрение кинетики релаксации дефектов их структуры с учетом воздействия лазерного излучения.

В заключение выражаю благодарность Барабанову В. С. за большую помощь в процессе выполнения расчетов. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект N 98-02-16562.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nathan V. and Guenther A. H. J. Opt. Soc. Am. B **2**, 294 (1985).
- [2] Taylor A. J. et al. Opt. Lett., **13**, 814 (1988).
- [3] Барабанов В. С. et al. J. Sov. Laser Research, **14**, 294 (1993).
- [4] Барабанов В. С., Сергеев П. Б. Квантовая электроника, **22**, 745 (1995).
- [5] Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М., Наука, 1985, с. 101.
- [6] Williams R. T. Opt. Eng., **28**, 1024 (1989).
- [7] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., Мир, 1978, т. 2, с. 16.
- [8] Алукер Э. Д. и др. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. Рига, Зинатне, 1979, с. 40.
- [9] Семенов Н. Н. Цепные реакции. М., Наука, 1986, с. 68.

Поступила в редакцию 21 января 1999 г.