

## ПОВЕДЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ЧИСТЫХ КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

А. П. Сергеев, П. Б. Сергеев

*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/см<sup>2</sup>. Во всех стеклах амплитуды полос из УФ-области выходили на квазистационарный уровень при  $F \approx 4 - 5$  кДж/см<sup>2</sup>.*

**Ключевые слова:** кварцевые стекла, КС-4В, КУ-1, наведенное поглощение, индивидуальные полосы, электронный пучок.

Высокочистые кварцевые стекла предназначаются для проходной оптики и световодов, работающих с излучениями разной интенсивности и длин 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 [2–4] 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  $\sim 280$  кэВ и общим флюенсом ( $F$ ) до  $\sim 20$  кДж/см<sup>2</sup>. Там зависимости наведенной оптической плотности ( $OD$ ) образцов стекол от  $F$  приводились лишь на длине волны ( $\lambda$ ) 250 нм. Но накопленный массив спектров образцов содержал значительно больше информации. Её извлечение на основе разложения спектров  $OD$  на индивидуальные полосы (ИП) и было целью данной работы.

Изученные стекла имеют сходства и различия по основным примесям ОН и Cl. КУ-1 и Корнинг 7980 ArF Grade (далее С8-ArF) имеют почти одинаковое количество ОН,  $\sim 1000$  ppm, но различаются по содержанию Cl,  $\sim 100$  и  $< 20$  ppm соответственно. У

---

Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия; e-mail: psergeev@sci.lebedev.ru.

С8-ArF и КС-4В содержание Cl примерно одинаково, но в КС-4В почти нет OH. Сравнение поведения основных дефектов у этих пар стекол позволяет по-новому взглянуть на роль технологических примесей в процессах радиационного дефектообразования [5–10].

*Экспериментальные результаты и методика их обработки.* Детали методики облучения образцов ЭП описаны в [2–4]. Приведем её главные особенности. Образцы стекол облучались на электронной пушке установки ЭЛА [11] в импульсном режиме с частотой  $\sim 5$  МГц. Энергия электронов за фольгой электронной пушки была  $\sim 280$  кэВ, плотность тока около  $200$  А/см<sup>2</sup> при длительности импульса  $80$  нс.

Образцы диаметром  $12$  мм и толщиной  $3$ – $4$  мм размещались в нишах дюралевой пластины. Со стороны падения ЭП они закрывались фольгами из титана толщиной  $14$ – $28$  мкм (первый режим облучения),  $92$  мкм (второй) и около  $140$  мкм (третий) [2–4].  $F_1$  на поверхности образцов за импульс при этом составлял  $\sim 2$  Дж/см<sup>2</sup> для первого,  $\sim 0.3$  для второго и  $\sim 0.05$  Дж/см<sup>2</sup> для третьего режимов облучения. При первом режиме облучения поглощенная энергия в образцах почти равномерно распределена в поверхностном слое толщиной  $\sim 0.2$  мм. При  $F = 20$  кДж/см<sup>2</sup> поглощенная доза в нем достигала  $400$  МГр [10].

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  $\lambda$  определялась 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 [9–10]. ИП  $L\lambda_i$  описывались гауссовым профилем по энергии. В переменных по  $\lambda$  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  $\lambda_i$  – положение её максимума,  $\Delta E_i$  – полуширина полосы на полувысоте. Расчетные спектры (SLi) являются суммой по всем  $L\lambda_i$ . Процесс разложения спектров на ИП сводился к подбору параметров, при которых величина  $OD(\lambda) - SLi(\lambda) = \text{Dif}(\lambda)$  по модулю не превышала  $0.01$ .

Т а б л и ц а 1

Характеристики индивидуальных полос поглощения кварцевых стекол

$i$	$\lambda_i$ , нм	$E_i$ , эВ	$\Delta E_i$ , 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

В таблице 1 даны усредненные параметры ИП, полученные при разложении спектров  $OD(\lambda)$  у изученных стекол. Вначале характеристики ИП брались из литературы [12–14]. Оптимизация вариантов разложения с изменением параметров привела к тому, что данные в табл. 1, по сути, стали экспериментальными. Они получены на основе обработки около сотни спектров наведенного ЭП поглощения в исследованных стеклах, а также их модификаций после действия излучения K<sub>r</sub>F- и AgF-лазеров [2–4, 9].

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

Привязка ИП к поглощающим центрам (последняя колонка в табл. 1) проведена на основе информации по дефектам кварцевых стекол [12–14]. Полосы на 163.5, 213 и 260 нм связаны с кислороддефицитными центрами (КДЦ),  $E'$ -центрами и немостиковыми атомами кислорода (НАК). Природа остальных полос пока окончательно не установлена.

После разложения 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 ( $\sigma_i$ ) или  $N_i = A_i/\sigma_i$ . При расчете значений  $N_i$  брались такие величины:  $\sigma_1 = 5.3 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>,  $\sigma_4 = 2.5 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>,  $\sigma_6 = 7.5 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> [12–14]. Для остальных дефектов  $\sigma_i$  не известны, поэтому, представляя результаты, будем использовать и  $A_i$ , и  $N_i$ .

На рис. 1 показаны зависимости  $A_i(F)$  у пяти первых полос в стеклах КС-4В и КУ-1. Основная их особенность заключается в насыщении поглощения у первых пяти полос при  $F \approx 4 - 5$  кДж/см<sup>2</sup>. Это наблюдалось и у корнинговских образцов [3]. Интенсивность шестой полосы, как видно на рис. 2, также насыщается, но при

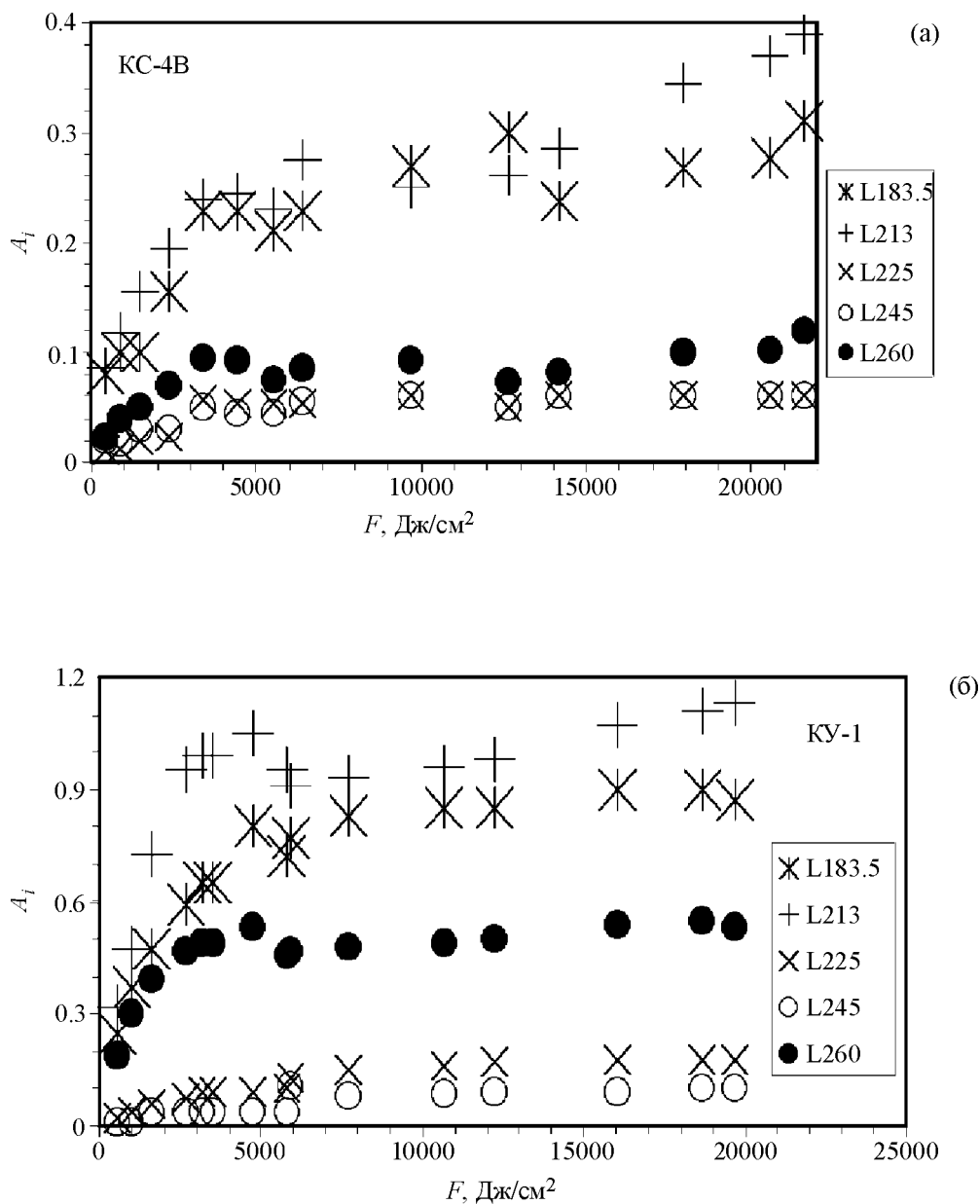


Рис. 1: Зависимости  $A_i(F)$  для первых пяти полос у стекла *KC-4B* (а) и *KY-1* (б).

$F \approx 10 - 15 \text{ кДж}/\text{см}^2$ . Здесь важен факт практического совпадения величин  $A_6$  у таких разных стекол как *KC-4B* и *KY-1*. У лучших корнинговских стекол величина  $A_6$  заметно меньше, чем у этой пары.

В таблице 2 представлены значения  $A_i$  и  $N_i$  для спектров образцов стекол с разной задержкой после окончания облучения. Это дает представление о скоростях релакса-

ции различных полос поглощения после 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. Различия в величине  $P$  у “влажных” (КУ-1 и Корнинг 7980) и “сухих” (КС-4В) стекол показывают степень влияния гидроксильных групп на образование этой основной пары дефектов стекол [10].

Т а б л и ц а 2

Значения  $N_i$  и  $A_i$  для ряда спектров образцов стекол

	$N_1 \cdot 10^{-16}$ , см <sup>-2</sup>	$A_2$ (245)	$A_3$ (225)	$N_4 \cdot 10^{-16}$ , см <sup>-2</sup>	$A_5$ (183.5)	$N_6 \cdot 10^{-16}$ , см <sup>-2</sup>	$P = N_1/N_4$
<b>КУ-1</b> $F = 19.7$ кДж/см <sup>2</sup>							
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
<b>С8-ArF</b> $F = 6.4$ кДж/см <sup>2</sup>							
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
<b>КС-4В</b> $F = 21.6$ кДж/см <sup>2</sup>							
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 табл. 1 с имеющимися в литературе данными [12–14] показывает, что различия в  $\lambda_i$  и  $E_i$  у всех ИП не превышают 1%. Небольшие различия наблюдаются в значениях  $\Delta E_i$  у НАК и  $E'$ -центров. У слабых второй и третьей полос эти различия более существенны и достигают иногда 100% [12].

Данные по ширине полосы на 183.5 нм, по-видимому, являются новыми. Эта сильная полоса обнаружена недавно [12–14]. Наши результаты показывают отсутствие жесткой

связи её интенсивности с другими полосами, что отвергает её принадлежность НАК [14]. Ответственный за эту полосу дефект имеет скорость релаксации, близкую с НАК и  $E'$ -центрами. Возможно, это из-за наличия у него несвязанного электрона. Дефект легко “отжигается” излучением KrF- и ArF-лазеров [9]. По этим свойствам на роль данного дефекта подходят пероксирадикалы. Но это могут быть и междуузельные молекулы  $N_2O$ . Их контур поглощения [15] близок к поглощению этого пока неизвестного дефекта.

Самые большие различия между литературными [12–14] 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 [9], а также “хвостов” от широких континуумов поглощения комплексов  $\equiv SiOH$  и междуузельных молекул кислорода и воды [16–18]. Концентрация последних зависит от предыстории образцов, что может сказываться на измеряемых значениях  $\lambda_6$  и  $\Delta E_6$ .

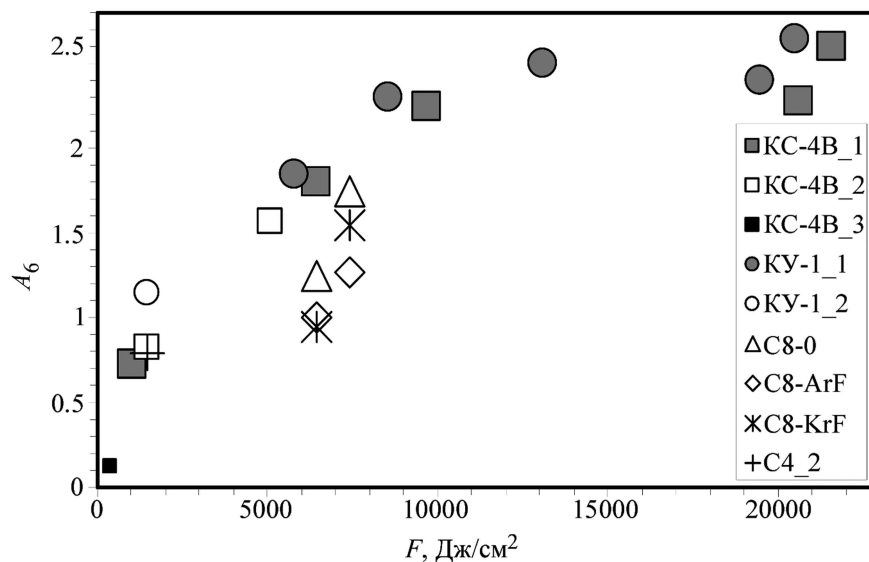


Рис. 2: Зависимости  $A_6(F)$  у стекол KC-4B, КУ-1 и разных модификаций Корнинг 7980 (Base Grade – C8 – 0, KrF-Grade – C8-KrF), облучавшихся в первом режиме. Цифра после марки других стекол в обозначениях указывает режим облучения.

Близость  $A_6(F)$  у таких разных стекол как KC-4B и КУ-1 указывает на схожесть механизмов наработки и релаксации в них КДЦ. Ранее предполагалось [10], что таким универсальным механизмом является ударное выбивание кислорода в междуузельные электроны с энергией  $> 110$  кэВ. Но представленные на рис. 2 новые результаты по этой полосе для всех исследованных стекол при разных режимах облучения высветили

ряд фактов, ставящих под сомнение этот вывод. Так у стекло Корнинг 7980  $A_6$  заметно меньше, чем у КУ-1 и КС-4В, а ударный механизм одинаково должен работать и здесь. И это не ошибка: такие же различия в интенсивностях полосы на 163 нм в разных стеклах наблюдали и в [14, 19]. Странно и то, что значения  $A_6(F)$  у КС-4В и КУ-1 при разных режимах облучения ЭП хорошо ложатся на одну зависимость. Ведь повышение толщины фильтров из Ti фольг от 14 до 140 мкм при переходе от первого к третьему режиму облучения должно существенно снизить долю быстрых электронов, а, значит, и снизить эффективность наработки КДЦ. Независимость  $A_6(F)$  от режимов электронного облучения указывает на то, что механизм наработки КДЦ в большей степени связан с дозовыми параметрами облучения, т.е. с общим числом электронно-дырочных пар, наработанных в стеклах, чем со спектральным составом ЭП.

Эти факты говорят в пользу так называемого френкелевского механизма образования КДЦ [14], когда разрыв “напряженной” связи  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  ведет к образованию  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$  и междоузельного атома кислорода. При этом наблюдаемые различия или совпадения в  $A_6$  у разных стекол объясняются соответствующим количеством “напряженных” связей [14].

Здесь возникает необходимость в уточнении понятия “напряженной” связи. Оно используется для описания участков решетки кварцевого стекла, в которой угол между осями от кислорода на ближайшие атомы кремния отличается от регулярного угла решетки в  $144^\circ$ . Есть два вида таких отличий, когда этот угол больше и меньше регулярного [20–21]. В первом случае имеет смысл говорить о “напряжении растяжения” или о “растянутой” связи, во втором – о “напряжении сжатия” или “сжатой” связи. Эти различия пока не выделялись, но, с нашей точки зрения, они принципиально важны. Простое рассмотрение геометрии таких связей показывает, что разрыв их первого типа, вероятнее всего, должен приводить к наработке комплиментарной пары дефектов из НАК и  $E'$ -центра, а разрыв “сжатой” связи может вести к френкелевскому механизму наработки КДЦ. Но в обоих этих случаях вероятность образования конкретных дефектов пропорциональна количеству актов ионизации атомов стекла, а значит, пропорциональна дозе облучения.

Вне зависимости от механизмов образования КДЦ, величину  $A_6$  можно использовать в качестве показателя эффективности наработки КДЦ и междоузельных атомов О. Но число КДЦ определяет нижнюю границу числа этих атомов, так как возможен отрыв О и от НАК. При облучении изученных стекол ЭП эффективность наработки в них КДЦ ( $\mu_6 = N_6/F$ ) на этапе  $F \leq 1$  кДж/см<sup>2</sup> равна  $\mu_6 \approx 10^{13}$  Дж<sup>-1</sup>. За импульс

ЭП с  $F_1 = 2$  Дж/см<sup>2</sup> в слое толщиной 0.02 см плотность выбитых атомов O будет  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Уже после  $\sim 10$  импульсов ЭП количество радиолизного кислорода в стекле превысит его концентрацию, достигаемую за счет диффузии из воздуха [17]. Именно этот междуузельный кислород и будет влиять на распределение первичной дефектности стекла в процессах релаксации. В [10, 22] показано, как это может происходить.

Таким образом, в работе экспериментально установлено, что во всех исследованных стеклах с ростом флюенса ЭП поглощение пяти ИП из УФ-области спектра выходит на насыщение в области  $F \approx 4 - 5$  кДж/см<sup>2</sup>, а полоса КДЦ с максимумом на 163.5 нм практически перестает расти при  $F > 10$  кДж/см<sup>2</sup>, т.е. при средних дозах  $D$  (в приповерхностной зоне 0.2 мм)  $> 200$  МГр. Такая стабилизация ИП свидетельствует об установлении равновесия между скоростями наработки и релаксации дефектов. В деталях этих процессов можно разобраться лишь при комплексном моделировании кинетики наработки и релаксации всех дефектов стекол с учетом их взаимодействия со свободными электронами, друг с другом, совокупностью междуузельных атомов и ионов кислорода, водорода, хлора и большого числа их молекулярных соединений.

В заключение выражаем благодарность Ставровскому Д. Б., Рейтерову В. М. и Дубровской Г. Г. за помощь в проведении спектральных измерений.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. В. Абрамов и др., Физика и химия стекла **14**, 91 (1988).
- [2] П. Б. Сергеев и др., Оптический журнал **71**(6), 93 (2004).
- [3] П. Б. Сергеев и др., Квантовая электроника **37**, 706 (2007).
- [4] П. Б. Сергеев и др., Квантовая электроника **37**, 711 (2007).
- [5] А. В. Амосов и др., Физика и химия стекла **9**, 741 (1983).
- [6] А. В. Амосов и др., Физика и химия стекла **13**, 126 (1987).
- [7] А. Р. Силинь и др., Физика и химия стекла **13**, 425 (1987).
- [8] L. Vaccaro et al., J. of Non-Cryst. Solids **353**, 586 (2007).
- [9] П. Б. Сергеев, А. П. Сергеев, Квантовая электроника **40**, 804 (2010).
- [10] А. П. Сергеев, П. Б. Сергеев, Оптический журнал **78**(5), 77 (2011).
- [11] P. V. Sergeev, J. of Soviet Laser Research **14**(4), 237 (1993).
- [12] K. Saito et al., J. Appl. Phys. **86**, 3497 (1999).
- [13] L. Skuja et al., Proc. SPIE **4347**, 155 (2001).
- [14] K. Kajihara et al., Phys. Rev. B **78**, 094201 (2008).
- [15] X. Окабе, *Фотохимия малых молекул* (М., Мир, 1981), с. 261.
- [16] E. Vella et al., Phys. Rev. B **77**, 165203 (2008).
- [17] K. Kajihara et al., J. Appl. Phys. **98**, 013527 (2005).
- [18] K. Kajihara et al., J. of Non-Cryst. Solids **352**, 2303 (2006).



- [19] M. Cannas et al., J. of Non-Cryst. Solids **280**, 188 (2001).
- [20] K. Awazu, H. Kawazoe, Appl. Phys. Reviews **94**, 6243 (2003).
- [21] R. M. Van Ginhoven et al., Phys. Rev. B **71**, 024208 (2005).
- [22] L. Zhang et al., Phys. Rev. B **53**, 7182 (2008).

Поступила в редакцию 6 декабря 2010 г.

После переработки 7 сентября 2011 г.