

МЕХАНИЗМЫ НАРАБОТКИ ОСНОВНЫХ ДОЛГОЖИВУЩИХ ДЕФЕКТОВ В ЧИСТЫХ КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

А. П. Сергеев, П. Б. Сергеев

На основе анализа зависимостей амплитуд индивидуальных полос поглощения в кварцевых стеклах от флюенса электронного пучка (ЭП) выявлены механизмы наработки основных дефектов в стеклах типа КС-4В, КУ-1 и Корнинг 7980 при их длительном облучении импульсами ЭП.

Ключевые слова: кварцевые стекла, КС-4В, КУ-1, электронный пучок, спектры поглощения, индивидуальные полосы, долгоживущие дефекты.

В электронно-пучковых эксимерных лазерах (ЭПЛ) выходные окна подвергаются воздействию рентгеновского излучения и рассеянных из пучка накачки быстрых электронов [1–4]. Под действием этих ионизирующих излучений в материале лазерных окон нарастает поглощение, что может ограничивать их работоспособность [5, 6]. Кварцевые стекла, предназначенные для работы с УФ-излучением, являются основным материалом для крупных окон мощных технологических ЭПЛ. Это и определило необходимость и направленность экспериментального изучения изменений в поглощении кварцевых стекол типа КС-4В, КУ-1 и Корнинг 7980 при длительном воздействии импульсов электронного пучка (ЭП) и УФ-лазерного излучения [7–10].

Применение метода разложения сложных спектров на индивидуальные полосы (ИП) [11] при анализе полученных в экспериментах [7–10] спектров наведенной оптической плотности кварцевых стекол позволило установить, что эти спектры в области ~ 160 – 350 нм состоят из шести ИП [10]. В [12, 13] были получены зависимости амплитуд этих шести полос (A_i) от суммарной плотности энергии ЭП за серию импульсов (далее просто флюенса ЭП – F). Индекс i у A_i указывает на номер ИП в табл. 1 из [10], где даны параметры полос и произведена их привязка к поглощающим центрам. Из табл. 1 в [10] следует, что полоса с индексом 1 и максимумом поглощения на 260 нм принадлежит немоستيковым атомам кислорода (НАК). Полоса с индексом 4 и максимумом на 213 нм

принадлежит E' -центрам. Шестая полоса с максимумом на 163.5 нм приписывается кислороддефицитным центрам (КДЦ). Эта индексация будет использована и здесь.

Т а б л и ц а 1

Ключевые характеристики наработки основных дефектов кварцевых стекол при облучении электронным пучком

Марка стекла	Тип дефекта	$N_{\text{им}} \cdot 10^{-16}$, см ⁻²	$n_{\text{им}} \cdot 10^{-18}$, см ⁻³	$F_{\text{им}}$, Дж/см ²	$D_{\text{им}}$, МГр	$\varepsilon_i \cdot 10^{13}$, Дж
КС-4В	НАК ($i = 1$)	2	1	1500	34	0.8
КУ-1	НАК ($i = 1$)	10	5	1000	23	0.1
С-ArF	НАК ($i = 1$)	6	3	1000	23	0.2
КС-4В	E' -центр ($i = 4$)	1.2	0.6	1500	34	1.2
КУ-1	E' -центр ($i = 4$)	4	2	1500	34	0.4
С-ArF	E' -центр ($i = 4$)	2	1	1000	23	0.5
КС-4В	КДЦ ($i = 6$)	3.3	1.6	4000	91	1.2
КУ-1	КДЦ ($i = 6$)	3.3	1.6	4000	91	1.2
С-ArF	КДЦ ($i = 6$)	–	–	–		~1

По поводу приведенных типов дефектов из табл. 1 в [10] отметим следующее. Спектры наведенного ЭП поглощения регистрировались, в основном, примерно через сутки после облучения. Следовательно, соответствующие ИП и их характеристики принадлежат ансамблям долгоживущих дефектов кварцевых стекол, сформировавшимся к этому времени. Последующие времена жизни (τ_i) этих групп дефектов при температурах хранения около 0 °С и отсутствии световой подсветки достигают 10⁸ с и более [8].

Выявление возможных механизмов наработки именно таких ансамблей основных дефектов (НАК, E' -центров, КДЦ) в кварцевых стеклах при их облучении импульсами ЭП с энергией электронов до 300 кэВ и было целью данной работы. Для этого использованы экспериментальные зависимости $A_i(F)$, полученные для стекол типа КС-4В, КУ-1 и Corning 7980 ArF Grade (далее С-ArF) [12, 13].

Выбор этой основной тройки дефектов обусловлен тем, что в чистых кварцевых стеклах именно они определяют наведенное поглощение в УФ-области спектра, их природа ясна, и для них известны сечения поглощения (σ_i) [14–16]. А знание σ_i позволяет произвести важнейший для количественных оценок переход от величин A_i к величинам поверхностной плотности дефектов N_i (интеграл от плотности дефектов по толщине об-

разца) на основе соотношения:

$$N_i = A_i/\sigma_i. \quad (1)$$

Описать похожие у всех стекол зависимости $A_i(F)$, а, значит, и $N_i(F)$, выходящие на стационарный уровень с ростом F [12, 13], можно с помощью простейшей функции:

$$N_i = N_{\text{im}}[1 - \exp(-F/F_{\text{im}})]. \quad (2)$$

Она является решением дифференциального уравнения

$$dN_i/dF = (N_{\text{im}}/F_{\text{im}}) - N_i/F_{\text{im}}. \quad (2a)$$

Здесь N_{im} – величина стационарного количества i -тых дефектов, F_{im} – характеристика скорости их выхода на максимальный уровень. Данные параметры позволяют рассчитать третью величину ($N_{\text{im}}/F_{\text{im}}$), определяющую скорость нарастания количества дефектов в начале облучения, связанную с энергией образования соответствующих дефектов (ε_i) соотношением

$$\varepsilon_i = (N_{\text{im}}/F_{\text{im}})^{-1}. \quad (3)$$

Заметим, что уравнение (2a), по сути, является уравнением кинетики для N_i , т.к. величина F есть линейная функция от времени облучения образцов t : $F = W_s \cdot t$. Здесь W_s есть средняя удельная мощность ЭП, равная произведению флюенса ЭП за импульс (F_1) на среднюю частоту следования импульсов f . С учетом этой связи F и t достаточно умножить все члены уравнения (2a) на W_s , чтобы получить уравнение кинетики для N_i :

$$dN_i/dt = (N_{\text{im}}/\tau_{\text{im}}) - N_i/\tau_{\text{im}}. \quad (2b)$$

Здесь величина $\tau_{\text{im}} = F_{\text{im}}/W_s$. Исходя из детально описанных в [7–10, 12, 13] условий облучения образцов, флюенс ЭП в 1000 Дж/см² достигается примерно за 10⁶ с.

Знание величины N_{im} и предположение, что вид распределения концентрации дефектов (n_i) по толщине образца (x) повторяет вид распределения поглощенной дозы $D(x)$, который близок к прямоугольному [12], позволяет оценить максимальную концентрацию соответствующих дефектов (n_{im}) на основе выражения:

$$n_{\text{im}} = N_{\text{im}}/L_0. \quad (4)$$

Здесь L_0 есть эффективная толщина облучения стекол электронным пучком, определяемая из предположения равномерного распределения поглощенной дозы по толщине

образца с плотностью $\rho = 2.2 \text{ г/см}^3$ с максимальным уровнем дозы у поверхности $D(0)$ при флюенсе ЭП за импульс F_1 :

$$L_0 = F_1/D(0)\rho. \quad (5)$$

При $F_1 \approx 2 \text{ Дж/см}^2$ величина $D(0) \approx 40 \text{ кГр}$, а $L_0 \approx 0.02 \text{ см}$ [12].

Приближение прямоугольного распределения поглощенной дозы на глубине L_0 дает возможность перевести величины F_{im} в дозовые значения (D_{im}) на основе соотношения

$$D_{\text{im}} = F_{\text{im}}/(L_0 \cdot \rho). \quad (6)$$

Величины N_{im} , n_{im} , F_{im} , D_{im} и ε_i , найденные соответствующим образом из экспериментальных зависимостей $A_i(F)$ [12, 13] с учетом (1)–(6), для кварцевых стекол КС–4В, КУ–1 и Corning 7980 ArF Grade (C–ArF) представлены в соответствующих колонках табл. 1. При расчете N_{im} использовались следующие значения сечений поглощения: $\sigma_1 = 5.3 \cdot 10^{-18}$; $\sigma_4 = 2.5 \cdot 10^{-17}$; $\sigma_6 = 7.5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Возможная неточность этих величин может достигать 30% [14–16].

Выход N_i на постоянный уровень с ростом F , а значит и временем облучения t , может быть обусловлен разными причинами. Рассмотрим два типичных случая, которые связаны с двумя принципиально разными механизмами наработки дефектов.

Первый предполагает, что рост количества дефектов со временем компенсируется их релаксацией. Этот случай описывается хорошо известным уравнением кинетики для концентрации дефектов n :

$$dn/dt = W - n/\tau. \quad (7)$$

Здесь τ – время жизни дефектов, W – скорость их наработки, которая пропорциональна мощности облучения. При постоянстве этих величин концентрация дефектов выходит со временем на стационарный уровень ($n_m = (W \cdot \tau)$) по закону:

$$n = (W \cdot \tau)[1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (7a)$$

Второй случай предполагает, что дефекты образуются из неких “предшественников”, концентрация которых ограничена и, предположим, равна p . В этом случае уравнение для концентрации дефектов можно представить в виде:

$$dn/dt = A(p - n) - n/\tau. \quad (8)$$

Здесь A есть коэффициент, характеризующий скорость превращения “предшественников” в дефекты. Он пропорционален мощности облучения. После простейшего преобразования уравнение (8) принимает следующий вид:

$$dn/dt = Ap - n(A + 1/\tau). \quad (8a)$$

Оно тождественно (7), но с другими коэффициентами. Его решение имеет вид:

$$n = [(Ap)/(A + 1/\tau)] \cdot [1 - \exp(-t(A + 1/\tau))]. \quad (8b)$$

Если $A \gg 1/\tau$, то (8b) упрощается:

$$n = p[1 - \exp(-tA)]. \quad (8c)$$

Сравнение (8b) и (7a) показывает, что в обоих случаях выход на стационарный уровень описывается одной и той же функцией. При этом во втором случае стационарная концентрация дефектов приближается к концентрации “предшественников” и, что важно, слабо зависит от мощности облучения. Кроме этого, в экспоненте к величине $1/\tau$ во втором случае добавляется еще и скорость выгорания “предшественников” (A). Иногда, как в случае (8c), эта скорость может полностью определять время выхода на стационар. Значит, при интерпретации данных, получаемых из практически одинаковых по форме зависимостей $N_i(F)$, важно четко определиться с видом процесса наработки дефектов.

Для этого обратим внимание на следующий экспериментальный результат. Облучение образцов стекол КУ-1 и КС-4В импульсами ЭП проводилось одновременно в трех разных режимах. В первом режиме образцы прикрывались слоем титановой фольги толщиной 14–28 мкм, а F_1 был около 2 Дж/см². Во втором режиме толщина титановых фольг менялась в пределах 50–100 мкм, а F_1 – от 0.3 до 0.9 Дж/см². В третьем режиме толщина фольги была около 140 мкм, а $F_1 \sim 0.1$ Дж/см² [7–8, 12, 13]. При этом изменялась и средняя энергия ЭП: около 300 кэВ для первого режима, ~ 100 кэВ для второго и не выше 50 кэВ для третьего.

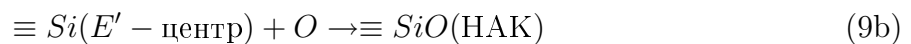
Эксперименты показали [7], что у стекла КУ-1 уровень стационарной оптической плотности на 250 и 215 нм практически линейно нарастает с F_1 , а у образцов КС-4В при облучении в первом и втором режимах он был практически одинаков. Результаты по третьему режиму здесь не рассматриваем из-за того, что стационарный уровень при нем не достигался. Так как частота следования импульсов ЭП f в этих экспериментах была для всех режимов одинакова, то рост F_1 отражает рост средней мощности облучения. Отсюда следует, что в КУ-1 рост количества НАК и E' -центров можно описывать

уравнением (7), а у КС–4В реализуется второй случай образования этих дефектов из “предшественников”.

Экспериментальные зависимости $N_6(F)$ у КУ–1 и КС–4В практически совпадают и, что важно, при разных режимах облучения [12, 13]. Это указывает на применимость и к их интерпретации второго подхода. При этом время жизни у КДЦ значительно выше, чем у НАК и E' -центров, что оправдывает применимость уравнения (8с).

Утверждение, что в стекле КС–4В наработка основных дефектов происходит из “предшественников”, ставит вопрос об их природе. В качестве таковых при образовании первичных НАК и E' -центров в этом стекле могут выступать “растянутые” связи, а наработка КДЦ объясняется локализацией дырок на “сжатых” связях [13]. Следовательно, приводимые в табл. 1 значения n_{mi} у этого стекла показывают уровень концентрации соответствующих “предшественников”.

Образование НАК и E' -центров по каналу разрыва “растянутых” связей в КС–4В должно приводить к одинаковому количеству этих дефектов, что не совпадает с данными из табл. 1. Эти различия могут быть связаны с релаксационными процессами. Напомним, что облучение образцов импульсами ЭП длилось около года [7, 8]. Превышение числа НАК над E' -центрами можно объяснить взаимодействием первичных дефектов с междоузельным кислородом, появляющимся в процессе образования КДЦ. Действительно, при одинаковых скоростях взаимодействия кислорода в реакциях



количество E' -центров уменьшится, а число НАК останется прежним, т.к. их убывание в результате первой реакции компенсируется притоком по второй. Оценки, проведенные с учетом количества атомов кислорода, выброшенных в междоузлия при образовании КДЦ к моменту выхода на стационарный уровень, количества НАК и E' -центров ($F \approx 4$ кДж/см²), показывают, что данный механизм с хорошей точностью объясняет наблюдаемое неравенство наработки основной пары дефектов. Отсюда же следует, что именно число НАК у КС–4В в колонке для n_{im} табл. 1 наиболее точно отражает уровень “растянутых” связей в этом стекле.

КДЦ, образовавшиеся в стеклах КС–4В и КУ–1 при электронном облучении, очень устойчивы. После облучения ЭП их количество в образцах практически не менялось в течение четырех лет хранения. Облучение этих же образцов излучением ArF-лазера также не вызывало изменения количества КДЦ [10]. Следовательно, значения n_{6m} в

табл. 1 отражают уровень “предшественников” КДЦ, которыми могут быть “сжатые” связи [13].

Близость энергий образования НАК и КДЦ у КС-4В указывает на близость уровней концентрации их “предшественников” – “растянутых” и “сжатых” связей, и одинаковость механизмов стимуляции их превращений. В обоих случаях это локализация на них дырки.

Как видно в табл. 1, количество КДЦ у КС-4В и КУ-1 в режиме насыщения совпадает. Значит, должны совпадать и концентрации их “предшественников” – “сжатых” связей. Они, как известно, определяются температурой стеклования [17]. Но это же относится и к “растянутым” связям, т.е. их количество в КУ-1 такое же, как в КС-4В. Тогда наработка НАК и E' -центров через разрыв “растянутых” связей в КУ-1 производит такое же количество этих дефектов, как и в КС-4В. В единицах концентрации это около 10^{18} см^{-3} , что составляет до 20% от всего количества НАК в КУ-1 и до 50% E' -центров.

Из столбца для ε_i в табл. 1 видно, что энергии образования НАК во “влажных” стеклах КУ-1 и С-АгF с содержанием гидроксила ~ 1000 ppm близки, но значительно меньше, чем аналогичная энергия у КС-4В, которое относится к группе “сухих” стекол с содержанием гидроксила менее 1 ppm. Следовательно, у “влажных” стекол при электронном облучении есть дополнительные и эффективные механизмы наработки НАК.

В первую очередь, это отрыв Н у комплекса $\equiv\text{SiOH}$, о чем говорилось ранее [10, 12, 13]. Концентрация таких комплексов у наших “влажных” стекол составляет $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Но образование долгоживущих комплексов $\equiv\text{SiO}$, т.е. НАК, в первую очередь, возможно при отсутствии обратного процесса. Его устранение происходит при связывании свободных атомов водорода на междоузельном кислороде или хлоре. Поэтому концентрация этих газов в междоузлии и будет определять число НАК, образовавшихся в этом процессе [10]. Если каждый атом кислорода в междоузлии связывает два атома водорода, а О здесь появляется столько же, сколько КДЦ у КС-4В, то за счет этого процесса НАК в КУ-1 образуется $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ или $\sim 60\%$ от их полного числа.

Отрыв Н у комплекса $\equiv\text{SiOH}$ может приводить к наработке основной пары дефектов и при наличии обратного процесса. Так, если оторванный атом Н не вернется на старое место, а свяжется с НАК короткоживущей комплиментарной пары, образовавшейся при разрыве регулярной $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ связи, то произойдет пространственное разделение первичных НАК и E' -центра, что переводит их в разряд долгоживущих [10]. Оценки показывают, что по этому третьему каналу в КУ-1 нарабатывается до 10^{18} см^{-3} НАК

и E' -центров, что составляет примерно 20 и 50% от их общего количества.

По паспортным данным, содержание хлора у стекол Corning 7980 типа Base Grade, KGF Grade и AgF Grade составляет ~ 100 , 50 и 20 ppm соответственно при одинаковом содержании гидроксила на уровне 800–1000 ppm. Наведенная оптическая плотность в УФ-диапазоне у этой группы стекол в режиме насыщения различалась всего лишь на 10% [8]. Из этого следует, что наблюдаемые различия в поглощении у стекол КУ–1 и С–AgF обусловлены не столько различиями в содержании Cl, сколько в содержании гидроксила. Напомним, что в КУ–1 его количество составляет от 1000 до 2000 ppm.

Результаты, приведенные в колонках F_{im}^1 и D_{im} в табл. 1, отражают скорости выхода количества соответствующих дефектов на стационарный уровень, который достигается примерно при $3F_{\text{im}}^1$. В стекле КС–4В скорость наработки НАК и E' -центров определяется скоростью выгорания “растянутых” связей и, естественно, она одинакова у обоих дефектов. Доминирование различных каналов наработки этих дефектов во “влажных” стеклах определяет и различие скоростей их выхода на стационарный уровень. Меньшая скорость образования КДЦ в КС–4В и КУ–1, чем скорость наработки НАК, может объясняться почти в 3 раза меньшей квантовой эффективностью процессов, протекающих при локализации дырок на “сжатых” связях.

Таким образом, проведенный в данной работе анализ зависимостей амплитуд ИП, принадлежащих основным дефектам кварцевых стекол, от флюенса ЭП позволил выявить различия в процессах дефектообразования у них. У высокочистого кварцевого стекла КС–4В основным механизмом создания НАК и E' -центров является разрыв “растянутых” связей при локализации дырок на них. Аналогичный процесс на “сжатых” связях ведет к образованию КДЦ и выбросу атомов кислорода в междоузлие. Их взаимодействие с НАК и E' -центрами приводит к уменьшению концентрации последних и появлению новых дефектов, в частности, пероксирадикалов, поглощающих, по всей видимости, в полосе на 183 нм. Во “влажных” стеклах с высоким содержанием гидроксила (КУ–1 и С–AgF) на процессы, происходящие при разрыве “напряженных” связей, описанных выше, накладываются процессы наработки НАК при отрыве водорода от гидроксильной группы, а также взаимодействие выбрасываемых в междоузлия атомов водорода с кислородом и короткоживущими НАК. Эти процессы ведут к повышению выхода долгоживущих НАК у исследованных стекол от 3 до 5 раз, а E' -центров до 2 раз.

Полученные результаты показывают, что среди изученных кварцевых стекол наименьшим уровнем наведенного электронным пучком стационарного поглощения в инди-

видуальных полосах, принадлежащих НАК и E' -центрам, обладает высокочистое “сухое” стекло КС–4В. Выявление механизмов образования радиационных дефектов в этом стекле указывает на возможные пути дальнейшего повышения его радиационной прочности: надо искать способы снижения количества “напряженных” связей. В частности, это может быть и их отжиг светом ВУФ диапазона или рентгеновским излучением в присутствии водорода, воды, метана или других газов в междоузлиях стекла для перевода возникающих при облучении НАК и E' -центров в $\equiv\text{SiOH}$ комплексы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. С. Барабанов, Н. В. Морозов, П. Б. Сергеев, Квантовая электроника **18**, 1364 (1991).
- [2] V. S. Barabanov, N. V. Morozov, P. B. Sergeev, J. of Soviet Laser Research **14**(4), 286 (1993).
- [3] А. В. Амосов, В. С. Барабанов, С. Ю. Герасимов и др., Квантовая электроника **20**, 1077 (1993).
- [4] В. С. Барабанов, П. Б. Сергеев, Квантовая электроника **22**, 745 (1995).
- [5] V. G. Bakaev, E. V. Polyakov, G. V. Sychugov, et al., Proc. SPIE **5137**, 323 (2003).
- [6] I. A. Mironov, V. M. Reiterov, A. P. Sergeev, et al., Proc. SPIE **5479**, 135 (2004).
- [7] П. Б. Сергеев, Т. А. Ермоленко, И. К. Евлампиев и др., Оптический журнал **71**(6), 93 (2004).
- [8] П. Б. Сергеев, А. П. Сергеев, В. Д. Зворыкин, Квантовая электроника **37**, 706 (2007).
- [9] П. Б. Сергеев, А. П. Сергеев, В. Д. Зворыкин, Квантовая электроника **37**, 711 (2007).
- [10] П. Б. Сергеев, А. П. Сергеев, Квантовая электроника **40**, 804 (2010).
- [11] М. В. Фок, Труды ФИАН **59**, 3 (1972).
- [12] А. П. Сергеев, П. Б. Сергеев, Оптический журнал **78**(5), 77 (2011).
- [13] А. П. Сергеев, П. Б. Сергеев, Краткие сообщения по физике ФИАН **38**(12), 21 (2011).
- [14] K. Saito, A. J. Ikushima, T. Kotani, T. Miura, J. Appl. Phys. **86**, 3497 (1999).
- [15] L. Skuja, H. Hosono, M. Hirano, Proc. SPIE **4347**, 155 (2001).
- [16] K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, Phys. Rev. B **78**, 094201 (2008).
- [17] K. Awazu, H. Kawazoe, J. Appl. Phys. **94**, 6243 (2003).

Поступила в редакцию 26 июня 2014 г.