

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КРИСТАЛЛА LiF

© 2003 г. Е. В. Жукова*, канд. техн. наук; Л. П. Шишакская**, канд. техн. наук

* Санкт-Петербургский государственный институт точной механики и оптики
(технический университет), Санкт-Петербург

** Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

Рассмотрены возможности спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения для исследования поглощающих коллоидных центров металла в поверхностном слое кристалла LiF в момент фотообесцвечивания центров окраски.

Коды OCIS: 240.6490, 260.3910, 160.2220.

Поступила в редакцию 18.10.2001.

Известно, что в монокристалле LiF, который подвергался γ -облучению или аддитивно окрашен, происходит интенсивное образование коллоидных центров (КЦ) металлического лития после термического отжига или фотообесцвечивания центров окраски (ЦО) [1]. Частицы коллоида – это агрегаты атомов лития, они находятся в дисперсном состоянии, селективно поглощают и рассеивают излучение, проходящее через кристалл, причем радиус частиц может меняться в широком диапазоне (5–1000 нм). Интенсивность и положение максимума поглощения КЦ зависят от размера и формы частиц, а также от закономерности их распределения частиц по размерам.

Возникновение КЦ в монокристалле LiF сопровождается появлением широкой бесструктурной полосы поглощения, охватывающей протяженный спектральный диапазон (400–1200 нм). Центры поглощения коллоидного типа фотоустойчивы и их концентрация влияет на величину коэффициента неактивных потерь, снижающих эффективность генерации перестраиваемых по частоте лазеров на ЦО LiF [2]. Кроме того, образование КЦ приводит к снижению порога оптического разрушения этого кристаллического материала [3].

Традиционно оптические свойства коллоида металла изучают методом оптического пропускания, когда ослабление зондирующего излучения происходит в толще кристалла LiF, так как в материале, подвергавшемся γ -облучению, ЦО и КЦ образуются во всем объеме. Однако существуют условия эксплуатации оптических элементов из LiF, когда образование ЦО происходит в тонком поверхностном слое (ПС) материала, там же и следует ожидать развитие процессов коллоидообразования. В статье обсуждаются результаты исследования поглощения коллоидальных частиц лития, образовавшихся в ПС кристалла LiF после облучения его вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением.

Кристалл LiF имеет самую коротковолновую границу прозрачности (103 нм). Если изготовленный из

него оптический элемент будет находиться в непосредственном контакте с ВУФ излучением, совпадающим по диапазону с областью собственного поглощения кристалла, то благодаря большому значению коэффициента поглощения ($\alpha > 10^6 \text{ см}^{-1}$) все излучение будет интенсивно поглощаться в тонком ПС кристалла (меньше 1 мкм) на начальной стадии облучения. Преобразование поглощенной энергии сопровождается возникновением ЦО, так как после механической обработки кристалла в приповерхностной области материала существует трещиноватый слой, насыщенный точечными дефектами [4]. Анионные вакансии становятся ловушками для свободных оптических электронов, образующихся в кристалле в результате ВУФ облучения. Глубина формирования ЦО в кристалле зависит от облученности поверхности, продолжительности ВУФ воздействия, степени дефектности, а также температуры кристалла, которые и регулируют процессы образования и распада разнообразных структурных дефектов в материале. Такие условия для образования ЦО в ПС кристалла LiF возникают тогда, когда материал используют при изготовлении окон в газоразрядных источниках для ВУФ области спектра. Так, в источнике типа ВЛФ-25 кристаллические окна (толщиной 1 мм) служат для вывода излучения водорода [5]. Все ВУФ излучение в области 85–103 нм интенсивно поглощается в кристалле. При потребляемой мощности в 25 Вт и облученности поверхности в 50 мВт/см^2 в области собственного поглощения кристалла происходит интенсивное образование F-ЦО. После 30 ч работы источника наблюдается снижение прозрачности на 37% в полосе поглощения F-ЦО ($\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ нм}$), когда температура кристалла в месте контакта окна с излучением равна 310 К [6]. Наблюдается большая скорость окрашивания и значительная глубина формирования ЦО (несколько сот микрометров). Но такие процессы накопления ЦО снижают прозрачность окон в диапазоне 103–190 нм очень незначительно (менее 5%), что не

ухудшает эксплуатационные характеристики водородного ВУФ источника.

В нашем эксперименте окно для источника было сделано из LiF в виде призмы Дове, чтобы накопление ЦО происходило в поверхности грани, обращенной к разряду водорода. Прохождение зондирующего излучения через окно-призму создавало условия для использования метода спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для исследований поглощающих свойств разнообразных поверхностных структурных дефектов [7].

Известно, что метод НПВО относится к группе чувствительных неразрушающих методов контроля качества поверхности, он позволяет эффективно исследовать ее оптические свойства, особенно при регистрации спектров в поляризованном свете. При прохождении зондирующего излучения через элемент НПВО (окно) в месте его отражения на границе сред возникают все три составляющие амплитуды вектора напряженности электрического поля затухающей волны, которая проникает в приповерхностную область кристалла, где и образуются поглощающие ЦО под воздействием ВУФ излучения. Таким образом, создаются условия для изучения поглощающих структурных дефектов, чьи дипольные моменты находятся не только в плоскости кристаллического окна (рабочей грани), но и структурных дефектов с дипольными моментами, перпендикулярными к поверхности грани или находящимися к ней под некоторым углом. Метод пропускания нечувствителен к поглощению таких структурных дефектов. Образование селективно поглощающих ЦО и КЦ приводит к уменьшению величины коэффициента отражения зондирующего излучения. В [8, 9] подробно описана методика регистрации спектров НПВО поглощающих структурных дефектов в ПС кристаллов, а также основные принципы и подходы в организации экспериментов.

Используя преимущества спектроскопии НПВО для изучения оптических свойств ПС кристалла LiF, был выполнен ряд экспериментов.

Первоначально была исследована интенсивность накопления F -ЦО на начальной стадии ВУФ облучения в трещиноватом ПС LiF, обработанного способом обычного полирования. Рабочая грань элемента НПВО была в прямом контакте с ВУФ излучением водорода в течение 15 мин, т. е. во время работы источника. В спектре НПВО ПС кристалла LiF появилась полоса поглощения с максимумом на длине волны 245 нм и полушириной 0,85 эВ, которая характеризовала интенсивность образования F -центров на анионных вакансиях дефектного ПС. За время ВУФ облучения кристалла концентрация F -ЦО достигла величины $N_F = 8,9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

После хранения ВУФ источника с кристаллическим окном в темноте (50 ч) был выполнен эксперимент по

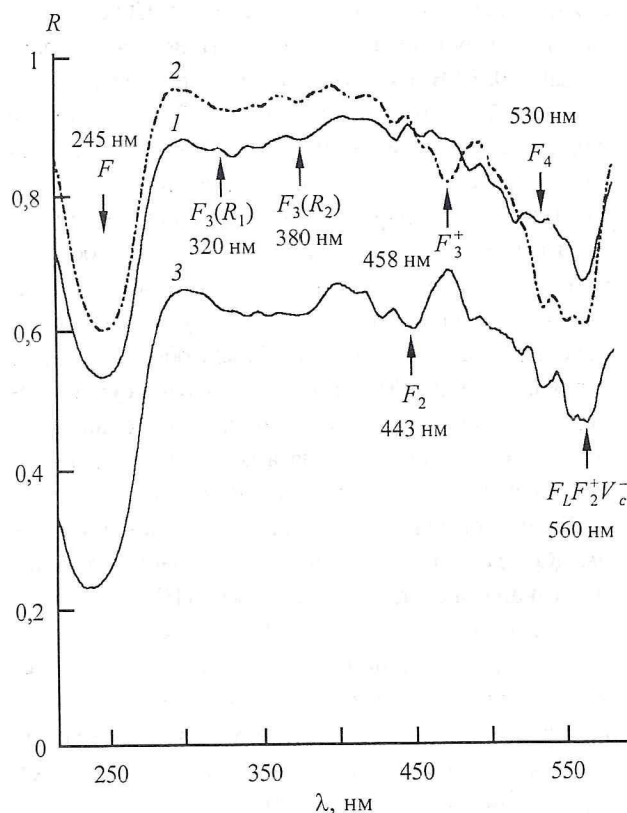
фотообесцвечиванию образовавшихся F -ЦО с использованием излучения от дейтериевого источника (лампа ДДС-30, 30 Вт). Излучение проходило через абсорбционный светофильтр УФС-1 (220–400 нм) и направлялось в элемент НПВО со стороны грани, противоположной рабочей. Общий коэффициент пропускания системы светофильтр УФС-1 и кристалл LiF (толщина элемента 5 мм) на длине волны 245 нм составил около 52%, что значительно ослабляло фотообесцвечивающее воздействие и создавало условия для постепенного разрушения F -ЦО. После обесцвечивания центров в течение 90 мин их концентрация уменьшилась до $N_F = 6,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и произошел сдвиг максимума полосы поглощения в коротковолновую область спектра на длину волны 235 нм. На этом этапе экспериментов полос поглощения, принадлежащих другим ЦО, не было обнаружено, исследования проводились в диапазоне 200–500 нм. Спектры НПВО ПС кристалла LiF, содержащего F -ЦО, приведены в [8].

После неразрушающего отделения кристаллического окна (элемента) от колбы ВУФ источника оно хранилось в течение 7 лет в темноте при температуре 300 К, что создало условия полного угасания всех радиационно-наведенных процессов.

На рисунке приведен спектр НПВО ПС кристалла LiF, содержащего ЦО, после длительного хранения образца в темноте. Как показали расчеты, концентрация F -ЦО увеличилась до $N_F = 8,2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и максимум поглощения вновь сместился на длину волны 245 нм. Релаксационные процессы, происходившие в приповерхностной области кристалла, сопровождалась возникновением других типов ЦО. Видно, что в спектре появились полосы поглощения, принадлежащие $F_2(\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ нм})$ -, $F_3(\lambda_{\text{max}} = 320, 380 \text{ нм})$ -центрам, а также полоса с максимумом на длине волны 560 нм.

Далее ЦО вновь подверглись фоторазрушающему воздействию излучением от дейтериевого источника. При этом фильтрация излучения не проводилась, а одновременно обесцвечивались все центры. Рабочая поверхность элемента НПВО была повернута к дейтериевому источнику и находилась на расстоянии 25 см, что создавало условия для эффективного фоторазрушения ЦО, но температура кристалла не менялась и оставалась равной 300 К. Коротковолновое излучение дейтерия в диапазоне с 145 (граница прозрачности увиолевого стекла) до 196 нм поглощалась воздухом, который выполнял роль коротковолнового фильтра.

Укажем соотношения интенсивностей неполяризованного излучения в относительных единицах ($\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ нм}$, $I_{\text{max}} = 1$) для областей поглощения основных типов ЦО: $F - \lambda_{\text{max}} = 245 \text{ нм}$, $I = 0,9$; $F_2 - 430 \text{ нм}$, $0,33$; $F_3(R_1) - 320 \text{ нм}$, $0,59$; $F_3(R_2) - 380 \text{ нм}$, $0,38$; $F_4 - 30 \text{ нм}$, $0,12$. На рисунке приведены спек-



Спектры НПВО ПС кристалла LiF с образовавшимися в нем ЦО и КЦ металла. Измерения проведены после длительного (7 лет) хранения кристалла в темноте (1), в момент фотообесцвечивания ЦО (2), после хранения образца в темноте в течение 30 ч (3). Толщина нарушенного ПС меньше 1 мкм. Рабочий угол 85° .

ры НПВО ПС LiF с ЦО, зарегистрированные в момент фотообесцвечивания (на 110-й минуте). После фотообесцвечивания ЦО в течение 2 ч кристаллический элемент НПВО хранился в темноте 30 ч. Измеренный спектр на этой стадии релаксации центров приведен также на рисунке.

Видно, что при фотообесцвечивании в трещиноватом ПС кристалла LiF происходило интенсивное разрушение F ($\lambda_{\max} = 245$ нм)- и F_3 ($\lambda_{\max} = 320, 380$ нм)-центров, что объясняется преобладанием излучения дейтериевого источника в спектральной области поглощения этих структурных дефектов. Концентрация F_2 ($\lambda_{\max} = 443$ нм) изменилась очень незначительно, но увеличилось поглощение F_3^+ ($\lambda_{\max} = 458$ нм)- и F_4 ($\lambda_{\max} = 530$ нм)-ЦО. Во время хранения кристалла в темноте релаксационные процессы, сопровождающие преобразование поглощенной энергии, вновь изменили соотношение между числом разнообразных структурных дефектов. Наблюдался рост числа F ($\lambda_{\max} = 245$ нм)-, F_3 ($\lambda_{\max} = 320, 380$ нм)-, F_4 ($\lambda_{\max} = 530$ нм)-центров. Контур полосы поглощения F_2 ($\lambda_{\max} = 443$ нм) уже выделялся на фоне близкорасположенных полос поглощения дру-

гих ЦО, особенно когда после периода релаксации произошло уменьшение относительной доли F_3^+ ($\lambda_{\max} = 458$ нм). В спектре наблюдалось интенсивное поглощение с максимумом на длине волны 560 нм. Появление этой полосы в трех спектрах НПВО можно объяснить.

Известно, что фотообесцвечивание ЦО типа F_n приводит к росту концентрации ЦО типа F_{n+1} , т. е. к агрегации центров, а дальнейший термический отжиг кристалла или фотообесцвечивание ЦО уже к образованию КЦ металла. В условиях ПС кристалла LiF, который насыщен анионными вакансиями, такой механизм накопления агрегатов ЦО происходил, как видно из спектров, очень интенсивно. В спектре, измеренном в момент фотообесцвечивания, отчетливо наблюдается рост концентрации F_4 ($\lambda_{\max} = 530$ нм)-ЦО. Присутствие в кристалле LiF центров типа F_4 уже свидетельствует о начальной стадии коллоидообразования в материале [10]. Полоса поглощения с максимумом на длине 560 нм принадлежит первичным центрам коллоидального типа, с которых начинается активный процесс образования коллоида лития. Оптические свойства первичных КЦ описываются моделью L_N [11]. В таких структурных дефектах $L_1-F_L(\text{Li}^\circ)$, $L_2-F_{2L}(\text{Li}^\circ)$, $L_3-F_{3L}(\text{Li}^\circ)$ атом лития Li° ($r_{\text{Li}}^\circ = 1,56$ Е) легко размещается в анионной вакансии ($r_F^- = 1,33$ Е) центра окраски, и атом металла только незначительно деформирует электронную оболочку центров. В этом случае в спектре возникают дополнительные полосы (например, для $L_1 - \lambda_{\max} = 213, 270$ нм), которые методом оптического пропускания очень трудно зарегистрировать на фоне широкой полосы F -ЦО.

Известно, что в кристаллах до сих пор не обнаружены межузельные атомы металла [12], что требует уточнения механизма образования атомов лития в кристаллической решетке. Наблюдавшийся рост поглощения на длине волны 560 нм можно объяснить образованием в дефектном ПС первичных КЦ типа $F_L(\text{Li}^\circ)F_2^+V_c^-$, возможность накопления таких КЦ в LiF подробно проанализирована в [13]. Наши эксперименты можно считать подтверждением предложенной модели начальной стадии коллоидообразования в кристалле.

При фотообесцвечивании F_3 -ЦО создаются условия для локализации возбужденного электрона ЦО на катионе Li^+ , который расположен в центре между анионными вакансиями F_3 -центра. Ион становится атомом Li° , покидает свой узел в кристаллической решетке, но из-за больших размеров, чем тетрагональная пустота межузлия, не может находиться в таком положении и перемещается в одну из ближайших анионных вакансий F_3 -ЦО. Катионная вакансия V_c^- остается около уже нового структурного дефекта $F_L(\text{Li}^\circ)F_2^+V_c^-$. В [13] указано, что поглощение та-

ких центров в γ -облученном кристалле LiF находится в области 540 нм. Несовпадение положения максимумов полос поглощения можно объяснить спецификой места образования центров, приводящей к сдвигу полосы поглощения в более длинноволновую область, а также различием в размерах коллоидальных частиц.

Количественная обработка спектров НПВО ПС кристалла, содержащего разнообразные поглощающие структурные дефекты, позволила получить сравнительные данные о соотношении концентраций F -ЦО и первичных КЦ металла. После фотообесцвечивания центров и хранения кристалла LiF в темноте концентрация F -ЦО была $N_F = 1,3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а концентрацию первичных КЦ можно оценить величиной $N_{\text{КЦ}} = 3,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ исходя из полученных значений оптических постоянных ПС кристалла LiF, содержащего разные типы ЦО, в том числе и КЦ металла.

В заключение отметим следующее. При создании миниатюрных оптико-электронных приборов интенсивно используются различные радиационные технологии для создания окрашенных слоев LiF малой толщины, однако изучение ЦО традиционно проводят методом оптического пропускания. Его применение эффективно при изучении поглощающих центров большой концентрации, существуют также ограничения при выборе толщины образцов. В статье показано, что в некоторых экспериментальных условиях целесообразно использовать метод спектроскопии НПВО, как имеющий большую чувствительность к изменению оптических свойств поверхности. Сходность спектров НПВО со спектрами пропускания делает интерпретацию экспериментальных результатов доступной широкому кругу исследователей. Спектрально-кинетические эксперименты можно успешно выполнять в разных областях спектра и получать достоверную информацию о происходящих процессах в поверхности, как и было показано на примере изучения образования первичных КЦ металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Н.И., Иншаков И.А., Парфианович В.М., Худугуров В.М. Исследование механизма неактивных потерь в кристаллах $\text{LiF}(F_2^-)$ // Квант. электрон. 1986. Т. 13. № 4. С. 831–833.
2. Асаенко Н.А., Васильев Н.Н., Дудчик Ю.И., Шкадаревич А.П., Экманис Ю.А. О природе неоптического поглощения в кристаллах LiF с F_2^- -центрами окраски // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. В. 2. С. 381–385.
3. Бессонов Т.С., Даниленко Ю.К., Николаев В.Н., Сидорин А.В. О лазерной прочности кристаллов LiF // Квант. электрон. 1981. Т. 8. № 10. С. 2262–2263.
4. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Шишацкая Л.П. Образование центров окраски при ВУФ облучении в поверхностном слое кристалла // Опт. и спектр. 1996. Т. 81. № 5. С. 791–795.
5. Шишацкая Л.П. Источники вакуумного ультрафиолетового излучения непрерывного действия // ОМП. 1984. № 9. С. 54–59.
6. Шишацкая Л.П., Цирюльник Л.А., Рейтеров В.М., Сафонова Л.Н. Влияние ВУФ излучения на пропускание кристаллов LiF и MgF_2 // ОМП. 1972. № 10. С. 69–70.
7. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1974. 335 с.
8. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Маргарянц Н.Б., Шишацкая Л.П. Спектрально-кинетические исследования центров окраски в поверхностном слое кристаллов методом НПВО // Опт. и спектр. 1996. Т. 81. № 2. С. 263–267.
9. Жукова Е.В., Золотарев В.М., Маргарянц Н.Б., Шишацкая Л.П. Применение спектроскопии НПВО для исследования центров окраски в кристаллах // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 1. С. 54–58.
10. Щепина Л.И. Природа центров, поглощающих в области излучения активных элементов на основе LiF (F_3^+) // Опт. и спектр. 1997. Т. 83. № 6. С. 940–942.
11. Лобанов Б.Д., Костюков В.М., Максимова Н.Т., Соломатов В.Н., Щепина Л.И., Юрьева Т.Г. О природе предколлоидальных центров окраски в кристалле LiF как металлических аналогов F - и F -агрегатных центров // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. № 9. С. 2545–2549.
12. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
13. Щепина Л.И., Соломатов В.Н., Юрьева Т.Г. Роль F_3^- центров в процессе коллоидообразования в ЩГК // Изв. вузов. Физика. 1999. № 11. С. 11–16.