

Моделирование процессов, обуславливающих нелинейное поглощение УФ лазерного излучения в ионных кристаллах

В.С.Курбасов, П.Б.Сергеев

Рассмотрены две модели взаимодействия лазерного излучения УФ и ВУФ диапазонов с кристаллами MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 . В первом варианте длина волны лазерного излучения попадает в область поглощения F -центров, во втором она находится в коротковолновой области крыла поглощения H -центров. Показано, что фотодиссоциация в кристаллах F_2^- -комплексов на две дырки является эффективным механизмом возникновения дефектов кристаллической структуры. Учет этих и других процессов релаксации электронных возбуждений позволяет объяснить многие экспериментальные результаты по воздействию ионизирующего и лазерного излучения на ионные кристаллы.

Ключевые слова: нелинейное поглощение, ионные кристаллы, центры окраски.

Введение

Кристаллы MgF_2 и CaF_2 прозрачны для квантов с энергией до 11 и 10 эВ соответственно. Они широко используются для изготовления различных оптических элементов эксимерных и других лазеров УФ диапазона, а в ВУФ области кристалл MgF_2 остается практически единственным достаточно надежным материалом для выходных лазерных окон. Однако, как и у других оптических материалов, при работе с интенсивным коротковолновым лазерным излучением (ЛИ) пропускание таких кристаллов уменьшается [1–5]. Основная причина этого – наработка центров окраски в процессе релаксации электронных возбуждений (ЭВ), возникающих в результате нелинейного поглощения интенсивного ЛИ [4–8].

В мощных лазерах с электронно-пучковым возбуждением, так же как и в лазерах на свободных электронах, материал окон оказывается подверженным одновременно с ЛИ воздействию рентгеновского излучения или быстрых электронов [9, 10]. Однако то, что вредно для лазерных окон, может быть полезно для различных технологических задач, связанных с обработкой оптических материалов, в связи с чем актуальной становится задача теоретического описания взаимодействия интенсивного коротковолнового ЛИ с широкозонными кристаллами.

Известно, что облучение кристаллов любым ионизирующим излучением (ИИ), воздействующим на них только через электронную подсистему, приводит практически к одинаковому наведенному поглощению, обнаруживаемому как в момент воздействия ИИ, так и после него. Это поглощение происходит на образующихся в процессе релаксации ЭВ дефектах кристаллической решетки.

У фторидов щелочноземельных элементов ионизация происходит в основном в анионной подрешетке с образованием свободного электрона и дырки – атома фтора.

Релаксация потенциальной энергии этой электронно-дырочной пары протекает по уровням экситонов и двух пар анионных френкелевских дефектов: междоузельного иона фтора (I -центра) и анионной вакансии (α -центра), а также междоузельного атома фтора (V_k - и H -центры) и локализованного на анионной вакансии электрона (F -центр). Каждый из этих центров окраски обладает собственной структурой спектра поглощения и, кроме основного, серией промежуточных электронных состояний со своими временами жизни [6–8, 11, 12].

Очевидно, что для анализа наведенного поглощения в этих кристаллах при разных режимах воздействия ионизирующего и лазерного излучения необходимо учитывать большое число взаимосвязанных процессов, что возможно лишь при использовании численных методов.

Цель данной работы заключается в выявлении на основе численного моделирования основных особенностей релаксации ЭВ в кристаллах фторидов щелочноземельных элементов с учетом влияния на релаксационные процессы лазерного излучения УФ диапазона. Здесь рассматриваются модели кинетики релаксации ЭВ для случаев, когда длина волны ЛИ попадает в полосу поглощения F - либо H -центров кристаллов MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 .

1. Поглощение лазерного излучения на F -центрах

При облучении кристаллов MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 электронным пучком в них появляются сильные полосы поглощения с максимумами соответственно на $\lambda = 275, 400$ и 600 нм и полушириной ~ 100 нм. Это поглощение приписывается F -центрам [6, 11, 12]. Однако двухуровневое приближение оказывается недостаточным для его описания. Дело в том, что полосы поглощения характеризуются большим набором времен релаксации: от $\sim 10^{-9}$ до ~ 1 с!

Это объясняется тем, что в процессе образования френкелевских дефектов важной стадией релаксации электронно-дырочной пары является образование автолокализованных экситонов (АЛЭ) при захвате электрона V_k -центрами. Они могут находиться в двух основных

состояниях: синглетном (S_1) и триплетном (S_3). Сечения поглощения в состояниях S_1 и S_3 (σ_5 и σ_6) практически совпадают с сечением поглощения стабильных F -центров (σ_9). Обусловлено это тем, что АЛЭ можно представить как минимально разделенную в пространстве пару F - и V_k -центров, причем каждый из них имеет собственную структуру спектра поглощения, близкую к структуре спектра долгоживущих дефектов.

Поглощение кванта энергии переводит F -центры, а также электронный компонент экситонов в одно из возбужденных состояний (F^* и S^*), лежащее вблизи порога ионизации. Эти высоковозбужденные образования, обладая большими размерами, имеют и большую возможность захватить в сферу своего воздействия парный центр и срелаксировать с ним в основное состояние решетки. При поглощении кванта происходит и «встряска» ближайшего окружения дефекта, что также способствует увеличению его скорости релаксации [13]. Подтверждением этого служат многочисленные факты обесцвечивания активной среды лазеров на F -центрах. В приводимой ниже модели учет данного эффекта осуществляется выбором более высокой скорости релаксации K_{78} по сравнению со скоростью K_{79} .

Представленные выше экспериментальные факты и их современная интерпретация [6–8, 11–13] определили выбор 11 электронных состояний, которые необходимо учитывать при анализе воздействия ионизирующего и лазерного излучения на кристаллы. В газокинетическом приближении эти состояния можно рассматривать как частицы, а их взаимодействие друг с другом и с ЛИ можно описать системой линейных дифференциальных уравнений баланса для концентраций соответствующих компонентов [14]. Использование такого подхода для выявления основных особенностей релаксации ЭВ в кристаллах при наличии ЛИ в первом приближении вполне оправданно.

В случае попадания ЛИ в полосу поглощения F -центров из многих опробованных наиболее приемлемой оказалась система кинетических уравнений для концентраций [14], вобравшая в себя обширную информацию о ключевых процессах образования и трансформации ЭВ в анионной подрешетке галоидных кристаллов [6–8, 11–13]:

1.
$$\frac{dn}{dt} = W_1 + (K_{811}F^* + K_{911}F)I + (\sigma_4S^* + \sigma_8F^*)J - (K_{13}V_k + K_{17}H + K_{110}\alpha)n,$$
2.
$$\frac{dp}{dt} = W_1 + \sigma_{10}\alpha J - \frac{p}{\tau_2},$$
3.
$$\frac{dV_k}{dt} = \frac{p}{\tau_2} + \sigma_4S^*J - \left(\frac{1}{\tau_3} + K_{13}n\right)V_k,$$
4.
$$\frac{dS^*}{dt} = \beta J^2 + K_{13}nV_k + (\sigma_5S_1 + \sigma_6S_3)J - \left(\frac{1}{\tau_4} + K_4n + \sigma_4J\right)S^*,$$
5.
$$\frac{dS_1}{dt} = X_{45}\left(\frac{1}{\tau_4} + K_4n\right)S^* - \left(\frac{1}{\tau_5} + \frac{1}{\tau_{57}} + K_5n + \sigma_5J\right)S_1 - K_{56}n(S_1 - S_3),$$

6.
$$\frac{dS_3}{dt} = X_{46}\left(\frac{1}{\tau_4} + K_4n\right)S^* - \left(\frac{1}{\tau_6} + \frac{1}{\tau_{67}} + K_6n + \sigma_6J\right)S_3 - K_{65}n(S_3 - S_1),$$
7.
$$\frac{dH}{dt} = \frac{V_k}{\tau_3} + \frac{X_{47}S^*}{\tau_4} + \frac{S_1}{\tau_{57}} + \frac{S_3}{\tau_{67}} - (K_{17}n + K_{78}F^* + K_{79}F)H,$$
8.
$$\frac{dF^*}{dt} = K_{110}\alpha n + \sigma_9FJ - \left(\frac{1}{\tau_8} + K_8n + K_{78}H + K_{811}I + \sigma_8J\right)F^*,$$
9.
$$\frac{dF}{dt} = \frac{X_{47}S^*}{\tau_4} + \frac{S_1}{\tau_{57}} + \frac{S_3}{\tau_{67}} + \left(\frac{1}{\tau_8} + K_8n\right)F^* + \sigma_{10}\alpha J - (K_{79}H + K_{911}I + \sigma_9J)F,$$
10.
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{V_k}{\tau_3} + \sigma_8F^*J - (K_{110}n + K_{1011}I + \sigma_{10}J)\alpha,$$
11.
$$\frac{dI}{dt} = K_{17}nH - (K_{811}F^* + K_{911}F + K_{1011}\alpha)I,$$

где n и p – концентрации свободных электронов и дырок; W_1 – скорость ионизации от внешнего ионизатора; σ_i – сечение поглощения i -го компонента на длине волны ЛИ; J – интенсивность ЛИ, выраженная в квант./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$; K_{ij} – константы скоростей реакций между компонентами i и j (номер компонента совпадает с номером его кинетического уравнения в приведенной системе); τ_i – времена релаксации; τ_{ij} – времена релаксации i -го компонента в j -м; X_{ij} – коэффициенты выхода соответствующих реакций; βJ^2 – скорость образования состояния в результате двухфотонного поглощения; β – коэффициент двухфотонного поглощения. Исходя из требований сохранения заряда и числа атомов решетки, получаем еще два дополнительных соотношения:

$$n + F^* + F = p + V_k + H, \quad H + I = F^* + F + \alpha.$$

Приведенная система уравнений выглядит, на первый взгляд, громоздкой и содержит много параметров. Однако за вековую историю изучения ионных кристаллов почти все эти параметры уже найдены или могут быть оценены, исходя из экспериментальных результатов.

Так, константы K_{13} и K_{110} определяют скорость захвата свободных электронов на высокие уровни V_k - и α -центров. Константа K_{17} описывает более сложный многоступенчатый процесс захвата электрона H -центром с превращением последнего в I -центр, поэтому она несколько меньше первых двух констант. Используемые в наших расчетах значения этих параметров, полученные в экспериментах по измерению времени жизни свободных электронов [6–8, 11, 12], являются явно заниженными. Однако их возможное увеличение, как показали расчеты, практически не сказывается на конечных результатах.

Такова же ситуация со временем автолокализации дырок τ_2 . Поглощение не чувствительно к его уменьшению, начиная с $\tau_2 = 10^{-10}$ с. Экспериментальное значение

τ_2 составляет $\sim 10^{-11}$ с [6, 7]. Скорость спонтанной трансформации V_k -центров в пару долгоживущих H - и α -центров ($1/\tau_3$) является первым параметром, полностью выбранным при отладке модели на основе того экспериментального факта, что выход долгоживущих F^- -центров при релаксации электронно-дырочных пар в MgF_2 не превышает 5% [6]. Значения τ_4 и K_4 , а также τ_2 и K_{13} при $n \sim 10^{17}$ см $^{-3}$ выбирались с учетом того, что время формирования состояний S_1 и S_3 не превышает 10^{-10} с [6–8, 11, 12].

Времена жизни синглетного (τ_5) и триплетного (τ_6) состояний экситонов в MgF_2 , как и во многих других кристаллах, достаточно точно установлены [6, 7]. Константы тушения этих состояний электронами (K_5 и K_6) оценены из предположения, что сечение данного процесса составляет $\sim 10^{-15}$ см 2 . А вот скорости выхода долгоживущих H - и F -центров, определяемые временами τ_{57} и τ_{67} были выбраны в процессе отладки модели. Перемешивание этих состояний электронами введено по аналогии с подобными процессами в эксимерных лазерах с коррекцией на различие сечений столкновений.

Скорости взаимодействия «тяжелых» частиц (K_{78} , K_{79} , K_{811} , K_{911} , K_{1011}) сравнительно малы в силу малости линейных скоростей движения этих частиц по кристаллу. Однако даже предельно высокие скорости взаимодействия, использованные в модели, практически не сказываются на конечном поглощении лазерного излучения УФ диапазона на временном интервале интегрирования рассматриваемых уравнений 100 нс. Точное знание этих констант будет важно при моделировании релаксационных процессов на больших временных интервалах, а также в случае второй модели, описываемой ниже.

Излучение XeF-, KrF- и ArF-лазеров с энергией квантов 3.5, 5.0 и 6.3 эВ попадает на разные участки полосы поглощения F -центров в MgF_2 , поэтому отладка модели проводилась на основе сравнения ее предсказаний с результатами экспериментов [3, 6, 9, 10, 15, 16].

Важнейшими из таких результатов стали сохранение формы импульсов излучения эксимерных лазеров, прошедшего сквозь образцы из MgF_2 в момент их облучения электронным пучком, а также зарегистрированное при этом поглощение [9, 10, 16]. Сохранение формы импульса зондирующего ЛИ свидетельствует о двух важных моментах, отраженных в структуре уравнений.

1. Время релаксации основных поглощающих компонентов не превышает нескольких наносекунд. А это значит, что наводимое электронным пучком квазистационарное поглощение в полосе F -центров кристалла MgF_2 обусловлено в основном автолокализованными экситонами.

2. Эффективность наработки долгоживущих F - и H -центров не превышает 5% от полного числа АЛЭ. В противном случае к концу импульса ИИ длительностью 80 нс наблюдалось бы заметное увеличение поглощения.

Отладка системы кинетических уравнений на основе сравнения ее решений с экспериментами по наведенному электронным пучком поглощению проводилась с учетом измеренного распределения удельной поглощенной дозы $D(x)$ по толщине образца [9,10], которое задавало скорость ионизации в виде $W_1(x) = D(x)/3TE_g$, где x – координата вдоль толщины образца; T – длительность импульса; E_g – ширина запрещенной зоны кристалла ($3E_g$ – средняя энергия образования электронно-дырочной пары). Так как интенсивность ЛИ в этих экспериментах со-

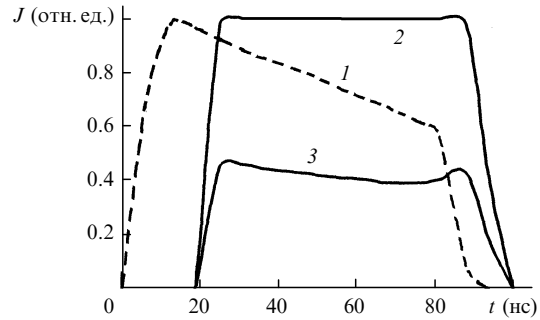


Рис.1. Импульсы электронного пучка (J), а также излучения KrF-лазера, падающего на образец из MgF_2 (2) и прошедшего сквозь него (3).

ставляла ~ 1 МВт/см 2 , то произведение βJ^2 практически равно нулю, а источником ЭВ в кристалле является электронный пучок.

Оптическая плотность Δ вычислялась путем интегрирования получаемого из приведенных выше уравнений наведенного поглощения ($K_\Sigma = \sigma_4 S^* + \sigma_5 S_1 + \sigma_6 S_3 + \sigma_8 F^* + \sigma_9 F + \sigma_{10} \alpha + \beta J$) по толщине образца и сравнивалась с экспериментальным значением. Основное поглощение здесь происходит на S_1 -, S_3 - и F -центрах. Сечение поглощения ЛИ этими комплексами ($\sigma_5 = \sigma_6 = \sigma_9$) было выбрано в процессе моделирования данных экспериментов. Оказалось, что с этими сечениями очень жестко связаны величины $\tau_{56} = \tau_{67}$, а также $X_{45} = X_{46}$ и X_{47} , определяющие концентрации соответствующих короткоживущих и долгоживущих поглощающих компонентов. Варьировать указанные параметры модели, получая при этом согласующиеся с экспериментом наведенное ИИ поглощение, форму импульса прошедшего через образец зондирующего ЛИ (рис. 1) и остаточное поглощение, можно было в пределах 20%.

Использованные значения входящих в уравнения коэффициентов таковы: $K_{13} = 5 \cdot 10^{-8}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_{17} = 2 \cdot 10^{-8}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_{110} = 3 \cdot 10^{-8}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_4 = 10^{-7}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_5 = 10^{-8}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_{56} = K_{65} = 5 \cdot 10^{-8}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_6 = 10^{-8}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_{78} = 10^{-10}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_{79} = 10^{-11}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_8 = 10^{-7}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_{811} = 10^{-10}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_{911} = 10^{-11}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$, $K_{1011} = 10^{-10}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1}$; $\tau_2 = 10^{-11}$ с, $\tau_3 = 10^{-5}$ с, $\tau_4 = 10^{-10}$ с, $\tau_5 = 10^{-8}$ с, $\tau_{57} = 6 \cdot 10^{-7}$ с, $\tau_6 = 10^{-4}$ с, $\tau_{67} = 6 \cdot 10^{-7}$ с, $\tau_8 = 5 \cdot 10^{-10}$ с; $\sigma_4 = 2 \cdot 10^{-18}$ см 2 , $\sigma_5 = \sigma_6 = \sigma_7 = 7 \cdot 10^{-17}$ см 2 , $\sigma_8 = 2 \cdot 10^{-18}$ см 2 , $\sigma_{10} = 10^{-20}$ см 2 (данные значения σ_i соответствуют $\lambda = 248$ нм); $X_{45} = X_{46} = 0.45$, $X_{47} = 0.03$. Поведение во времени концентраций учитываемых компонентов для двух режимов облучения образцов MgF_2 электронным пучком и ЛИ показано на рис.2.

Проверка модели с приведенными коэффициентами проводилась путем сравнения ее предсказаний с экспериментальными результатами по нелинейному поглощению излучения KrF-лазера в MgF_2 [15], когда интенсивность ЛИ равнялась ~ 0.1 – 0.5 ГВт/см 2 при длительности импульсов 80 нс, а измеренное нелинейное поглощение составляло 0.05 см/ГВт. В модели для этого случая $W_1 = 0$, а β принималось равным 0.003 см/ГВт. Это значение β было получено при использовании пикосекундных импульсов [17].

Поглощение кристаллом MgF_2 двух фотонов с суммарной энергией 10 эВ может обеспечить переход электрона из валентной зоны на один из высоковозбужденных экситонных уровней. В уравнениях это S^* -состояние. При моделировании указанных экспериментов были уточнены приведенные выше значения σ_4 , σ_8 и σ_{10} . Пред-

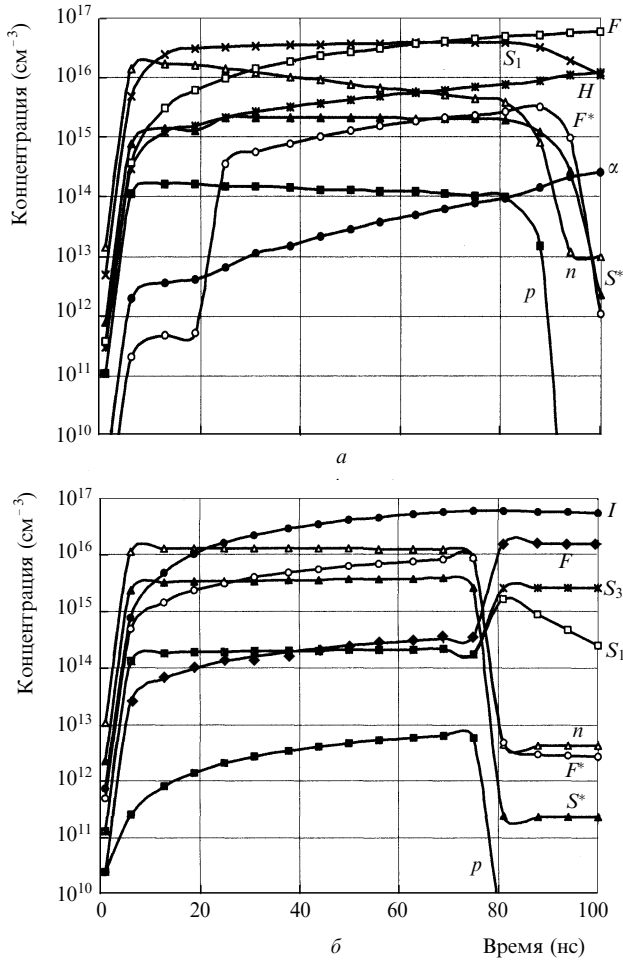


Рис. 2. Временное поведение концентраций компонентов в образце из MgF₂, облучаемом электронным пучком с удельной мощностью 100 МВт/см² (а) и лазерным излучением с интенсивностью 1 ГВт/см² (б). Формы импульсов лазерного излучения и электронного пучка показаны на рис. 1.

сказываемое моделью для этого случая результирующее нелинейное поглощение совпадает с экспериментальным при $J < 0.6$ ГВт/см² (рис.3). При более высоких интенсивностях ЛИ расчетное поглощение увеличивается примерно вдвое.

В этом случае становится ясной и причина роста нелинейного поглощения при измерениях в режиме нано-

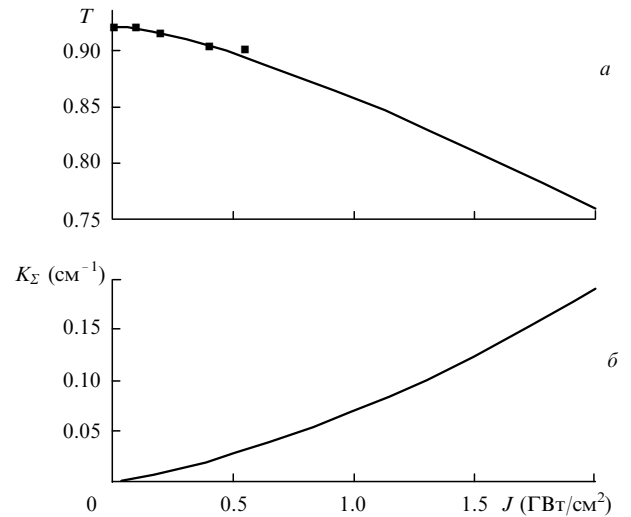


Рис. 3. Расчетная (кривая) и экспериментальная [15] (точки) зависимости пропускания T кристалла MgF₂ толщиной 1 см от интенсивности излучения КгF-лазера (а), а также расчетная зависимость поглощения K_{Σ} в MgF₂ на $\lambda = 248$ нм от интенсивности лазерного излучения (б).

секундных импульсов (см. таблицу). Образовавшиеся в результате двухфотонного поглощения лазерного излучения АЛЭ и F -центры при длинном импульсе успевают поглотить и «переработать» еще по нескольку квантов, что и объясняет рост нелинейного поглощения в данном режиме. В этом случае «длинными» можно считать импульсы с длительностью, большей, чем времена формирования основных поглощающих центров (в данном случае АЛЭ), которые не превышают 10^{-10} с [6–8, 11, 12].

Расчетные концентрации учитываемых компонентов в кристалле MgF₂ и их вклад в поглощение ЛИ на длине волны $\lambda = 248$ нм к середине импульса облучения длительностью 80 нс приведены в таблице.

Для варианта 1 представлены результаты, полученные при облучении MgF₂ электронным пучком с удельной мощностью 100 МВт/см². Такая удельная мощность достигалась в приповерхностной области кристалла при его облучении электронным пучком с плотностью энергии 0.5 Дж/см³ [16]. Интенсивность зондирующего ЛИ была равна 1 МВт/см².

Для вариантов 2 и 3 приводятся концентрации компонентов при облучении MgF₂ только ЛИ с интенсивно-

Компоненты	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3	
	Концентрация (см ⁻³)	Коэффициент поглощения (см ⁻¹)	Концентрация (см ⁻³)	Коэффициент поглощения (см ⁻¹)	Концентрация (см ⁻³)	Коэффициент поглощения (см ⁻¹)
Электроны	$5.9 \cdot 10^{15}$	–	$5.3 \cdot 10^{15}$	–	$1.3 \cdot 10^{16}$	–
Дырки	$1.3 \cdot 10^{14}$	–	$6.3 \cdot 10^{11}$	–	$4.7 \cdot 10^{12}$	–
V_k	$4.3 \cdot 10^{16}$	–	$4.5 \cdot 10^{15}$	–	$1.5 \cdot 10^{16}$	–
S^*	$2.3 \cdot 10^{15}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{15}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$
S_1	$4.3 \cdot 10^{16}$	2.94	$9.8 \cdot 10^{13}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{14}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
S_3	$4.8 \cdot 10^{16}$	3.29	$9.9 \cdot 10^{13}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{14}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
H	$6.2 \cdot 10^{15}$	–	$2.5 \cdot 10^{15}$	–	$4.2 \cdot 10^{15}$	–
F^*	$2.1 \cdot 10^{15}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{15}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
F	$4.1 \cdot 10^{16}$	2.8	$9.6 \cdot 10^{13}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$
α	$5.5 \cdot 10^{13}$	$5.4 \cdot 10^{-7}$	10^{16}	10^{-4}	$3.7 \cdot 10^{16}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
I	$3.7 \cdot 10^{16}$	–	$9.2 \cdot 10^{15}$	–	$4.0 \cdot 10^{16}$	–
K_{Σ} (см ⁻¹)	9.1	–	$2.7 \cdot 10^{-2}$	–	$7.0 \cdot 10^{-2}$	–
βJ (см ⁻¹)	–	–	$1.5 \cdot 10^{-3}$	–	$3 \cdot 10^{-4}$	–

стью 0.5 и 1.0 ГВт/см² соответственно. Из последних двух строк таблицы видно, насколько для этих вариантов поглощение на промежуточных комплексах превышает двухфотонное поглощение. Временное поведение концентрации компонентов для первого и третьего вариантов показано на рис.2.

Для упрощения зависимости $S_3(t)$, $I(t)$ и $V_k(t)$ на рис.2,а не приведены, поскольку $S_3(t)$ совпадает с $S_1(t)$, $I(t)$ совпадает с $F(t)$, а зависимость $V_k(t)$ проста: концентрация монотонно возрастает примерно с $2 \cdot 10^{16}$ см⁻³ в начале импульса до $4.5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ к концу импульса. На рис.2,б не показаны зависимости $V_k(t)$, $H(t)$ и $\alpha(t)$. Для V_k - и H -центров концентрации в интервале 10–100 нс практически постоянны и составляют около $1.5 \cdot 10^{16}$ и $4.2 \cdot 10^{15}$ см⁻³ соответственно, а зависимость $\alpha(t)$ совпадает с $I(t)$.

С помощью рассматриваемой модели можно качественно описать и экспериментальные данные по лучевой прочности MgF₂ на $\lambda = 248$ нм при длительности импульсов 80 нс [15]. Расчет показывает, что кристалл при пробойных интенсивностях ЛИ, взятых из эксперимента, нагревается до температуры плавления, а это является критерием наступления лазерного разрушения оптических материалов [18]. Отметим, что входящие в систему базовых уравнений коэффициенты при этом считаются постоянными во всем диапазоне изменения температуры кристалла от 300 до 1600 К. Очевидно, что это предположение требует детальной проверки, прежде чем модель можно будет использовать для количественного описания поведения изучаемых кристаллов в предельно экстремальных условиях облучения жестким ЛИ.

В заключение раздела отметим следующий предсказываемый моделью результат: интенсивность насыщения наводимого ИИ поглощения в MgF₂ в квазистационарном режиме на $\lambda = 248$ нм составляет ~ 10 МВт/см². Опытная проверка данного утверждения будет решающей для подтверждения правильности модели.

2. Поглощение лазерного излучения на F₂⁻-комплексах

С продвижением в УФ область спектра у кристаллов за полосой поглощения F-центров располагаются широкие полосы поглощения V_k- и H-центров. Эти дефекты представляют собой молекулу F₂⁻, локализованную на одном или двух анионных узлах решетки, и незначительно различаются лишь расстояниями между ядрами [6–8, 11, 12]. Наиболее сильные полосы их поглощения, находящиеся в УФ области спектра, практически сливаются [11, 12]. Захват кванта в области основной полосы поглощения этих центров приводит к развалу молекулы F₂⁻ на ион F⁻ и свободную дырку [8, с.73], которая быстро вновь локализуется.

Описать этот процесс можно на основе приведенной выше системы уравнений после небольшой ее модификации. Надо иметь в виду, что поглощение на всех центрах, учитываемых в первой модели, будет иметь существенно меньшее сечение. Здесь изменяется и конечное состояние электронов (зона проводимости). Добавляется еще и поглощение на V_k- и H-центрах, а также на дырочном компоненте АЛЭ. После поглощения кванта центры восстанавливаются за ~ 100 пс и процесс повторяется.

С уменьшением длины волны ЛИ кинетика релаксации ЭВ в кристаллах сохраняет отмеченные выше осо-

бенности до тех пор, пока энергия кванта ЛИ не окажется достаточной для перевода связующего электрона V_k- или H-центра на экситонные уровни или в зону проводимости. В последнем случае требуется энергия квантов, близкая к E_g. Пороговая энергия для переходов на экситонные уровни ниже, она примерно равна разности между шириной запрещенной зоны и энергией Ридберга для соответствующего кристалла. Для MgF₂ и CaF₂ пороговая энергия таких переходов составляет 5–6 эВ, а для BaF₂ она близка к 7 эВ. Точных данных об этих переходах найти пока не удалось, хотя упоминания о них встречаются (см. [8], с.113). Примесные уровни могут также эффективно участвовать в данном процессе.

Образующаяся из молекулы F₂⁻ после перехода электрона на относительно долгоживущий экситонный или примесный уровень «молекула» F₂ в кристалле неустойчива. За время $\sim 10^{-12}$ с входящие в нее «дырки» разлетаются, теряют свою энергию и локализируются, превращаясь в новые V_k-, H-центры или АЛЭ. В этом процессе поглощение одного жесткого кванта приводит к рождению двух новых поглощающих центров.

Базовая система кинетических уравнений в данном случае преобразуется за счет членов, учитывающих фотопревращения центров, к виду

1.
$$\frac{dn}{dt} = W_1 + \beta J^2 + (K_{811} F^* + K_{911} F) I + (\sigma_{41} S^* + \sigma_{51} S_1 + \sigma_{61} S_3 + \sigma_8 H + \sigma_9 F) J - (K_{13} V_k + K_{17} H + K_{110} \alpha) n,$$
2.
$$\frac{dp}{dt} = W_1 + \beta J^2 + (\sigma_3 V_k + \sigma_{10} \alpha) J - \frac{p}{\tau_2},$$
3.
$$\frac{dV_k}{dt} = \frac{p}{\tau_2} + (\sigma_{41} S^* + \sigma_{51} S_1 + \sigma_{61} S_3) J - \left(\frac{1}{\tau_3} + K_{13} n + \sigma_3 J \right) V_k,$$
4.
$$\frac{dS^*}{dt} = X_{34} K_{13} n V_k + (\sigma_3 V_k + \sigma_{52} S_1 + \sigma_{62} S_3 + \sigma_7 H) J - \left[\frac{1}{\tau_4} + K_4 n + (\sigma_{41} + \sigma_{42}) J \right] S^*,$$
5.
$$\frac{dS_1}{dt} = X_{45} \left(\frac{1}{\tau_4} + K_4 n \right) S^* + X_5 \sigma_{42} S^* J - \left(\frac{1}{\tau_{57}} + \frac{1}{\tau_{57}} + K_5 n + \sigma_{51} J + \sigma_{52} J \right) S_1 - K_{56} (S_1 - S_3) n,$$
6.
$$\frac{dS_3}{dt} = X_{46} \left(\frac{1}{\tau_4} + K_4 n \right) S^* + X_5 \sigma_{42} S^* J - \left(\frac{1}{\tau_{60}} + \frac{1}{\tau_{68}} + K_6 n + \sigma_{61} J + \sigma_{62} J \right) S_3 - K_{65} (S_3 - S_1) n,$$
7.
$$\frac{dH}{dt} = \frac{V_k}{\tau_3} + \frac{X_{47} S^*}{\tau_4} + \frac{S_1}{\tau_{57}} + \frac{S_3}{\tau_{67}} + \frac{H^*}{\tau_{12}} + (\sigma_{42} S^* + \sigma_{52} S_1 + \sigma_{62} S_3) J - (K_{17} n + K_{78} F^* + K_{79} F + \sigma_7 J) H,$$

$$8. \frac{dF^*}{dt} = K_{110}\alpha n + (\sigma_{42}S^* + \sigma_{10}\alpha)J - \left(\frac{1}{\tau_8} + K_{89}n + K_{78}H + K_{811}I + \sigma_8J \right) F^*,$$

$$9. \frac{dF}{dt} = \frac{X_{47}S^*}{\tau_4} + \frac{S_1}{\tau_{57}} + \frac{S_3}{\tau_{67}} + \left(\frac{1}{\tau_8} + K_{89}n \right) F^* + (\sigma_{52}S_1 + \sigma_{62}S_3)J - (K_{79}H + K_{911}I + \sigma_9J)F,$$

$$10. \frac{d\alpha}{dt} = \frac{V_k}{\tau_3} + (\sigma_8F^* + \sigma_9F)J - (K_{110}n + K_{810}H + K_{1011}I + \sigma_{10}J)\alpha,$$

$$11. \frac{dI}{dt} = K_{17}nH - (K_{811}F^* + K_{911}F + K_{1011}\alpha)I,$$

$$12. \frac{dH^*}{dt} = \sigma_7HJ - \frac{H^*}{\tau_{12}}.$$

Эта система уравнений представляет собой предыдущую систему, в которую добавлено уравнение для H^* – атома F с большой кинетической энергией, находящегося в междоузлии решетки. Учтено также много новых фотопереходов с сечениями поглощения σ_{m1} и σ_{m2} ($m = 4, 5, 6$) на электронном и дырочном компонентах соответствующих АЛЭ. Релаксационные процессы описываются теми же членами, что и в первой модели. Дополнительные уравнения, появляющиеся из требования сохранения заряда и числа атомов, в данном случае преобразуются к виду

$$n + F^* + F = p + V_k + H + H^*,$$

$$H + I + H^* = F^* + F + \alpha.$$

Суммарное поглощение в этом варианте определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} K_{\Sigma} &= (\sigma_3 V_k + \sigma_{42}S^* + \sigma_{52}S_1 + \sigma_{62}S_3 + \sigma_7H) \\ &+ (\sigma_{41}S^* + \sigma_{51}S_1 + \sigma_{61}S_3 + \sigma_8F^* + \sigma_9F + \sigma_{10}\alpha) \\ &= \sigma_3(V_k + S^* + S_1 + S_3 + H) + \sigma_8(S^* + F^*) \\ &+ \sigma_9(S_1 + S_3 + F) + \sigma_{10}\alpha + \beta J. \end{aligned}$$

Эти соотношения вытекают из того, что поглощение на V_k - и H -центрах, а также на дырочном компоненте АЛЭ имеет примерно одинаковые сечения ($\sigma_3 = \sigma_{42} = \sigma_{52} = \sigma_{62} = \sigma_7$), как и поглощение на высоковольтных комплексах ($\sigma_8 = \sigma_{41}$) и на F -центрах разной природы ($\sigma_{51} = \sigma_{61} = \sigma_9$).

Проверка этой модели проводилась по результатам экспериментов с CaF_2 [15, 16, 19]. Расчеты показывают, что и здесь при интенсивностях ЛИ свыше 0.1 ГВт/см² многократное поглощение квантов света каждым центром окраски в течение длинных импульсов обеспечивает значительно большее выделение энергии в решетке, чем прямое двухфотонное поглощение.

Для демонстрации принципиальных различий в поведении кристаллов под действием ЛИ в первой и второй моделях рассмотрим уравнения для суммарной концентрации квазичастиц N в решетке. Для этого просуммируем уравнения соответствующих систем от второго до последнего и найдем

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \beta J^2 - \left[\frac{S_1}{\tau_5} + \frac{S_3}{\tau_6} + 2(K_{78}F^* + K_{79}F)H \right. \\ &\quad \left. + 2(K_{811}F^* + K_{911}F)I + 2K_{1011}I\alpha \right] \\ &= \beta J^2 - R \approx \beta J^2 - \mu N^2, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \beta J^2 + (\sigma_3 V_k + 2\sigma_{42}S^* + 2\sigma_{52}S_1 \\ &\quad + 2\sigma_{62}S_3 + \sigma_7H)J - R \approx \beta J^2 + \sigma_{e2}NJ - \mu N^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где R – выражение в квадратных скобках.

Последние выражения в (1), (2) получены так. Концентрации компонентов представим в виде $\kappa_i N$, где κ_i – доля данного компонента в N . После этого вынесем за скобки N и N^2 , а оставшиеся в скобках комбинации коэффициентов обозначим как μ и σ_{e2} , что и приведет к полученным выражениям.

Из (1) видно, что для первой модели в квазистационарном режиме концентрация $N = (\beta/\mu)^{1/2}J$. В этом режиме выражение для коэффициента поглощения K_{Σ} принимает вид

$$\begin{aligned} K_{\Sigma} &= \beta J + \sigma_{e1}N = \left[\beta + \sigma_{e1} \left(\frac{\beta}{\mu} \right)^{1/2} \right] J \\ &= \left[1 + \sigma_{e1} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^{1/2} \right] \beta J, \end{aligned} \quad (3)$$

где σ_{e1} – эффективное сечение поглощения на всех дефектах. Очевидно, что выражение в квадратных скобках есть коэффициент, показывающий, насколько нелинейное поглощение в режиме длинных импульсов больше соответствующего двухфотонного поглощения для коротких импульсов. Из уравнений (1) и (3) видно, что квазичастицы в первой модели нарабатываются только в результате двухфотонного поглощения (или за счет другого ионизатора).

Во второй модели квазичастицы образуются и в результате однофотонного поглощения ЛИ V_k -, H -центрами и дырочным компонентом АЛЭ. Если линейный механизм наработки поглощающих комплексов является доминирующим, что реализуется при наличии остаточных дефектов с концентрацией 10^{15} см⁻³ и выше, то из (2) для квазистационарного режима получаем $N = (\sigma_{e2}/\mu)J$. Тогда выражение для эффективного нелинейного поглощения принимает вид

$$K_{\Sigma} = \left(\beta + \frac{\sigma_{e2}^2}{\mu} \right) J = \left(1 + \frac{\sigma_{e2}^2}{\mu\beta} \right) \beta J. \quad (4)$$

Видно, что и здесь нелинейное поглощение для длинных импульсов существенно больше двухфотонного поглощения в режиме коротких пикосекундных импульсов. Этим можно объяснить большое нелинейное поглощение ЛИ на $\lambda = 248$ нм в CaF_2 с примесями, измеренное при длительностях импульсов 80 нс [19].

Для каждой модели реализуется и свой режим выхода концентрации на стационарный уровень при подаче импульса ЛИ прямоугольной формы. В первой модели на начальном этапе N растет линейно со временем. Во второй модели наблюдается экспоненциальный рост числа частиц, что указывает на лавинообразный характер развития поглощения ЛИ [20]. Но в обоих случаях на квазистационарных участках суммарная концентрация квазичастиц линейно зависит от интенсивности ЛИ.

Аналогичная ситуация увеличения нелинейного поглощения в режиме длинных импульсов наблюдалась ранее при воздействии излучения ИК лазеров на полупроводники [21]. Дополнительное поглощение там обеспечивали свободные электроны. В широкозонных кристаллах для лазерного излучения УФ диапазона и, тем более, ВУФ диапазона вклад свободных электронов в поглощение резко падает. Как видим, здесь главенствующую роль начинают играть другие квазичастицы, собственные частоты электронных переходов которых близки к частоте ЛИ.

Из уравнений (1)–(4) следует, что ключевую роль в моделях играют коэффициент двухчастичной рекомбинации K_{1011} и сечение фотодиссоциативного развала V_k -центров на две дырки σ_3 . Согласно расчетам, именно они дают основной вклад в μ , а также в σ_{e1} и σ_{e2} . Поэтому определение K_{1011} и σ_3 является первостепенной задачей при адаптации модели к конкретному кристаллу и длине волны ЛИ.

Особенно важно это для второй модели, которая значительно сложнее первой и требует проработки существенно большего числа деталей, что явно выходит за рамки данной работы. В связи с этим рассмотрение конкретных примеров использования второй модели будет проведено в другой работе, а здесь ограничимся выводами, полученными из аналитических выражений (2), (4).

Заключение

Таким образом, для описания взаимодействия интенсивного лазерного излучения УФ и ВУФ диапазонов при длительностях импульсов более 1 нс с кристаллами фторидов щелочноземельных элементов необходим учет промежуточных электронных состояний, возникающих в кристаллах при рекомбинации электронно-дырочных пар. Это вызвано тем, что на переходах между такими состояниями поглощается в десятки раз больше энергии, чем при классическом двухфотонном поглощении.

Рассмотрены два варианта численных моделей, описывающих в газокинетическом приближении поведение электронных состояний кристаллов как квазичастиц. В первом варианте длина волны ЛИ лежит в области поглощения F -центров, во втором – в области фотодиссоциации H -центров на две дырки. Обе модели раскрывают механизмы увеличения нелинейного поглощения ЛИ в кристаллах MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 при наносекундных импульсах по сравнению с пикосекундными. Модели можно использовать и для описания экспериментов с одновременным действием на кристаллы ионизирующего и лазерного излучения.

Базой для предложенных в работе моделей служат сложившиеся на сегодняшний день представления о процессах образования и релаксации дефектов в анионной подрешетке кристаллов. Эти процессы очень схожи не только в рассмотренной группе кристаллов MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 , но и в других ионных кристаллах, в частности щелочно-галлоидных. В связи с этим представленные системы кинетических уравнений после выбора соответствующих коэффициентов можно использовать и для анализа экспериментов по воздействию ионизирующего и лазерного излучения и на этот обширный круг оптических материалов.

В заключение выражаем благодарность В.С. Барабанову за помощь в расчетах, а также А.Г. Молчанову и Ч.Б. Лущику за плодотворные консультации по ряду рассмотренных здесь вопросов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-02-16562).

1. Fahlen T.S. *IEEE J. Quantum Electron.*, **8**, 1260 (1980).
2. Куросава К., Сасаки В., Окуда М. и др. *Приборы для научных исследований*, № 2, 32 (1990).
3. Апинов А., Будина Н.Е., Рейтеров В.М., Шишацкая Л.П. *Опт.-мех. пром.*, № 8, 10 (1983).
4. Mann K., Eva E., Granitza B. *Proc.SPIE*, **2714**, 2 (1995).
5. Kuzuu N. *Proc.SPIE*, **2714**, 4; 71 (1995).
6. Williams R.T. *Opt.Engng*, **28**, 1024 (1989).
7. Jones S.C., Braunlich P. et al. *Opt.Engng*, **28**, 1039 (1989).
8. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (М., Наука, 1985, с.101).
9. Барабанов В.С., Морозов Н.В., Сергеев П.Б. *Квантовая электроника*, **18**, 1364 (1991).
10. Varabanov V.S., Morozov N.V., Sergeev P.B. *J.Non-Crist.Solids*, **149**, 102 (1992).
11. Стоунхэм А.М. *Теория дефектов в твердых телах* (М., Мир, 1978, т.2, с.16).
12. Алукер Э.Д. и др. *Электронные возбуждения и радиолоуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов* (Рига, Зинатне, 1979, с.40).
13. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В. и др. *ФТТ*, **26**, 321 (1984).
14. Сергеев П.Б. *Кр. сообщ. по физ. ФИАН*, № 5, 39 (1999).
15. Varabanov V.S., Morozov N.V., Sagitov S.I., Sergeev P.B. *J.Sov. Laser Res.*, **14**, 294 (1993).
16. Барабанов В.С., Сергеев П.Б. *Квантовая электроника*, **22**, 745 (1995).
17. Taylor A.J. et al. *Optics Letts*, **13**, 814 (1988).
18. Маненков А.А., Прохоров А.М. *УФН*, **148**, 179 (1986).
19. Морозов Н.В., Рейтеров В.М., Сергеев П.Б. *Квантовая электроника*, **29**, 141 (1999).
20. Семенов Н.Н. *Цепные реакции* (М., Наука, 1986, с.68).
21. Gibson A.F., Hatch C.B., Maggs P.N.D. et al. *J.Phys.C*, **9**, 3259 (1976).

V.S.Kurbasov, P.B.Sergeev. Modelling of processes responsible for nonlinear absorption of UV laser radiation in ionic crystals.

Two models of interaction of UV and VUV laser radiation with MgF_2 , CaF_2 , and BaF_2 crystals are considered. In the first version, the laser radiation wavelength falls in the absorption region of F centres, in the second version it is found in the short-wavelength region of the H centre absorption wing. The dissociation of F_2^- complexes in crystals into two holes is shown to be an efficient mechanism of defect formation in the crystal structure. The inclusion of these and other processes of relaxation of electronic excitation into analysis is able to explain many experimental results on the effect produced by ionising and laser radiation in ionic crystals.