

Механизмы нелинейного поглощения в CaF_2 УФ лазерного излучения

П.Б.Сергеев

Представлена численная модель взаимодействия ионизирующего и лазерного излучения УФ диапазона с кристаллами CaF_2 . Показано, что появление короткоживущих электронных возбуждений в кристалле сильно сказывается на нелинейном поглощении лазерного излучения при длительностях импульсов свыше 30 пс. Анализируются последствия этого поглощения для структуры кристалла.

Ключевые слова: флюорит, ультрафиолетовое лазерное излучение, нелинейное поглощение, центры окраски.

1. Введение

Изучение поведения кристаллов фторидов щелочноземельных элементов (MgF_2 , CaF_2 , BaF_2) под действием лазерного излучения УФ и ВУФ диапазонов крайне важно для понимания перспектив развития эксимерных лазеров. Окна этих лазеров, особенно с электронно-пучковым возбуждением, а также другие оптические элементы, находящиеся в тракте пучка, под действием ионизирующего и лазерного излучения теряют свою прозрачность, оптически деградируют. Одна из основных причин этого – наработка в кристаллах центров окраски. Они образуются в процессе релаксации электронных возбуждений, возникающих в результате действия ионизирующего излучения или нелинейного поглощения лазерного излучения [1–5]. Пороги двухфотонного поглощения в MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 составляют соответственно 5.5, 5.0 и 4.5 эВ. Однако отсутствие других подходящих материалов вынуждает использовать данные кристаллы для изготовления проходной оптики не только для УФ, но и для ВУФ диапазона, в частности оптики для литографических систем на базе F_2 -лазера с длиной волны генерации 157 нм [6–9]. Таким образом, крайне актуален вопрос о работоспособности этих наиболее широкозонных оптических материалов при лазерном облучении с длинами волн менее 250 нм.

Многообразие экспериментальных результатов по данному вопросу требует теоретического обобщения. Одним из подходов в этом плане является разработка численных моделей описания кинетики взаимодействия лазерного излучения и кристаллов, что важно для выявления наиболее общих закономерностей поведения открытой системы кристалл–излучение.

В работах [10, 11] были предложены системы уравнений кинетики процессов взаимодействия лазерного излучения УФ диапазона с кристаллами фторидов щелочноземельных элементов и более детально рассмотрена модель взаимодействия излучения KrF -лазера с дефек-

тами структуры MgF_2 . Цель настоящей работы состоит в демонстрации возможностей развиваемого подхода на примере описания поведения кристаллов CaF_2 под действием ионизирующего и лазерного излучения УФ диапазона (для конкретности с $\lambda = 248$ нм) при длительностях импульсов ~ 10 –100 нс. Представленные результаты раскрывают, в частности, механизмы нелинейного поглощения излучения во флюорите и показывают последствия этого поглощения для самого кристалла.

2. Модель кинетики дефектообразования во флюорите

Воздействие излучений на электронную подсистему кристаллов флюорита приводит к возмущениям их анионной подрешетки. При релаксации наработанных под действием ионизирующих излучений свободных электронов и дырок образуются автолокализованные экситоны, распад которых затем приводит к образованию двух пар анионных френкелевских дефектов. Эти процессы отражаются в спектрах наведенного ионизирующим излучением поглощения [12–15]. Один из таких спектров, взятый из работы [15], представлен на рис.1. Он имеет сложную структуру, являющуюся результатом наложения поглощения от всех электронных состояний кристалла, по которым проходит рекомбинация.

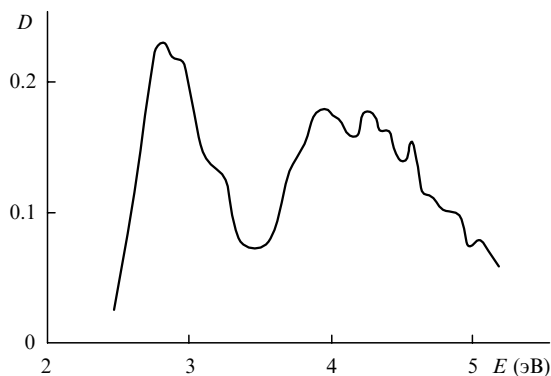


Рис.1. Оптическая плотность в CaF_2 ($T = 295$ К) через 10 нс после облучения импульсным электронным пучком с длительностью 12 нс и энергией электронов 0.28 МэВ [15].

Если в момент облучения ионизирующим излучением на кристалл действует еще и лазерное излучение, то оно будет влиять на эти рекомбинационные процессы. Случай, когда лазерное излучение попадает в полосу поглощения F-центров, подробно рассмотрен в [11]. В CaF₂ эта полоса расположена в области 450 нм (2.75 эВ, рис.1). Этот пик возникает от наложения поглощения на F-центрах и электронной составляющей поглощения автолокализованных экситонов (АЛЭ), находящихся в синглетном (S₁) или триплетном (S₃) состоянии [11]. Поглощение этими квазичастицами кванта с энергией 5 эВ приводит к их ионизации. Сечения поглощения на 248 нм у этих переходов практически одинаковы и невелики.

В образование УФ полосы поглощения CaF₂ с максимумом в области 4 эВ (рис.1) вносят вклады также несколько компонентов. Это V_k- и H-центры, а также переходы в дырочной составляющей АЛЭ [1–3, 10–15]. Во всех этих комплексах поглощение происходит на внутримолекулярном переходе квазимолекул F₂⁻, различающихся расстояниями между ядрами и их окружением. Результат поглощения одинаков: развал квазимолекулы.

Динамику происходящих во флюорите процессов при одновременном воздействии ионизирующего и лазерного излучения УФ диапазона можно, как и в [11], описать с помощью системы кинетических уравнений для населенности учитываемых состояний кристалла, рассматриваемых как квазичастицы. В данном случае система включает в себя уравнения для следующих состояний: свободных электронов (*n*) и дырок (*p*), автолокализованных дырок (V_k-центры), высоковозбужденных экситонов (S*), пары АЛЭ в основном синглетном (S₁) и триплетном (S₃) состояниях, связанного междуузельного атома фтора (H-центр) и свободного атома фтора (H*), F-центров в высоковозбужденном (F*) и основном (F) состояниях, анионной вакансии (α-центр) и междуузельного иона фтора (I-центр).

Анионные подрешетки CaF₂ и MgF₂ похожи; следовательно, и рекомбинационные процессы в них одинаковы и могут быть описаны так же, как в модели для MgF₂ [11]. Основное различие в данном случае заключается в фотопревращениях поглощающих центров. Анализ возможных вариантов описания этих процессов в рамках выбранной модели привел к созданию приводимой ниже системы кинетических уравнений (система № 1) для учитываемых компонент.

Главная сложность здесь заключалась в выборе ответа на вопрос: что происходит с АЛЭ при фотодиссоциации его дырочной компоненты? С учетом действующих в кристалле законов сохранения заряда, числа атомов и узлов решетки эта реакция может вести к образованию пары из F- и H-центров, к возврату в одно из основных состояний АЛЭ или к рекомбинации решетки в основное состояние. Расчеты на основе предлагаемой модели показали, что реализуется второй вариант. В уравнениях это возвращение в основное состояние АЛЭ после поглощения кванта описывается переходом из состояния S₁ в S₃ и наоборот. В остальных деталях система повторяет случай с MgF₂ [11].

Система № 1

$$1. \frac{dn}{dt} = W_1 + (K_{811}F^* + K_{911}F)I + [(\sigma_{41} + \sigma_{42})S^* + \sigma_{51}S_1$$

$$+ \sigma_{61}S_3 + \sigma_8F^* + \sigma_9F]J - (K_{13}V_k + K_{17}H + K_{110}\alpha)n.$$

$$2. \frac{dp}{dt} = W_1 + (\sigma_3V_k + \sigma_{42}S^* + \sigma_{10}\alpha)J - \frac{p}{\tau_2}.$$

$$3. \frac{dV_k}{dt} = \frac{p}{\tau_2} + (\sigma_{41}S^* + \sigma_{51}S_1 + \sigma_{61}S_3)J - \left(\frac{1}{\tau_3} + K_{13}n + \sigma_3J\right)V_k.$$

$$4. \frac{dS^*}{dt} = \beta J^2 + K_{13}nV_k - \left[\frac{1}{\tau_4} + \frac{1}{\tau_3} + K_4n + (\sigma_{41} + \sigma_{42})J\right]S^*.$$

$$5. \frac{dS_1}{dt} = \frac{X_{45}S^*}{\tau_4} + \sigma_{62}S_3J - \left(\frac{1}{\tau_5} + \frac{1}{\tau_3} + K_5n + \sigma_{51}J + \sigma_{52}J\right)S_1 - K_{56}(S_1 - S_3)n.$$

$$6. \frac{dS_3}{dt} = \frac{X_{46}S^*}{\tau_4} + \sigma_{52}S_1J - \left(\frac{1}{\tau_6} + \frac{1}{\tau_3} + K_6n + \sigma_{61}J + \sigma_{62}J\right)S_3 - K_{65}(S_3 - S_1)n.$$

$$7. \frac{dH}{dt} = \frac{V_k}{\tau_3} + \frac{S^*}{\tau_3} + \frac{S_1}{\tau_3} + \frac{S_3}{\tau_3} + \frac{H^*}{\tau_{12}} - (K_{17}n + K_{78}F^* + K_{79}F + \sigma_7J)H.$$

$$8. \frac{dF^*}{dt} = \frac{S^*}{\tau_3} + K_{110}\alpha n + (\sigma_{10}\alpha)J - \left(\frac{1}{\tau_8} + K_{89}n + K_{78}H + K_{811}I + \sigma_8J\right)F^*.$$

$$9. \frac{dF}{dt} = \frac{S_1}{\tau_3} + \frac{S_3}{\tau_3} + \left(\frac{1}{\tau_8} + K_{89}n\right)F^* - (K_{79}H + K_{911}I + \sigma_9J)F.$$

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

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

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

$$13. n + F^* + F = p + V_k + H + H^*.$$

$$14. H + I + H^* = F^* + F + \alpha.$$

Последние два уравнения являются следствием требования сохранения заряда и числа атомов решетки. В системе № 1 использованы следующие обозначения: *W*₁ – скорость образования электрон-дырочных пар за счет внешнего ионизатора; βJ^2 – скорость образования экситонов в результате двухфотонного поглощения; β – коэффициент двухфотонного поглощения; *J* – интенсивность лазерного излучения, выраженная в квант/см²·с; σ_i – сечение поглощения *i*-го компонента, а σ_{i1} и σ_{i2} – сечения поглощения электронного (1) и дырочного (2) компонен-

тов экситонов на длине волны лазерного излучения; 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 -й; X_{ij} – коэффициенты выхода соответствующих реакций. Напомним, что лазерное излучение имеет длину волны 248 нм и энергию квантов $h\nu = 5$ эВ.

В данном случае удельное поглощение образца

$$K = \beta J + \sigma_3 V_k (\sigma_{41} + \sigma_{42}) S^* + (\sigma_{51} + \sigma_{52}) S_1 + (\sigma_{61} + \sigma_{62}) S_3 + \sigma_7 H + \sigma_8 F^* \sigma_9 F + \sigma_{10} \alpha. \quad (1)$$

Поглощением на свободных носителях (n , p , H^*), а также на I-центрах из-за его малости в УФ области здесь пренебрегаем. Оптическая плотность D вычисляется как интеграл по толщине l образца:

$$D = \int_0^l K dl. \quad (2)$$

Эти соотношения и использовались при окончательной отладке модели.

3. Результаты численных экспериментов

Модель отлаживалась путем моделирования экспериментов с CaF_2 , в которых измерялось наведенное электронным пучком поглощение [12–16]. В связи с тем, что на данном этапе концепция модели лишь прорабатывается, многие детали в ней пока опущены. Огрублены константы скоростей реакций, отсутствуют их температурные зависимости, не учитывается тонкая структура спектров поглощения, приняты нулевыми начальные концентрации компонентов. По этим причинам модель пока применима на временном интервале ~ 100 нс и в области температур образцов около 300 К. Это сузило круг экспериментальных результатов, пригодных для отладки модели. Базовыми стали результаты работ [13–16].

В [13, 14] чистые образцы флюорита облучались при комнатной температуре короткими (12 нс) импульсами электронного пучка с энергией электронов 0.28 МэВ и измерялась временная эволюция спектров поглощения, в частности в области 5 эВ. При плотности энергии электронного пучка $E = 0.1$ Дж/см² наведенная оптическая плотность в образцах на $\lambda = 248$ нм составила около 0.1.

На рис.2 представлены рассчитанные с помощью модели в данных экспериментальных условиях зависимости от времени оптической плотности D , а также вклады в нее основных поглощающих компонентов. Вклады остальных комплексов в поглощение в данных условиях не превышали 0.001. Распределение W_1 (в см⁻¹·с⁻¹) по толщине образца x при расчетах бралось в виде

$$W_1 = \left(\frac{80E}{3E_g T} \right) \exp(-80x), \quad (3)$$

где E взято в Дж/см²; $E_g = 1.7 \times 10^{-18}$ Дж – ширина запрещенной зоны флюорита; T – длительность импульса электронного пучка; x взято в сантиметрах. Данное выражение хорошо отражает экспериментальную зависимость поглощенной дозы по толщине образца для эле-

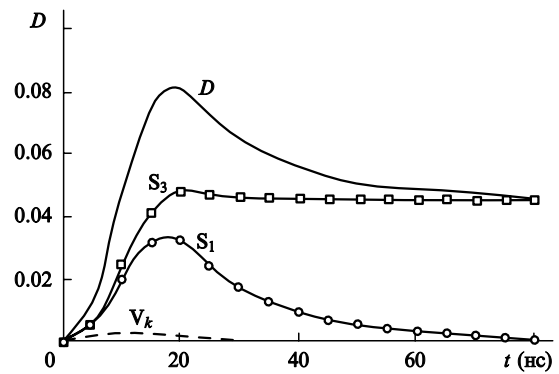


Рис.2. Расчетные зависимости оптической плотности D на $\lambda = 248$ нм в CaF_2 от времени при экспериментальных условиях [15] и вклады в D V_k -центров и АЛЭ в синглетном (S_1) и триплетном (S_3) состояниях.

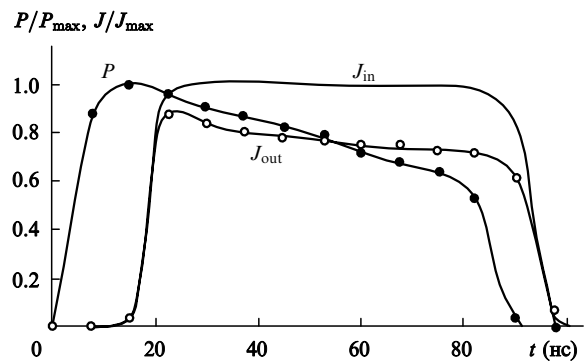


Рис.3. Форма импульсов электронного пучка P и лазерного излучения, падающего (J_{in}) на облучаемый электронным пучком образец CaF_2 и прошедшего (J_{out}) через него.

ктронов с энергией 280 кэВ [17]. Из рис.2 легко понять, что кинетика поглощения в образце CaF_2 при $t > 100$ нс будет полностью определяться кинетикой триплетных АЛЭ.

В работе [16] приведены результаты измерения наведенного электронным пучком поглощения излучения КгF-лазера, в частности в CaF_2 . Импульс зондирующего лазерного излучения был задержан по отношению к импульсу электронного пучка примерно на 20 нс так, как показано на рис.3. Форма импульса лазерного излучения была близка к прямоугольной при длительности 80 нс, а интенсивность равнялась около 3 МВт/см².

Энергия электронов пучка составляла, как и в [13–14], около 280 кэВ, поэтому в модели распределение величины W_1 по толщине образца задавалось выражением (3). На рис.4 показано рассчитанное поведение во времени концентрации учитываемых компонентов в приповерхностном слое флюоритового образца при плотности падающей энергии электронного пучка 0.4 Дж/см². Удельная мощность поглощенной дозы здесь достигала 400 МВт/см³.

Форма импульса лазерного излучения, прошедшего через образец, также показана на рис.3. Она близка к форме экспериментального импульса [16]. Стоит отметить характерный спад интенсивности излучения к концу импульса, что указывает на возрастание поглощения в течение импульса. Эта очень важная деталь в значительной степени и определила конечную структуру уравнений модели. В данном случае возрастание поглощения обусловлено ростом концентрации долгоживущих Н-центров, выход которых определяется константой τ_3 .

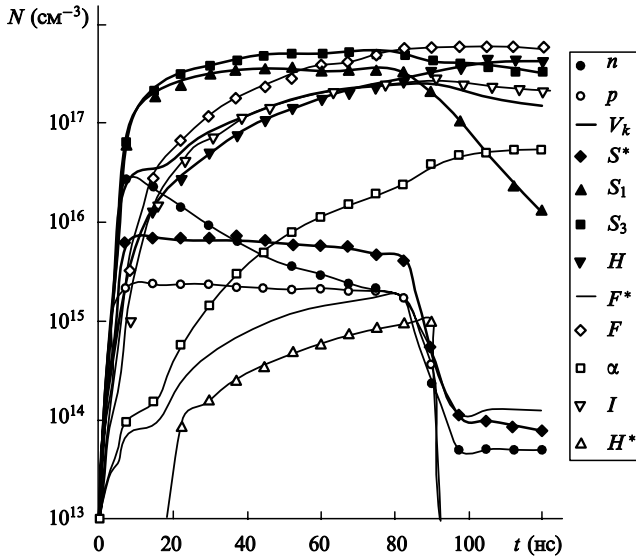


Рис.4. Поведение во времени соответствующих компонентов при воздействии на CaF₂ электронного пучка и лазерного излучения с интенсивностью 3 МВт/см².

Нарастание поглощения можно было объяснить и выходом долгоживущих Н-центров при фотодиссоциации АЛЭ, однако он не мог превышать 1 %. Если в данном фотопроцессе принимались более высокие коэффициенты выхода долгоживущих Н-центров, то при высоких интенсивностях это приводило к резкому искажению формы выходного импульса, что в реальных экспериментах не наблюдалось. Об отсутствии наработки поглощающих центров в чистом флюорите под действием излучения КгF-лазера говорят и результаты работы [4].

На рис.5 показано рассчитанное поведение *D* в течение импульса, а также составляющие этого поглощения, вносимые основными поглощающими центрами окраски. Отметим, что экспериментальное *D* примерно в 2 раза больше расчетного. Именно с такой точностью удалось описать обе группы результатов, полученных в [14, 15] и [16] при фиксированных константах из системы № 1.

Использувавшиеся значения этих констант были следующими: $K_{13} = 10^{-7} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_{17} = 10^{-8} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_{110} = 10^{-7} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_4 = 5 \times 10^{-8} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_5 = 10^{-9} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_{56} = K_{65} = 10^{-8} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_6 = 10^{-9} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_{78} = 10^{-10} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_{79} = 10^{-11} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_{89} = 10^{-7} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_{811} = 10^{-10} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $K_{911} = 10^{-11} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, $X_{45} = X_{46} =$

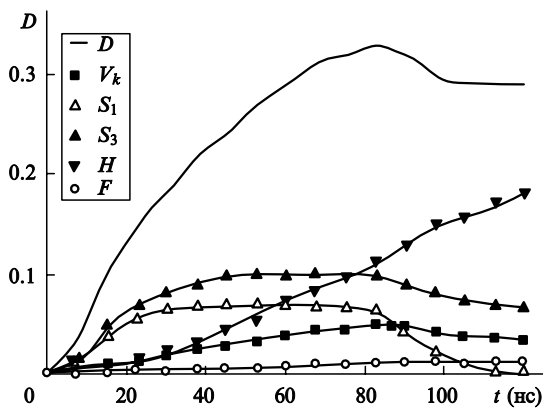


Рис.5. Зависимость *D* в CaF₂ на $\lambda = 248 \text{ нм}$ от времени и вклады в это поглощение основных компонентов при воздействии на образец электронного пучка с плотностью энергии 0.4 Дж/см².

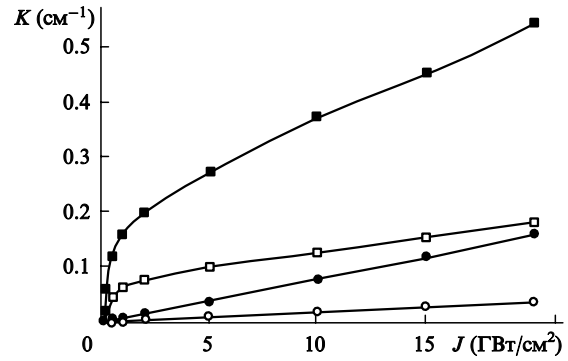


Рис.6. Расчетные зависимости поглощения *K* (квадраты) и βJ (кружки) в образце CaF₂ при $\beta = 0.002$ (светлые точки) и $0.008 \text{ см}/\text{ГВт}$ (темные точки) от интенсивности излучения КгF-лазера *J* для импульсов длительностью 80 нс.

0.45 , $\tau_2 = 3 \times 10^{-11} \text{ с}$, $\tau_3 = 10^{-6} \text{ с}$, $\tau_4 = 10^{-10} \text{ с}$, $\tau_5 = 10^{-8} \text{ с}$, $\tau_6 = 10^{-4} \text{ с}$, $\tau_8 = 5 \times 10^{-10} \text{ с}$, $\tau_{12} = 3 \times 10^{-11} \text{ с}$, $\sigma_3 = \sigma_{42} = \sigma_{52} = \sigma_{62} = 10^{-17} \text{ см}^2$, $\sigma_7 = 2 \times 10^{-17} \text{ см}^2$, $\sigma_{41} = \sigma_8 = \sigma_{10} = 10^{-19} \text{ см}^2$, $\sigma_{51} = \sigma_{61} = \sigma_9 = 10^{-18} \text{ см}^2$. Выбор констант скоростей реакций K_{ij} здесь проводился так же, как и в модели для MgF₂ [11]. Времена релаксации τ_i взяты с учетом результатов работ [2, 12, 13–15]. Величины τ_3 , σ_3 , σ_{12} и σ_7 были подобраны в процессе отладки модели. Сечения поглощения остальных комплексов оценивались по максимуму.

Представленная модель затем была использована для расчета зависимости поглощения во флюорите от интенсивности излучения КгF-лазера. Для сравнения вычисления были проведены для $\beta = 0.002$ и $0.008 \text{ см}/\text{ГВт}$. Второе значение β является экспериментальным, полученным при длительности лазерного излучения 0.7 пс [18]. В данных расчетах длительность импульса принималась равной 80 нс.

Оказалось, что полный коэффициент поглощения *K* на квазистационарном участке импульса практически не изменяется. Полученные зависимости $K(J)$, а также величины βJ показаны на рис.6. Значения *K* брались на 40-й наносекунде. Из рис.6 видно, что нелинейное поглощение лазерного излучения в CaF₂ в режиме длинных импульсов заметно превышает двухфотонное поглощение, измеряемое при длительностях $\sim 1 \text{ пс}$. Аналогичные соотношения между *K* и поглощением на учитываемых компонентах наблюдаются при всех $J > 0.1 \text{ ГВт}/\text{см}^2$ и разных β . Отметим, что вид зависимости $K(J)$ в данном случае существенно отличается от наблюдаемого для MgF₂ [11].

В табл.1 приведено расчетное значение *K* и вклады в него основных поглощающих компонентов при $J = 10 \text{ ГВт}/\text{см}^2$ и $\beta = 0.002 \text{ см}/\text{ГВт}$.

Основной вклад в *K* вносят V_k -центры. Время их образования τ_2 мало [1, 2] и составляет примерно 30 пс. Импульсы лазерного излучения с длительностью, большей τ_2 , можно называть «длинными». Представленные результаты показывают, что для точного описания взаимодействия интенсивного лазерного излучения УФ диапазона с флюоритом в режиме длинных импульсов необходимо учитывать изменение структуры кристалла.

Табл.1.

<i>K</i> (см ⁻¹)	βJ (см ⁻¹)	V_k (см ⁻¹)	S^* (см ⁻¹)	S_1 (см ⁻¹)	S_3 (см ⁻¹)	H (см ⁻¹)
0.13	0.02	0.068	0.02	0.0078	0.0078	0.0048

4. Заключение

В работе представлена модель для численного описания взаимодействия ионизирующего и лазерного излучений УФ диапазона с CaF_2 . Модель базируется на современных представлениях о рекомбинационных процессах, происходящих в ионных кристаллах после образования в них электрон-дырочных пар. Эти процессы описываются системой кинетических уравнений для 12 состояний анионной подрешетки флюорита. В уравнениях учитывается и действие лазерного излучения УФ диапазона.

С помощью данной модели удалось вскрыть механизмы повышения нелинейного поглощения в CaF_2 УФ лазерного излучения в режиме длинных импульсов. В разряд «длинных» в данном случае попадают импульсы с длительностью, большей времени формирования V_k -центров.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 98-02-16562), а также Naval Research Laboratory (Contract № 68171-01-M-5458).

1. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (М.: Наука, 1985, с.101).
2. Williams R.T. *Opt. Eng.*, **28**, 1024 (1989).
3. Jones S.C., Braunlich P., et al. *Opt. Eng.*, **28**, 1039 (1989).
4. Mann K., Eva E., Granitza B. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2714**, 2 (1995).
5. Kuzuu N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2714**, 4; 71 (1995).
6. Webb J. *Laser Focus World*, **36**, N9, 87 (2000).
7. Harbison R.S. *Proc. Third Intern. UV Laser Symposium for 157 nm* (Fort Lauderdale, 2000); <http://www.lambdaphysik.com/157Invite/proceedings>.
8. Speit B., Engel A., et al. *Proc. Third Intern. UV Laser Symposium for 157 nm* (Fort Lauderdale, 2000); <http://www.lambdaphysik.com/157Invite/proceedings>.
9. Mayolet A., Pell M. *Proc. Third Intern. UV Laser Symposium for 157 nm* (Fort Lauderdale, 2000); <http://www.lambdaphysik.com/157Invite/proceedings>.
10. Сергеев П.Б. *Кр. сообщ. по физ. ФИАН*, **5**, 39 (1999).
11. Курбасов С.В., Сергеев П.Б. *Квантовая электроника*, **30**, 703 (2000).
12. Williams R.T., Kabler M.N., Hayes W., Stott J.P. *Phys. Rev. B*, **14**, 725 (1976).
13. Лисицына Л.А., Лисицын В.М., Чинков Е.П. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **1**, 13 (1995).
14. Чинков Е.П., Штанько В.Ф. *ФТТ*, **39**, 1197 (1997).
15. Штанько В.Ф., Чинков Е.П. *ФТТ*, **40**, 1228 (1998).
16. Барабанов В.С., Сергеев П.Б. *Квантовая электроника*, **22**, 745 (1995).
17. Амосов А.В., Барабанов В.С. и др. *Квантовая электроника*, **20**, 1077 (1993).
18. Taylor A.J., Gibson R.B., Roberts J.B. *Opt. Lett.*, **13**, 814 (1988).