

МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ЛАЗЕРНУЮ ПРОЧНОСТЬ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

**Блистанов А. А., Васильева Л. А., Петраков В. С.,
Казанцев С. Г., Кугаенко О. М., Малинкович М. Д.**

Московский институт стали и сплавов, Москва,

crystalXXI@misis.ru

Волгоградская государственная архитектурно-строительная академия,

postmaster@vgsa.ru

Повреждение объема реальных материалов силовой ИК-оптики, имеющих широкий спектр инородных микровключений, носит случайный характер со стохастическим распределением локальных повреждений в объеме.

Наиболее яркое проявление этого – так называемый размерный эффект, характерный для широкого спектра материалов. Он представляет зависимость порога повреждения (значений интенсивности лазерного излучения при вероятности повреждения 0,5) от величины облучаемого объема.

На основе статистики Пуассона получено выражение размерной зависимости порога повреждения объема: $W_{iv} \sim v^{-1/2}$ или $q_{iv} \sim v^{-1/2}$.

Сравнение экспериментальных значений и расчетной зависимости $q_{iv} \sim f(v)$ на примере монокристаллов KCl и NaCl свидетельствует об их удовлетворительной корреляции в диапазоне величин v от $\sim 3,4 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ при апертурах от ~ 80 мкм до 30 см.

Экспериментально доказано существование корреляции значений порогов оптического пробоя объема реальных материалов q_{iv} со значениями низкочастотной границы пропускания λ_{ir} и соответствующей ей граничной частоты спектра фононов ν_{ir} , которая определяется многофононными процессами, вызываемыми одновременным возбуждением нескольких колебательных мод решетки. Установлена зависимость порогового напряженности поля световой волны ϵ_{iv} , соответствующая значениям порогов оптического пробоя объема материалов, от частоты лазерного излучения ν и скорости распространения звуковых колебаний в кристалле ν_s . На основе этих данных получена связь пороговой интенсивности лазерного излучения (пороговой напряженности поля световой волны) и граничной частоты спектра фононов: $q_{iv} \sim \nu_{ir}^2 (\epsilon_{iv} \sim \nu_{ir})$.

Такого рода зависимость характерна для пробоя в постоянном электрическом поле, в котором реализуется механизм ударной лавинной ионизации.

Полученные результаты наиболее адекватно объясняются в рамках предложенной физической модели повреждения объема импульсным лазерным излучением, реализующегося в ряд этапов [1]: инициирование оптического пробоя и генерация затравочных электронов в результате ионизации поглощающей неоднородности; развитие пробоя по типу ударной лавинной ионизации; плазмообразование на фронтальной поверхности поглощающей неоднородности, интенсивное поглощение лазерного излучения, ионизация прилегающих областей УФ излучением плазмы пробоя; тепловой взрыв и формирование полости путем дислокационного выноса материала; генерация ударной волны от области пробоя и рост размеров полости при поглощении подводимого и самофокусирующегося излучения; остывание плазменного образования и релаксация напряжений.

Принципиальное отличие предлагаемой модели от других заключается в том, что в качестве определяющего фактора, запускающего механизм инициирования оптиче-

ского пробоя, рассматривается ионизация самой поглощающей неоднородности. Лазерное воздействие на фронтальную область поглощающей неоднородности вызывает генерацию свободных электронов, которые являются затравочными для формирования и развития электронной лавины. Очевидно, что энергетические затраты на генерацию электронов и развитие ударной лавины в материале поглощающей неоднородности значительно меньше, чем у окружающего слоя материала, являющегося широкозонным полупроводником или диэлектриком. Поэтому экспериментально наблюдаемые значения порогов оптического пробоя реальных материалов ИК-оптики существенно ниже значений порогов пробоя, рассчитанных в рамках модели лавинной ионизации диэлектриков в поле световой волны и наблюдавшихся при фокусировке лазерного излучения в супермалые пятна. Лавинная ударная ионизация поглощающей неоднородности приводит к локальному плазмообразованию и еще более интенсивному поглощению лазерного излучения и ионизации прилегающих областей материала оптического элемента УФ-излучением плазмы пробоя.

На последующих стадиях развития оптического пробоя в случае, если величина энергии, поглощенной неоднородностью, превышает некоторое пороговое значение, происходит тепловой взрыв самой поглощающей неоднородности и прилегающего слоя материала с формированием полости.

Вместе с тем в кристаллах, выращенных в лабораторных условиях из особо чистого сырья, существуют области, свободные от поглощающих включений, в которых механизм пробоя в сфокусированных пучках может отличаться от описанного выше. Такая ситуация исследована на примере монокристаллов KCl, легированных примесью двухвалентных металлов в малых концентрациях, не создающих дополнительного поглощения на длине волны действующего излучения [2-4].

Исследовано влияние примесей Pb, Ca, Sr, Ba на порог оптического пробоя кристаллов под действием импульсов наносекундной длительности на длине волны $\lambda = 1,06$ мкм, размер каустики составлял ~ 10 мкм. Измеряли оптическую стойкость как исходных кристаллов, так и подвергнутых термообработкам при разных режимах. Методом измерения диаграмм релеевского рассеяния света определяли средние размеры частиц второй фазы в кристаллах [5] и сопоставляли с порогом оптического пробоя. При помощи измерения ионных проводимостей построили зависимости порогов оптического пробоя от содержания примесей двухвалентных металлов в твердых растворах.

Из полученных зависимостей следовало, что:

- примесь свинца с ростом концентрации снижала порог пробоя, причем оптическая стойкость монотонно уменьшалась с увеличением среднего размера частиц второй фазы $PbCl_2$, зависимость между содержанием свинца в твердом растворе и оптической стойкостью не обнаружена;
- при концентрациях стронция, бария и кальция в узлах решетки в пределах $10^{16} - 10^{17}$ см $^{-3}$ имеет место увеличение оптической стойкости KCl в 2-3 раза по сравнению с нелегированными кристаллами.

Результаты интерпретируются на основе модели лазерного пробоя кристаллов за счет процессов электронной ударной ионизации матрицы, предполагая при этом, что примесные ионы могут быть центрами локализации электронов.

В поле напряженности E концентрация электронов в зоне проводимости растет по экспоненциальному закону.

$$n = n_0 \exp(\gamma t),$$

где γ — постоянная лавины; n_0 — некоторая начальная концентрация случайных электронов.

Критерием пробоя являются $\gamma t = 40$ – сорок поколений и длительность лазерного импульса.

Постоянная лавины в высокотемпературном приближении зависит от напряженности поля по закону [6]

$$\gamma \sim E^{-3} \exp\left(-\frac{\Theta}{E^2}\right),$$

где Θ – константа для данного кристалла, зависит от механизмов релаксации импульса электрона, эффективной массы и т. д.

При наличии в кристаллах изоморфных примесных уровней E_i динамика пробоя может меняться по сравнению с «идеальной» матрицей.

Введем следующие обозначения: W_0 , W – порог пробоя «идеального» и примесного кристаллов, соответственно, тогда $W/W_0 = q$ – относительное изменение порога; γ_0 , γ – постоянная лавины «идеальной» и примесной матрицы соответственно. Тогда, с учетом уравнения (1), получим

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left(\frac{1}{q}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[\frac{A(q-1)}{W_0 q}\right].$$

Пусть n_1 – концентрация электронов в зоне проводимости; n_2 – концентрация электронов, локализованных на примесных уровнях; n_3 – концентрация электронов, обладающих высокой энергией. Скорости изменения концентраций n_1 , n_2 и n_3 в поле лазерного излучения определяются системой уравнений непрерывности:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_1}{\partial t} = \gamma n_1 + (\alpha + p)n_2 - \beta(n_1 - n_3); \\ \frac{\partial n_2}{\partial t} = \beta(n_1 - n_3) - (\alpha + p)n_2; \\ \frac{\partial n_3}{\partial t} = pn_2, \end{cases}$$

где $\beta = V_e \sigma_n N$ – вероятность локализации электронов на ловушках; N – концентрация ловушек; V_e – тепловая скорость электронов в зоне проводимости; σ_n – сечение захвата; α – вероятность термической делокализации электронов из ловушек; p – вероятность делокализации за счет поглощения квантов света.

Решение системы уравнений дает следующие соотношения между параметрами:

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{\gamma_0} &\approx \frac{\gamma_0 + \alpha + p + b}{\gamma_0 + \alpha + p}; \\ b &= \beta \frac{1 - \gamma_0 Z}{1 + 2\beta Z}; \\ Z &= \frac{p}{\gamma_0 [2(\alpha + p) + \gamma_0]}. \end{aligned}$$

Из анализа этих соотношений следует, что пороги будут повышаться ($\gamma > \gamma_0$), если:

1. $\gamma_0 \gg \alpha + p$, $\beta > \gamma_0$ – быстрый захват на глубокие центры, вероятность делокализации из которых за счет термической активации и поглощением квантов света мала по сравнению с γ_0 .

2. $\gamma_0 \ll \alpha + p$, $\alpha \gg p$ — случай слабой локализации, когда вероятность теплового выброса электрона из ловушки будет сильно превышать вероятность делокализации за счет поглощения фотонов.

Из этого следует, что в поле лазерного излучения наносекундной длительности очень мелкие ловушки, какими являются ионы Ca, Sr и Ba (они не дают полос поглощения в запрещенной зоне KCl) могут способствовать повышению порогов пробоя, если вероятности захвата электронов ловушками и их делокализации за счет термической активации существенно превосходят постоянную лавины и вероятность фотоионизации. Тогда растворение примесных рассеивающих центров должно привести к повышению оптической стойкости кристалла (рис. 1).

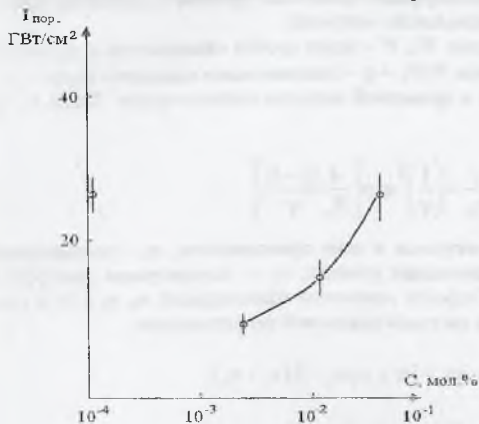


Рис. 1. Зависимость порога оптического разрушения от концентрации примеси Sr в кристаллах KCl:Sr, закаленных от 650 °С. Точка, соответствующая концентрации 10⁻⁴ мол. % относится к нелегированному кристаллу KCl, общее содержание неконтролируемых примесей в котором $\approx 10^{-4}$ мол.

Влияние на оптическую стойкость примесных фаз, которые не относятся к поглощающим включениям на длине волны лазерного излучения, можно связать с их электрической прочностью: частицы снижают порог пробоя, если их электрическая прочность меньше, чем матрицы.

В этом случае критерий пробоя такой: если за время t_{cr} концентрация электронов в частице достигнет величины 10¹⁸ см⁻³ (40 поколений), то пробой произойдет. Отсюда следует, что критический размер частицы, способной инициировать пробой, должен быть

$$R_{cr} \geq \sqrt{2Dt_{cr}},$$

где D — коэффициент диффузии электронов.

Учитывая формулу (1), получим

$$R_{cr} \geq R_0 \left(\frac{W}{W_{min}} \right)^{\frac{3}{4}} \exp \left[- \frac{A}{W_{min}} \left(\frac{W - W_{min}}{W} \right) \right], \quad (2)$$

Уменьшение оптической стойкости до первоначального значения при больших концентрациях примесей в твердом растворе объясняется вырождением примесного уровня. С позиций этой модели глубокие центры не оказывают заметного влияния на оптическую стойкость при реализации механизма электронной ударной ионизации, что и наблюдается в случае легирования кристаллов примесью свинца. Уменьшение оптической стойкости кристаллов KCl:Pb с увеличением концентрации свинца объясняется малой его растворимостью в матрице и, следовательно, быстрым образованием частиц второй фазы, которые и являются инициаторами пробоя.

$$R_0 \sim \sqrt{2D\tau},$$

где W_{\min} — минимальная оптическая стойкость кристалла, содержащая частицы примесной фазы.

Взаимосвязь между размером частиц примесной фазы и пороговой интенсивностью излучения, рассчитанная по формуле (2) для кристаллов, содержащих примесь свинца, показывает, что характер расчетных зависимостей хорошо соответствует экспериментальной. Выпадение из общей зависимости точки с малым размером рассеивающих центров можно объяснить тем, что в этой области на порог пробоя более существенное влияние оказывают на частицы PbCl_2 , а неконтролируемые примеси. У частиц SrCl_2 , CaCl_2 и BaCl_2 запрещенные зоны равны 9,5, 10,5 и 8,0 эВ соответственно и близки к запрещенной зоне KCl (8,7 эВ); запрещенная зона частиц PbCl_2 составляет примерно 5 эВ [7—9].

Примесные рассеивающие центры при легировании кристаллов SrCl_2 , CaCl_2 и BaCl_2 , с концентрацией примеси выше предела растворимости $C > 10^2$ мол.%, которые могут представлять собой крупные агрегаты примесно-вакансионных диполей, не являются поглощающими дефектами, но концентрация рассеивающих центров, оцененная по измерениям диаграмм рассеяния, коррелирует с концентрацией инициирующих разрушение дефектов, оцененной по экспериментальной зависимости вероятности разрушения от интенсивности света.

Исследование ЭПР-спектров легированных щелочноземельными примесями образцов хлористого калия [10] показало как до, так и после облучения импульсами допороговой интенсивности, наличие в легированных кристаллах парамагнитных H_DMe^{2+} -центров, которые представляют собой примесно-вакансионные комплексы, захватившие V_K -центр (Cl_2^- -центр), то есть релаксированную дырку. (рис. 2б). В H_DMe^{2+} -центре Cl_2^- -центр ориентирован в кристаллографическом направлении $[110]$. Известно, что H_DMe^{2+} -центр распадается на V_2 -центр, ион примеси и анионную вакансию. При распаде H_DMe^{2+} -центра Cl_2^- -центр переориентируется в направлении $[100]$, занимая катионную вакансию, при этом образуется анионная вакансия, α -центр, (рис. 2с). Для смещения галоида в катионную вакансию важно соотношение радиусов катона и аниона, в кристалле KCl это возможно. Дефектность катионной подрешетки переходит в дефектность анионной, а на свободной анионной вакансии образуется F-центр.

Накопительные процессы продуктов фотохимических реакций, аналогичные описанным в [11], могут протекать за время действия одного импульса наносекундной длительности, приводящего к разрушению в области фокуса, особенно при условии, что в эту область попадает примесный рассеивающий центр.

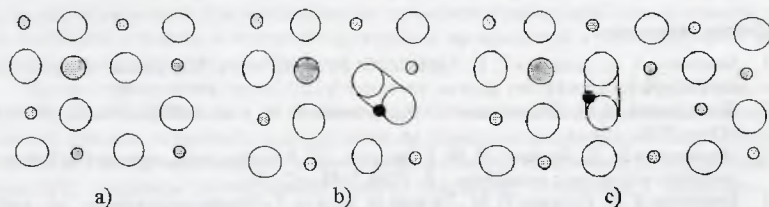


Рис. 2. а — примесно-вакансионный комплекс Me^{2+} - катионная вакансия, б — примесно-вакансионный комплекс, захвативший релаксированную дырку, H_DMe^{2+} -центр, с — распад H_DMe^{2+} -центра на V_2 -центр, ион примеси и анионную вакансию. Светлыми кружками обозначены ионы хлора Cl^- , серыми — ионы металлов K^+ и Me^{2+} , черными — электрон.

Образование анионных вакансий в местах скопления примесей приводит к образованию и накоплению F-центров с дальнейшим образованием коллоидных частиц, на которых и происходит пробой образца при лазерном облучении. Известно, что образование первичных структурных дефектов происходит во время действия лазерного импульса за пикосекундные промежутки времени из генерируемых лазерным излучением электронно-дырочных пар следующим образом. Дырки автолокализуются с образованием V_k -центров за время 10^{-13} с [12]. Время жизни релаксированной дырки (V_k -центра) вследствие диффузии из облучаемого объема порядка 10^{-3} с [13], поэтому при наличии в облучаемом объеме примесных центров процесс захвата V_k -центров примесно-вакансионными диполями должен преобладать над процессом миграции дырок из облучаемого объема. В течение лазерного импульса происходит образование вторичных структурных дефектов - H_2Me^{2+} -центров, которые распадаются с образованием α -центров (анионных вакансий), а также F- и F^- -центров в результате захвата свободных электронов α -центрами. α -центры притягиваются кулоновскими силами к F^- -центрам с образованием агрегатных центров из двух и более F-центров, которые служат основой для образования коллоидов. Процессы миграции требуют времени, поэтому продукты фотохимических реакций не успевают мигрировать из облучаемого объема за время длительности импульса.

Коллоидные частицы с квазиметаллическими свойствами также были обнаружены методом ЭПР-спектроскопии в облученных лазерными импульсами допороговой интенсивности кристаллах хлористого калия [10]. Причем, размеры коллоидных частиц, оцененные из ЭПР-спектров по степени асимметричности линии, в легированных щелочноземельными примесями кристаллах KCl составляют 400–500 нм, что на порядок выше, чем в нелегированных, для которых оценки размеров коллоидных частиц из измерения времени релаксации по ширине линии дают 30–50 нм, а по форме линии дают значения менее глубины скин-слоя, то есть менее 100 нм. Таким образом, процессы накопления структурных дефектов под действием лазерного излучения идут более эффективно в легированных щелочноземельными примесями кристаллах щелочных галоидов, что связано с влиянием этих примесей на образование анионных вакансий.

Размеры рассеивающих центров, оцененные из измерений рассеяния света, в легированных кристаллах 0,2–0,4 мкм, в нелегированных менее 0,2 мкм, по порядку величины совпадают с размерами образующихся при накопительных процессах коллоидов – 0,4–0,5 мкм и менее 0,1 мкм соответственно.

Из совокупности экспериментальных данных можно сделать вывод, что места скоплений щелочноземельной примеси являются теми дефектными областями, на которых происходит пробой под действием лазерного излучения.

Список литературы

1. Блистанов А. А., Казанцев С. Г., Кугаенко О. М. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2002. № 1. С. 4–15.
2. Шаскольская М. П., Добржанский Г. Ф., Кугаенко О. М. и др. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1834–1837.
3. Малинкович М. Д., Кугаенко О. М. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по взаимодействию оптического излучения с веществом. - Л.: ГОИ, 1988. - С. 118.
4. Блистанов А. А., Кугаенко О. М., Тагиева М. М. и др. // «Физика разрушения»: тез. докл. IV Всесоюз. конф. по физике разрушения. - Киев, ИПМ, 1980. - Т. 2. С. 252–254.
5. Блистанов А. А., Кугаенко О. М., Чуб Ф. С. // Кристаллография. 1979. Т. 24. Вып. 2. С. 310–314.
6. Епифанов А. С. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. № 5. С. 1805–1817.
7. Захаров С. И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 68. № 6. С. 2167–2176.

8. Оптические материалы для инфракрасной техники. Справочник / Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер и др. - М.: Наука, 1965. - 336 с.
9. Вишнеvский В. Н., Пашук И. П., Пидзырайло Н. С. и др. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 10. С. 3159—3161.
10. Васильева Л.А., Горн И.А., Кугасенко О.М. Природа дефектов, возникающих в кристаллах хлористого калия под действием лазерного облучения допороговой интенсивности // Материалы электронной техники. 1998. №4. с.23-26.
11. Биcтанов А.А., Кугасенко О.М., Васильева Л.А. Накопление лазерного поврждения в хлориде калия // Материалы электронной техники. 1998. №3. С. 39-43.
12. Peter F. Braunlich, George Brost, Ansgar Schmid and Paul J. Kelly. The Role of Laser-Induced Primary Defect Fonnation in Optical Breakdown of NaCl //IEEEJ of Quantum Electronics. 1981. v. QE-17. № 10. p. 2034-2041.
13. Larson L.A., Oda T., Braunlich P., Dickinson J.T. Emission of Cl atoms from NaCl during V_K -center decomposition //Solid State Commun. 1979. v. 32. p. 347-351.

УДК 548.4:537.32

ВОЗВРАТ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕДИ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ТЕРМОЭДС

Каролик А. С., Копылов В. И., Шарандо В. И.

Институт прикладной физики НАНБ, Минск, Беларусь
karolik@iaph.bas-net.by

Особенность свойств электропереноса состоит в том, что они чувствительны не только к структуре кристалла, но и к особенностям электронного энергетического спектра. Среди этих свойств наиболее изучена, с точки зрения влияния дефектов, электропроводность. Наименее изученным, однако гораздо более чувствительным и более информативным свойством, является термоэлектродвижущая сила (термоЭДС). В отличие от электропроводности, которая неизменно уменьшается при введении любых видов дефектов, термоЭДС реагирует на возмущения решетки вблизи дефекта не только величиной, но и знаком эффекта, при этом несет информацию не только о рассеивающей способности дефекта, но и о механизме рассеяния. Кроме того, термоЭДС проявляет достаточно высокую чувствительность и к упругим напряжениям. Это создает потенциальные возможности для использования термоэлектродвижущей силы в качестве инструмента для изучения и контроля структурных превращений в ходе различного вида механической и термической обработки металлов.

Однако применение термоЭДС в качестве метода контроля структурного состояния материала сдерживается, во многом, недостаточностью экспериментальных исследований влияния различного рода дефектов на термоэлектродвижущую силу металлов и сплавов. Ранние исследования влияния вида и степени пластической деформации на термоЭДС сводились к качественной оценке, связанной, в основном, с характером зависимости и знаком эффекта [1–4]. Нами впервые была предпринята попытка теоретических расчетов изменения термоЭДС на единицу плотности дислокаций и границ зерен с различным углом разориентировки для ряда металлов (одновалентных и некоторых переходных) [5–7], а также экспериментальной оценки этих характеристик [8, 9]. Результаты расчетов показали достаточно хорошее совпадение с результатами измерений. Было показано, например, что в благородных металлах (Cu, Ag, Au) вакансии и