

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

УДК 621.318

## ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ НА ЛАЗЕРНУЮ СТОЙКОСТЬ ЩЕЛОЧНО–ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2014 г. А. А. Блистанов, О. М. Кугаенко, Л. А. Васильева\*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия,  
\*Волгоградский государственный архитектурно–строительный университет, Волгоград, Россия*

*Посвящается памяти Марианны Петровны Шаскольской,  
которая являлась идейным вдохновителем данных исследований.*

Представлены результаты исследования влияния примеси на разрушение под действием лазерного излучения щелочно–галлоидных кристаллов на примере монокристаллов KCl, легированных Sr. Совокупность экспериментальных данных объяснена с помощью фотохимической модели лазерного разрушения. Сделано предположение, что примесные рассеивающие центры представляют собой крупные агрегаты примесно–вакансионных диполей. Состояние примеси контролировали методом рассеяния света. Под действием лазерного облучения в примесных центрах протекают фотохимические реакции, накопление продуктов которых приводит к разрушению кристаллов. Обнаружена корреляция между концентрацией примеси в равновесном состоянии примесных агрегатов и концентрацией центров, инициирующих разрушение. Показано, что при лазерном облучении образуются анионные вакансии в местах скопления примесей и происходит накопление F–центров с дальнейшим формированием коллоидных квазиметаллических частиц, на которых и происходит пробой образца. Методом ЭПР–спектроскопии обнаружены коллоидные частицы с квазиметаллическими свойствами.

**Ключевые слова:** лазерная стойкость, щелочно–галлоидные кристаллы, примесные центры, рассеяние света, ЭПР–спектры, фотохимическая модель.

Широкая область прозрачности щелочно–галлоидных кристаллов обуславливает их применение в оптике. Отсюда интерес к их механической прочности, которая повышается с введением щелочно–земельных примесей, и к влиянию этих примесей на оптическое качество кристалла, в частности оптическую стойкость.

Цель работы — исследование механизма образования структурных дефектов под действием лазерного облучения легированных щелочно–галлоидных кристаллов.

### Методика эксперимента

В ходе экспериментальных исследований оптической стойкости проводили измерения порогов оптического разрушения монокристаллов хлористого калия с щелочно–земельными примесями стронция, кальция и бария на волне

излучения одномодового рубинового лазера. Для контроля состояния примеси в кристалле применяли метод рассеяния света [1, 2]. Оценки показали, что концентрация рассеивающих центров в кристалле с содержанием 0,1 % (мол.) при средних размерах центров в несколько десятых долей микрометра колеблется в зависимости от температуры обработки от  $10^9$  до  $10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Дефекты с такой концентрацией с большой вероятностью попадают в объем каустики и могут инициировать разрушение.

Порог разрушения определяли с одной вспышки по 100—120 имп. (рис. 1). Каждому импульсу соответствовал новый, ранее не подвергавшийся облучению участок образца, независимо от того, произошло или нет разрушение. По полученным данным строили распределение вероятности разрушения в зависимости от интен-

**Блистанов Александр Алексеевич** — профессор, **Кугаенко Ольга Михайловна** — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: crystalxxi@misis.ru, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский просп., д. 4; **Васильева Лидия Анатольевна** — кандидат физ.–мат. наук, доцент, Волгоградский государственный архитектурно–строительный университет, 400074, Россия, Волгоград, ул. Академическая, д. 1.

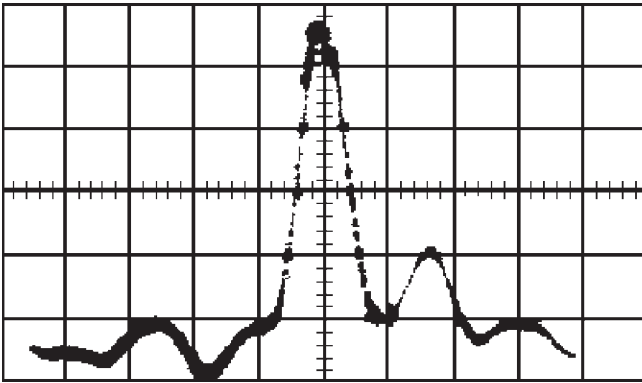


Рис. 1. Форма импульса излучения лазера (20 нс/дел.)

сивности в каустике  $P(I)$ . Концентрацию дефектов, инициирующих разрушение, можно оценить из экспериментальных зависимостей вероятности пробоя от интенсивности лазерного излучения по методике, предложенной в работе [3].

Пробой имеет место, если в область каустики, где  $I \geq I_{\text{п}}$ , объемом  $V$  попадает хотя бы один дефект с порогом разрушения  $I_{\text{п}}$ . Тогда вероятность разрушения [3] можно рассчитать по формуле

$$P(I) = 1 - \exp(-nV), \quad (1)$$

где  $n$  — средняя концентрация дефектов, инициирующих разрушение.

Сравнение теоретических зависимостей (1) с полученными экспериментально позволяет оценить среднюю концентрацию дефектов, инициирующих оптическое разрушение.

Каждую точку на графике рассчитывали по 10—15 имп. облучения в достаточно узком интервале интенсивностей как отношение числа импульсов, вызвавших разрушение, к общему количеству импульсов облучения в данном интервале.

Оценки концентрации центров, инициирующих оптическое разрушение, проведенные по экспериментальным зависимостям  $P(I/I_{\text{п}})$  (где  $I_{\text{п}}$  — минимальное значение интенсивности лазерного излучения, вызывающего разрушение образца) дают для исследованных образцов значения от  $10^8$  до  $10^{10} \text{ см}^{-3}$  при увеличении содержания примеси от  $10^{-2}$  до  $10^{-1} \%$  (мол.). На рис. 2 приведены зависимости  $P(I/I_{\text{п}})$  для некоторых образцов KCl с примесью стронция. Полученная концентрация центров превышает предел растворимости примеси. Примесь в этих кристаллах находилась в равновесном состоянии распада твердого раствора. Состояние примеси задавали описанной выше термообработкой и контролировали методом рассеяния света. Наблюдается хорошая корреляция между концентрацией примеси в равновесном состоянии достаточно крупных агрегатов размером 0,2—0,4 мкм и концентрацией центров, инициирующих разрушение. Аналогичные результаты получены и для кристаллов KCl с щелочно-земельными примесями Pb, Ba и Ca.

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить, если предположить, что во всех образцах, содержащих примесные рассеивающие центры, реализуется один и тот же механизм лазерного разрушения, а примесные рассеивающие центры являются дефектами, инициирующими оптическое разрушение в этих кристаллах. Тогда растворение примесных рассеивающих центров должно привести к повышению оптической стойкости кристалла.

Нагревание кристалла до высоких температур ( $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) приводит к растворению примесных рассеивающих центров, о чем свидетельствует падение интенсивности рассеяния света до уровня фона. После выдержки образцов при температуре  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1,5—2 ч образцы вынимали из печи и подвергали закалке на воздухе до комнатной температуры. Закалка образцов KCl : Sr от  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  приводила к тому, что порог оптического разрушения для легированных (с концентрацией стронция  $C = 5 \cdot 10^{-2} \%$  (мол.)) образцов повышался до значений, характерных для нелегированных кристаллов (рис. 3). Повышение порога в легированном кристалле в этом случае связано с раство-

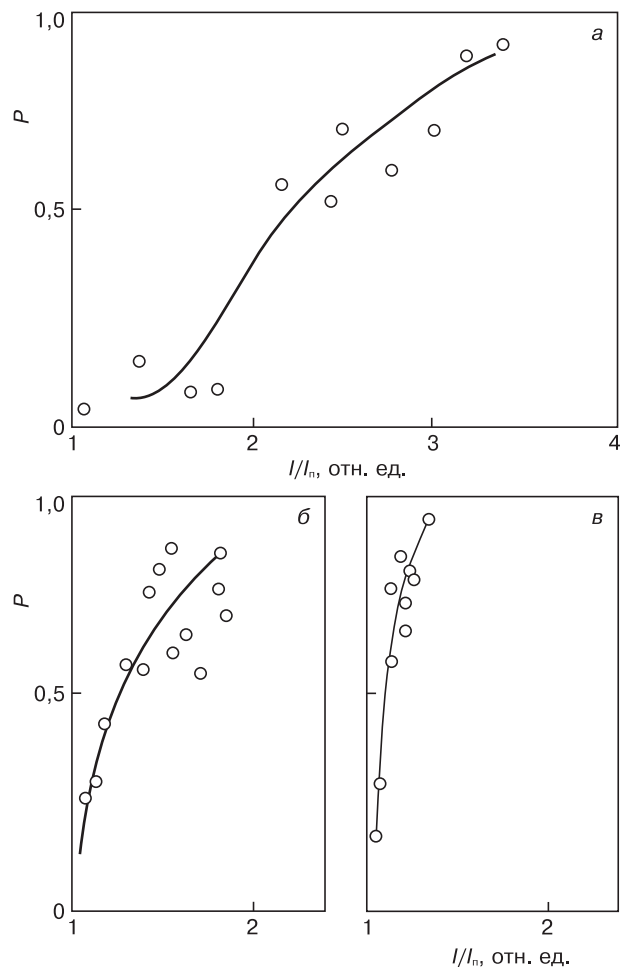


Рис. 2. Зависимости вероятности разрушения от относительной интенсивности лазерного излучения для кристалла KCl : Sr с различным содержанием примеси и концентрацией центров, инициирующих разрушение: а —  $C = 1,23 \cdot 10^{-2} \%$  (мол.), концентрация центров —  $6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ ; б —  $1,7 \cdot 10^{-2} \%$  (мол.),  $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ; в —  $0,1 \%$  (мол.),  $10^{10} \text{ см}^{-3}$

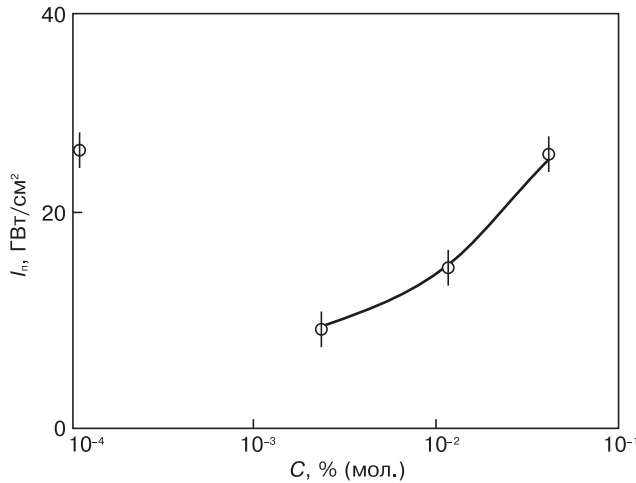


Рис. 3. Зависимость порога оптического разрушения от концентрации примеси Sr в кристаллах KCl : Sr, закаленных от 650 °С. Точка, соответствующая концентрации 10<sup>-4</sup> % (мол.), относится к нелегированному кристаллу KCl, общее содержание неконтролируемых примесей в котором составляет ≈10<sup>-4</sup> % (мол.)

рением примесных выделений. В таких закаленных от высоких температур образцах примесь находится в неравновесном состоянии — в виде твердого раствора и мелких примесно-вакансионных комплексов «Me<sup>2+</sup> — катионная вакансия» (рис. 4, а).

**Результаты и их обсуждение**

Примесные рассеивающие центры, которые могут представлять собой крупные агрегаты примесно-вакансионных диполей, не являются поглощающими дефектами, но под действием лазерного излучения в них протекают фотохимические реакции, накопление продуктов которых может приводить к разрушению.

Исследование ЭПР-спектров легированных щелочно-земельными примесями образцов хлористого калия [4], показало, что облучение лазерными импульсами допороговой (не превышающей порога оптического разрушения) интенсивности приводит к появлению в кристаллах парамагнитных H<sub>D</sub>Me<sup>2+</sup>-центров, которые представляют собой примесно-вакансионные комплексы, захватившие V<sub>K</sub>-центр (Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>-центр), т. е. релаксированную дырку (см. рис. 4, б). В H<sub>D</sub>Me<sup>2+</sup>-центре Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>-центр ориентирован в кристаллографическом направлении [110]. Известно, что H<sub>D</sub>Me<sup>2+</sup>-центр распадается на V<sub>K</sub>-центр, ион примеси и анионную вакансию. При распаде H<sub>D</sub>Me<sup>2+</sup>-центра Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>-центр переориентируется в направлении [100], занимая катионную вакансию. При этом образуется анионная вакансия — α-центр (см. рис. 4, в). Для смещения галоида в катионную вакансию важно соотношение радиусов катиона и аниона, в кристалле KCl это возможно. Дефектность катионной подрешетки переходит в дефектность анионной, а на свободной анионной вакансии образуется F-центр.

Процессы накопления продуктов фотохимических реакций, аналогичные описанным в работе [5],

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.

Образование анионных вакансий в местах скопления примесей приводит к образованию и накоплению F-центров с дальнейшим формированием 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<sub>K</sub>-центров за время 10<sup>-13</sup> с [6]. Время жизни релаксированной дырки (V<sub>K</sub>-центра) составляет вследствие диффузии из облучаемого объема порядка 10<sup>-3</sup> с [7]. Поэтому при наличии в облучаемом объеме примесных центров процесс захвата V<sub>K</sub>-центров примесно-вакансионными диполями должен преобладать над процессом миграции дырок из облучаемого объема. В течение лазерного импульса происходит образование вторичных структурных дефектов — H<sub>D</sub>Me<sup>2+</sup>-центров, которые распадаются с образованием α-центров (анионных вакансий), а также F- и F<sup>-</sup>-центров в результате захвата свободных электронов α-центрами. α-центры притягиваются кулоновскими силами к F<sup>-</sup>-центрам с формированием агрегатных центров из двух и более F-центров, которые служат основой для образования коллоид-

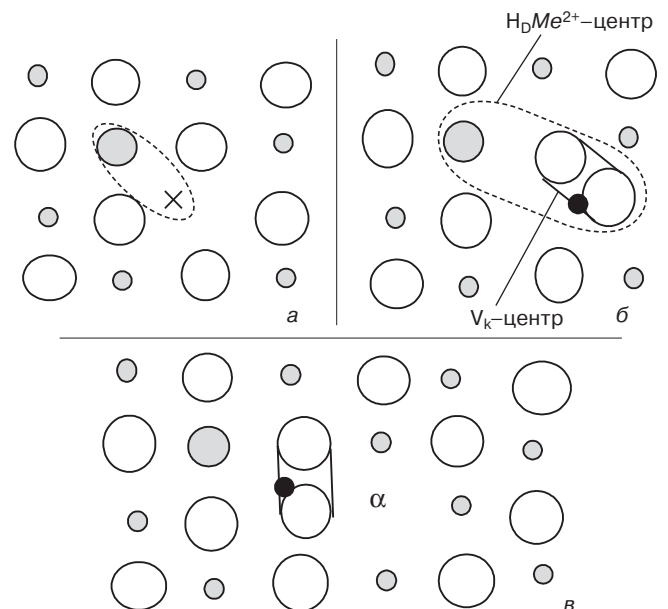


Рис. 4. Схема образования в поле лазерного луча анионных вакансий в местах скопления щелочно-земельных примесей: а — примесно-вакансионный комплекс «Me<sup>2+</sup> — катионная вакансия»; б — примесно-вакансионный комплекс H<sub>D</sub>Me<sup>2+</sup>-центр, захвативший релаксированную дырку — V<sub>K</sub>-центр; в — распад H<sub>D</sub>Me<sup>2+</sup>-центра на V<sub>K</sub>-центр, ион примеси и анионную вакансию α; ○ — ионы хлора Cl<sup>-</sup>; ● — ионы K<sup>+</sup>; ● — Me<sup>2+</sup>; ● — электрон; × — катионная вакансия

дов. Процессы миграции требуют времени, поэтому продукты фотохимических реакций не успевают мигрировать из облучаемого объема за время длительности импульса.

Коллоидные частицы с квазиметаллическими свойствами были обнаружены методом ЭПР-спектроскопии в облученных лазерными импульсами допороговой интенсивности кристаллах хлористого калия при исследовании природы дефектов, возникающих под действием лазерного излучения [4]. Причем размеры коллоидных частиц, оцененные по ЭПР-спектрам по степени асимметричности линии и температурной зависимости глубины скин-слоя, в легированных щелочно-земельными примесями кристаллах KCl составляют 400—500 нм, что на порядок выше, чем в нелегированных. Для последних оценки размеров коллоидных частиц из измерения времени релаксации по ширине линии дают 30—50 нм, а по форме линии — значения менее глубины скин-слоя, т. е. менее 100 нм.

### Заключение

Установлено, что процессы накопления структурных дефектов под действием лазерного излучения идут более эффективно в легированных щелочно-земельными примесями кристаллах щелочных галогенидов, что связано с влиянием этих примесей на образование анионных вакансий.

Обнаружено, что размеры рассеивающих центров, оцененные из измерений рассеяния света,

в легированных кристаллах составляют 0,2—0,4 мкм, а в нелегированных — менее 0,2 мкм. То есть по порядку величины они совпадают с размерами образующихся при накопительных процессах коллоидов — 0,4—0,5 мкм и менее 0,1 мкм соответственно.

Анализ совокупности экспериментальных данных показал, что места скопления щелочно-земельной примеси являются теми дефектными областями, на которых происходит пробой под действием лазерного излучения.

### Библиографический список

1. Бектурганов, К. Рассеяние света кристаллами хлористого калия / К. Бектурганов, А. А. Блистанов, М. П. Шаскольская // ФТТ. – 1974. – Т. 16, № 4. – С. 1036—1038.
2. Блистанов, А. А. Определение геометрических параметров примесных центров методом рассеяния света / А. А. Блистанов, О. М. Кугаенко, Ф. С. Чуб // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, вып. 2. – С. 310—314.
3. Бебчук, А. С. Оптический пробой кристаллов KCl на локализованных состояниях / А. С. Бебчук, С. Ф. Уланов // ЖТФ. – 1981. – Т. 51, № 10. – С. 2198—2200.
4. Васильева, Л. А. Природа дефектов, возникающих в кристаллах хлористого калия под действием лазерного облучения допороговой интенсивности / Л. А. Васильева, И. А. Горн, О. М. Кугаенко // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 1998. – № 4. – С. 23—26.
5. Блистанов, А. А. Накопление лазерного повреждения в хлориде калия / А. А. Блистанов, О. М. Кугаенко, Л. А. Васильева // Там же. – 1998. – № 3. – С. 39—43.
6. Braunlich, P. F. The role of laser-induced primary defect formation in optical breakdown of NaCl / P. F. Braunlich, G. Brost, A. Schmid, P. J. Kelly // IEEE J. Quantum Electronics. – 1981. – V. QE-17, N 10. – P. 2034—2041.
7. Larson, L. A. Emission of Cl atoms from NaCl during  $V_k$ -center decomposition / L. A. Larson, T. Oda, P. F. Braunlich, J. T. Dickinson // Solid State Commun. – 1979. – V. 32. – P. 347—351.

Статья поступила в редакцию 14 октября 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 13–16.

### Effect of Sr Impurity on Optical Damage of Crystalline Potassium Chloride

**Blistanov Alexander Alekseevich**<sup>1</sup> — Professor; **Kugayenko Olga Mikhaelovna**<sup>1</sup> — Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Senior Research Associate, e-mail: crystalxi@mis.ru; **Vasilyeva Lydia Anatolyevna**<sup>2</sup> — Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor.

<sup>1</sup>National University of Science and Technology «MISIS», 119049, Russia, Moscow, 119049, Moscow, Leninskiy prospekt 4; <sup>2</sup>Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering, 400074, Russia, Volgograd, Akademicheskaya St., 1.

**Abstracts.** This paper reports results on the effect of Sr impurity on damage of crystalline potassium chloride under exposure to laser irradiation. The experimental data are accounted for using the photochemical model of laser damaging. We assume that the light scattering impurity centers are in the form of large aggregates of impurity/vacancy dipoles. The state of the impurity was monitored using light scattering. Under laser irradiation, photochemical reactions occur in the impurity centers, and the accumulating products of these reactions damage the crystals. We have found a correlation between the concentration of the impurity in the equilibrium impurity aggregates and the concentration of the damage initiating centers. We show that laser irradiation produces anion vacancies in impurity agglomeration areas and causes accumulation of F centers followed by the formation of colloidal quasimetallic particles on which specimen breakdown occurs. EPR spectroscopy revealed colloidal particles having quasimetallic properties.

**Key words:** laser resistance, alkali halide crystals – impurity centers, light scattering, EPR spectra – photochemical model.

### References

1. Bekturganov K., Blistanov A. A., Shaskol'skaya M. P. Light dispersion by crystals of chloride potassium. *Fizika tverdogo tela*. 1974, vol. 16, no. 4, pp. 1036—1038. (In Russ.)
2. Blistanov A. A., Kugaenko O. M., Chub F. S. Determination of geometrical parameters of the impurity centers by a method of dispersion of light. *Kristallografiya*. 1979, vol. 24, iss. 2, pp. 310—314. (In Russ.)
3. Bebchuk A. S., Ulanov S. F. Optical breakdown of crystals of KCl on the localized conditions. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 1981, vol. 51, no. 10, pp. 2198—2200. (In Russ.)
4. Vasil'eva L. A., Gorn I. A., Kugaenko O. M. The nature of the defects arising in crystals of chloride potassium under the influence of laser radiation of prethreshold intensity. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 1998, no. 4, pp. 23—26. (In Russ.)
5. Blistanov A. A., Kugaenko O. M., Vasil'eva L. A. Accumulation of laser damage in potassium chloride. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 1998, no. 3, pp. 39—43. (In Russ.)
6. Braunlich, P. F., Brost G., Schmid A., Kelly P. J. The role of laser-induced primary defect formation in optical breakdown of NaCl. *IEEE J. Quantum Electronics*. 1981, vol. QE-17, no. 10, pp. 2034—2041.
7. Larson, L. A., Oda T., Braunlich P. F., Dickinson J. T. Emission of Cl atoms from NaCl during  $V_k$ -center decomposition. *Solid State Commun*. 1979, vol. 32, pp. 347—351.

Received Oct. 14, 2013