

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Lazerinių tyrimų centras

Greta Martynaitienė

**Ultravioletinei spinduliutei skaidrių medžiagų degradacijos tyrimas naudojant didelio
pasikartojimo dažnio femtosekundinius impulsus**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas
Lazerinės fizikos ir optinių technologijų
studijų programa

Studentė:

Greta Martynaitienė

Darbo vadovas:

Dr. Rimantas Grigonis

Konsultantė:

Dr. Karolina Ivanauskienė

Recenzentas:

Dr. Julius Vengelis

Centro direktorius:

Doc. dr. Aidas Matijošius

Vilnius 2020

Turinys

1. Įvadas	3
2. Teorija	4
2.1. Tradicinės UV medžiagos	4
2.2. Optinis skaidrių medžiagų pažeidimas	7
2.3. Skaidrių terpių modifikavimas	9
2.4. Taškiniai defektai kristalinėse medžiagose	11
3. UV spinduliuotės sukeltos degradacijos tyrimo metodinė dalis	21
4. Rezultatai ir aptarimas	24
4.1. Fluorescencijos spektrų ir femtosekundine UV spinduliuote indukuojamų defektų analizė 24	
4.2. UV spinduliuotei skaidrių medžiagų pralaidumo tyrimas	28
4.3. UV spinduliuotei skaidrių medžiagų pralaidumo kitimo laike tyrimas	32
5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados	39
6. Santrauka	40
7. Summary	40
8. Literatūros sąrašas	41

1. Įvadas

Ultravioletinė (UV) spinduliuotė apima maždaug 10 – 400 nm ruožą elektromagnetinės spinduliuotės spektre. Lazerių, generuojančių spinduliuotę šioje spektro dalyje yra labai įvairių: diodiniai – naudojant GaN, kieto kūno – LiCaAlF₆ kristalus legiruojant Ce³⁺ jonais, argono jonų, dujiniai, laisvųjų elektronų ar eksimerų. Neskaitant šių lazerių, ultravioletinę spinduliuotę galima generuoti netiesinių procesų, tokių kaip suminio dažnio ar aukštesnių harmonikų generavimo, dėka. Pagrindiniai bangos ilgiai, kurie rinkoje sutinkami itin dažnai yra: 355 nm – Nd:IAG trečia harmonika; 266 nm - Nd:IAG ketvirta harmonika; 193 nm – eksimerų lazeriai. Tokie lazeriai naudojami pramonėje: mikroapdirbimui, optinei litografijai, šviesolaidinių Brego gardelių gamybai, medicinoje – akies ragenos operacijoms [1,2,3,4].

Ultravioletinei, kaip ir regimajai ar infraraudonajai (IR) spinduliuotei valdyti (nukreipti ar fokusuoti), naudojami įvairūs optiniai elementai. Mažėjant bangos ilgiui fotono energija didėja, kartu didėja iššūkiai su kuriais susiduriama kuriant galingas trumpabangės spinduliuotės lazerines sistemas. Dauguma medžiagų, kurios yra skaidrios regimajai šviesai, apšvietus 400 nm (ar trumpesnio) bangos ilgio spinduliuote, pradeda stipriai sugerti. Medžiagos draustinės energijos tarpas tampa palyginamas su fotono energija, taigi tik dielektrinės medžiagos, kurios turi didelę draustinę juostą yra tinkamos optinių komponentų, skirtų UV sistemoms gamybai. Spinduliuotė, kurios bangos ilgis trumpesnis nei 200 nm pradeda sugerti net oras, todėl lazerinės sistemos šiame elektromagnetinės spinduliuotės diapazone gali veikti tik vakuume. Esant trumpiems bangos ilgiams pasireiškia stipri spinduliuotės sklaida, todėl optinių komponentų apdirbimo kokybė turi būti itin aukšta [5,6]. Mažas burbuliukų ar inkluzų kiekis, medžiagos lūžio rodiklio vienalytiškumas, mažas dvejetainiškumas ir paviršiaus tolygumas yra svarbūs medžiagos parametrai [7]. Prasta paviršiaus apdirbimo kokybė ar priemaišos medžiagoje gali lemti optinių elementų degradaciją, kuri laikui bėgant gali padidinti sklaidą ir sugertį. Lazerinės pažaidos slenkstis dirbant su UV spinduliuote paprastai yra mažesnis lyginant su ilgesniais bangos ilgiais, o medžiagas veikiant femtosekundine UV spinduliuote daugiafotonė sugertis dar labiau paspartina pažaidos procesus [8].

Dėl išskylančių sunkumų, medžiagų, tinkamų ultravioletinei spinduliuotei pralaidžių optinių komponentų gamybai, pasirinkimas yra gana skurdus. Dažniausiai naudojami Ca, Mg, Li fluoridai, lydytas kvarcas ir kitos medžiagos [6]. Mokslinėje literatūroje informacijos apie šių medžiagų ilgaamžiškumą, ypač veikiant femtosekundine spinduliuote, nėra daug. Dėl šios priežasties išsikeltas tikslas atlikti lydyto kvarco, safyro, CaF₂ ir MgF₂ bandinių degradacijos medžiagos tūryje tyrimus, bandinius eksponuojant femtosekundine ultravioletine spinduliuote. Siekiama įvertinti šių medžiagų ilgaamžiškumą ir nustatyti medžiagoje atsirandančius defektus.

2. Teorija

2.1. Tradicinės UV medžiagos

Sugerties (pralaidumo) spektras, dispersija, lūžio rodiklis, šiluminis plėtimasis, cheminis atsparumas, kietumas, elastinės savybės ir kiti parametrai yra svarbūs gaminant optinius elementus. Optinių medžiagų, tinkamų ultravioletinei spinduliuotei, pasirinkimas yra daug skurdesnis lyginant su matomąja ir infraraudonąja spinduliuote. Platesnis spinduliuotės pralaidumo spektras yra būdingas egzotiškoms, kartu ir brangioms medžiagoms. Optinių komponentų kainai ženkliai įtaką daro tiek žaliavos kaina, tiek paviršių apdirbimo kokybė. Visos UV taikymams tinkamos medžiagos yra poliruojamos tradiciniais metodais, tačiau trapesnėms ar minkštesnėms medžiagoms reikalingas subtilesnis apdirbimas, norint gauti tinkamą paviršiaus kokybę [9,10].

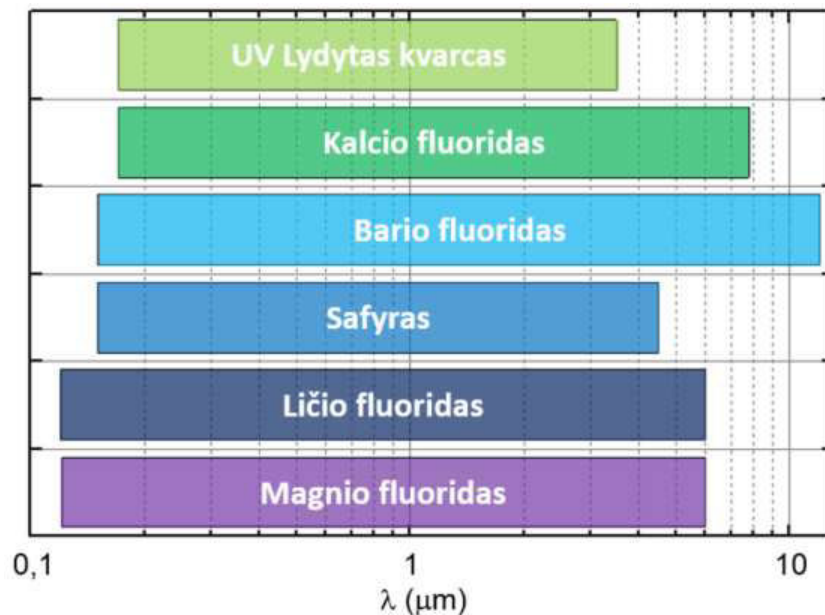
Dažniausiai lazerinėse UV sistemose naudojama lydyto kvarco, safyro, kalcio, magnio ir kt. fluoridų optiniai komponentai [11].

- Lydytas kvarcas (SiO_2) – sintetinis, amorfinis ir nepaprastai grynas silicio dioksidas. Tai nekristalinis, bespalvis kvarco stiklas, kuris pasižymi mažu šiluminio plėtimosi koeficientu ($0,55 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), geromis optinėmis savybėmis (lūžio rodiklis regimojoje srityje $n=1,46$), cheminiu atsparumu ir minimalia fluorescencija. Lydyto kvarco optiniai elementai naudojami plačiame elektromagnetinės spinduliuotės intervale: nuo UV (170 nm) iki IR (3,5 μm). Lydyto kvarco ir kitų UV spinduliuotei pralaidžių medžiagų skaidrumo diapazonai pavaizduoti 1 pav. Įprastai, lydyto kvarco sudėtyje yra OH jonų, dėl kurių pasireiškia stipri sugertis infraraudonojoje spektro dalyje, tačiau naudojant specifinius gamybos metodus galima „bevandenė“ sudėtis. Komerciškai gal būti gaminamas iš labai gryno, gamtoje randamo kvarco, skysto ar garų formos silicio tetrachlorido arba skysto tetraetilo ortosilikato. Dėl nedidelės medžiagos savikainos, optinių, šiluminių savybių ir atsparumo mechaniniams pažeidimams yra populiariausia UV klasės (*UV grade*) medžiaga. Aukštas pažeidimo slenkstis leidžia lydytą kvarcą naudoti didelės galios lazerinėse sistemose. Ši medžiaga naudojama tiek pralaidiems, tiek atspindintiems optiniams elementams [10,11,12,13,14].

- Kalcio fluoridas (CaF_2) – kristalinė, chemiškai stabili medžiaga, pasižyminti pralaidumu diapazone nuo vakuuminės ultravioletinės (170 nm) iki infraraudonosios (7,8 μm) spinduliuotės (žr. 1 pav.). Dėl kubinės kristalinės gardelės, kalcio fluoridai nepasižymi dvejetainiu dvejopalauiškumu. CaF_2 lūžio rodiklis UV srityje nedidelis (prie 266 nm $n = 1,462$), todėl dažnai naudojamas lęšiams ar prizmėms, kitiems elementams su arba be skaidrinančių dangų, gaminti. Aukštos kokybės kristalinė CaF_2 medžiaga gali būti auginama Czochralski, vertikalaus gradientinio šaldymo (*vertical gradient freezing VGF*) ar Bridgman-Stockbarger metodais. Naudojamas

sistemose, kuriose lydytas kvarcas pradeda sugerti, todėl yra antra pagal populiarumą medžiaga [10,11,14,15].

Kalcio fluoridas yra minkšta ir trapi medžiaga, poliruojama lengvai lūžinėja, todėl labai sunku gauti tinkamą paviršiaus šiurkštumą ir plokštiškumą vienu metu. Apdirbimo metu reikalauja kruopštaus valymo, siekiant išvengti abrazyvo pasilikimo paviršiaus netolygumuose, defektuose ar įdaužose. Paviršiuje likusios abrazyvinės medžiagos gali padidinti šviesos sklaidą. Kalcio fluoridas pasižymi higroskopinėmis savybėmis, todėl naudojant įprastinėmis atmosferos sąlygomis, bėgant laikui, optinės savybės gali prastėti. Ši medžiaga taip pat pasižymi prastomis šiluminėmis savybėmis – turi didelį šiluminio plėtimosi koeficientą ($18,85 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), dėl to nepatartina naudoti sistemose, kurios veikia aukštos temperatūros aplinkoje [10,14].



1 pav. Įvairių UV spinduliuotei pralaidžių optinių komponentų gamyboje naudojamų medžiagų pralaidumo diapazonai [16,17].

- Magnio fluoridas (MgF_2) – kristalinė medžiaga, priklausanti tetragoninių kristalų klasei. Pasižymi dvejopu lūžiu: lūžio rodiklis regimojoje srityje o bangai yra 1,38, o e bangai – 1.39. Norint, kad nepasireikštų dvejetainis lūžis MgF_2 pralaidumo elementuose (langeliuose ar lęšiuose), optiniai komponentai yra gaminami taip, kad lazerio pluoštas pro juos sklistų lygiagrečiai optiniai ašiai. Dėl mažo lūžio rodiklio medžiaga naudojama, skaidrinančioms dangoms garinti. Šiluminio plėtimosi koeficientas lygiagrečiai kristalo optinei ašiai $13,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, statmenai kristalo optinei ašiai $8,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Pralaidumu stipriai lenkia lydytą kvarcą – skaidrus iki 121 nm (1 pav.). Kristalai auginami kaip ir kalcio fluorida – Czochralski ir Bridgman-Stockbarger metodais [10,11,14].

- Safyras (Al_2O_3) – kristalinė medžiaga, priklausanti trigoninių kristalų klasei, gamtoje randamas kaip korundas. Naudojant aukštos kokybės žaliavas, galima užauginti bespalvį ir skaidrų kristalą, kietumu nusileidžiantį tik deimantui (kietumas Moso skalėje 9). Auginimo technologijų yra daugybė – jau minėti Czochralski, Bridgman-Stockbarger, Kyropulos, Verneuil technikos ir t.t. Itin grynas safyras pritaikomas labai plačiam optiniam diapazonui: nuo 150 nm iki 4,5 μm (1 pav.). Pasižymi dvejopu lūžiu: regimojoje srityje 1,772 *o* bangai ir 1,764 *e* bangai. Ypatingai tinkamas didelio slėgio ir aukštos temperatūros sistemose. Didelis safyro minusas yra jo kaina. Nors užauginti didelį kristalą nėra sudėtinga, tačiau tinkamai nupoliruoti yra didelis iššūkis, dėl medžiagos kietumo [11,14,15,17,18].

- Ličio fluoridas (LiF) – vienas iš giliausių UV pralaidumą turinčių kristalų. Gardelė – kubinė, o pats kristalas nedvejopalaūžis. Pralaidus 120 nm – 6 μm intervale (1 pav.). Pralaidumą riboja spalvinių centrų atsiradimas. Kristalo savybė sugerti vandenį taip pat gali katastrofiškai sumažinti jo pralaidumą. Jautrus šiluminiam šokui (šiluminio plėtimosi koeficientas $37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ prie 283K), lengvai skylantis. Dėl auginimo ir apdirbimo metu susidarantių defektų sunku pagaminti labai gryną medžiagą [11,17,19].

- Bario fluoridas (BaF_2) – kubinės gardelės struktūros kristalas, natūraliomis sąlygomis gamtoje nerandamas. Žaliavas reikia sintetinti, todėl gamybos kaina labai išauga. Labai jautrus šiluminiam šokui (šiluminio plėtimosi koeficientas $18,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ prie 273K) bei lengvai skyla. Pasižymi didesniu pralaidumu už CaF_2 ir yra skaidrus 150 nm – 12 μm srityje (1 pav). Esant drėgnai aplinkai, kaip ir daugelio fluoridų, pralaidumas mažėja [11,14].

Optiniai elementai, skirti UV spinduliuotei, kartais yra skirstomi į klases (*grades*). Dažniausiai sutinkamos UV, VUV (vakuuminio UV), DUV (gilaus UV), EUV (ekstremalaus UV) ar eksimerų klasės. Nėra griežtai apibrėžta, kada koks terminas naudojamas. Įprastai klasės pavadinimas priklauso nuo to, kaip gamintojai klasifikuoja savo produktus. EUV klasės optiniai komponentai dažniausiai naudojami patiems trumpiausiems bangos ilgiams, o UV klasės elementus renkamosi, kai bangos ilgis artėja link 400 nm. Eksimerų klasės optiniai elementai dažniausiai yra skirti tam tikrų eksimerų lazeriams. Populiariausi yra F_2 (157 nm), ArF (193 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm) ir XeF (353 nm) lazeriai. Klasės tarpusavyje gali skirtis pralaidumo spektrais, medžiagos grynumu (tai itin svarbu ypač trumpų bangos ilgių pralaidumui) ar paviršiaus apdirbimo kokybe [20].

2.2. Optinis skaidrių medžiagų pažeidimas

Medžiagų optinis pažeidimas – lazerinės spinduliuotės sukeltas negrįžtamas medžiagos pakitimas. Skaidrių medžiagų optinio pažeidimo problema stipriai riboja didelės galios lazerinių sistemų kūrimą. Skaidriose medžiagose tiesinė sugertis negalima dėl didelio draustinės energijos juosto tarpo, tačiau medžiagoje esančiose priemaišose ar defektuose gali vykti tiesinė sugertis. Labai grynose medžiagose optiniam pažeidimui įvykti turi atsirasti netiesinė sugertis: elektronams sužadinti iš valentinės į laidumo juostą reikia sugerti keletą fotonų. Fotojonizacija ir griūtinė jonizacija yra du pagrindiniai netiesinio sužadinimo mechanizmai, pasireiškiantys medžiagas eksponuojant skirtingos trukmės impulsais, o esant pakankamai dideliame lazerinės spinduliuotės intensyvumui, gali įvykti optinis medžiagos pažeidimas [21,22].

Priklausomai nuo lazerinės spinduliuotės dažnio ir intensyvumo galimi du skirtingi fotojonizacijos mechanizmai: daugiafotonė jonizacija ir tuneliavimas (2 pav. a). Kuris fotojonizacijos režimas konkrečiomis sąlygomis dominuos, galima nustatyti žinant medžiagos ir spinduliuotės parametrus ir įvertinant Keldišo parametą γ .

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{m c n \varepsilon_0 E_g}{I}}, \quad (1)$$

čia ω – spinduliuotės dažnis, I – intensyvumas, m ir e – redukuoti elektrono masė ir krūvis, c – šviesos greitis, E_g – draustinės energijos tarpas, ε_0 – vakuumo dielektrinė skvarba [22].

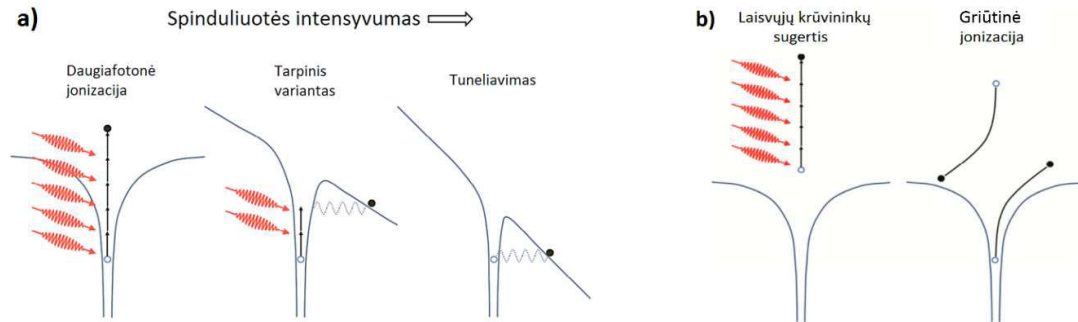
Kai Keldišo parametras $\gamma < 1,5$, dominuoja tunelinis jonizacijos režimas. Esant pakankamai stipriam lazerinės spinduliuotės elektriniam laukui, potencinė duobė, kuri elektroną laiko prie atomo, yra stipriai iškreipiama ir, dėl šios priežasties, atsiranda tikimybė elektronui tuneliuoti. Šis režimas pasireiškia, kai lazerinės spinduliuotės intensyvumas yra didelis, o fotono energija maža. Kai $\gamma > 1,5$ dominuoja daugiafotonė jonizacija. Šiuo atveju elektronas gali būti išlaisvinamas, kai bendra sugertų fotonų energija yra didesnė, nei draustinės juostos plotis. Daugiafotonei jonizacijai vykti yra reikalinga didelė fotono energija ir nedidelis spinduliuotės intensyvumas. Esant tarpiniam jonizacijos režimui, Keldišo parametras yra lygus $\gamma \approx 1,5$ ir abiejų mechanizmų indėliai yra beveik vienodi [21].

Dėl šiluminio sužadinimo, fotojonizacijos arba dėl medžiagoje esančių priemaišų ar defektų atsiradę laisvieji elektronai griūtinės jonizacijos metu yra greitinami elektromagnetine spinduliuote. Kai įgreitinti elektronai turi pakankamai energijos, jie susidūrimo metu gali išlaisvinti surištuosius elektronus, kurie taip pat yra greitinami lazerio spinduliuote (2 pav. b). Smūginis sužadinimas elektronais yra galimas tik tada, jei šie turi energiją lygią arba didesnę už kritinę energiją, kuri priklauso nuo medžiagos draustinės energijos tarpo E_g :

$$\epsilon_c = \frac{3}{2}(E_g + \langle \epsilon_{osc} \rangle), \quad (2)$$

$$\epsilon_{osc} = \frac{e^2 E^2}{4m^* \omega^2}. \quad (3)$$

ϵ_{osc} yra vidutinė elektronų osciliacijos energija lazerinės spinduliuotės lauke. Griūtinės jonizacijos metu ne visa energija yra perduodama surištam elektronui, dalis energijos virsta šiluma. Dėl šio lokalaus kaitimo vyksta optinis pažeidimas [8,21,23].



2 pav. a) Didelio intensyvumo impulso daugiafotonės jonizacijos ir tuneliavimo būdu generuojami laisvieji elektronai. b) Laisvieji elektronai sugėrę spinduliuotę griūtiškai jonizuoja medžiagą [24].

Impulsams, kurių trukmės yra ilgesnės už kelias dešimtis pikosekundžių, energijos pernaša tarp lazerio spinduliuotės sužadintų elektronų ir gardelės vyksta laiko skalėje palyginamoje su impulso trukme. Tai reiškia, kad medžiagos sužadinimo greitis yra mažas lyginant su termalizacijos trukme. Energija medžiagoje transformuojama į šilumą ir pasiskirsto difuzijos būdu. Tokios trukmės impulsams griūtinė jonizacija tampa labai efektyvi, nes leidžia ilgesnį laiką didėti laisvųjų elektronų tankiui. Spinduliuotės intensyvumas yra per mažas fotojonizuoti elektronus, taigi pradiniai laisvieji elektronai atsiranda dėl šiluminio sužadinimo, defektų ar priemaišų medžiagoje. Didelė lengvai jonizuojamų priemaišų koncentracija mažina optinio pažeidimo slenkstį, dėl to medžiaga gali pradėti lydėtis arba skilti. Eksperimentiškai nustatyta, kad energijos kiekis ploto vienetui, reikalingas optiniam pažeidimui pasiekti didėja kaip $\sqrt{\tau_p}$, kur τ_p – impulso trukmė [21,22].

Impulsams, kurių trukmės yra trumpesnės nei kelios pikosekundės, lazerinės spinduliuotės sugertis įvyksta greičiau, nei energija perduodama gardelei, todėl gardelės kaitimas nėra sugerties padarinys. Subpikosekundinio impulso priekinis frontas fotojonizuoja krūvininkus, kurie leidžia vykti griūtiniai jonizacijai per likusią impulso dalį. Lazerio impulsams, kurių trukmė yra 100 fs ar mažiau optinis pažeidimas gali atsirasti dėl tiesioginės fotojonizacijos [22,23].

Didelis laisvųjų krūvininkų tankio sugeneravimas drastiškai keičia medžiagos optines savybes, kurios daro įtaką impulso sklidimui. Sugertis elektronų plazmoje yra pagrindinis energijos pernašos medžiagai mechanizmas, dėl kurio įvyksta pažeidimas esant pakankamai energijai. Medžiaga pradeda

stipriai sugerti pasiekus kritinę elektronų tankio vertę, kuri atsiranda, kai lazerinės spinduliuotės ir plazmos dažniai sutampa $\omega = \omega_p$

$$N_c = \frac{\omega^2 \epsilon_0 m}{e^2}. \quad (4)$$

Kritinis laisvųjų krūvininkų tankis auga mažėjant bangos ilgiui. Optinio pažeidimo slenkstis taip pat priklauso nuo bangos ilgio:

$$F_{th} = \frac{3}{\pi} (\epsilon_b + J_i) \lambda N_c, \quad (5)$$

kur ϵ_b – jonų ryšio energija gardelėje, J_i – jonizacijos potencialas, priklausantis nuo medžiagos, N_c – kritinis elektronų tankis [8].

2.3. Skaidrių terpių modifikavimas

Literatūroje dažnai naudojamas optinio pažeidimo apibrėžimas yra labai platus ir apibūdina lazerine spinduliuote sukuriamas negrįžtamas medžiagos struktūros modifikacijas. Tai ne vien lazerine spinduliuotė sukurtas optinis pažeidimas bandinių paviršiuje, bet ir įvairūs pokyčiai skaidrių terpių tūryje. Įgyvendinus reikiamas sąlygas, šios modifikacijos pasižymi reguliarumu ir atsiranda galimybė jas klasifikuoti. Pastarųjų darinių formavimas medžiagoje vadinamas lazerio indukuota medžiagos modifikacija. Nereguliarių darinių susiformavimas apibūdinamas lazerio indukuotos medžiagos pažeidimo sąvoka [25].

Norint sukelti selektyvią modifikaciją medžiagoje, reikia pasiekti tam tikrą – slenkstinį spinduliuotės intensyvumą (dažniausiai TW/cm² eilės ir didesnius), o tai dažniausiai įgyvendinama pluoštą fokusuojant bandinio tūryje. Minimalus sufokusuoto pluošto spindulys, ribojamas difrakcijos, yra lygus

$$\omega_0 = \frac{0,61\lambda_0}{n NA}, \quad (6)$$

kur λ_0 – spinduliuotės bangos ilgis, n – medžiagos, į kurią fokusuojamas pluoštas, lūžio rodiklis, NA – fokusuojančio lęšio skaitinė apertūra. Pasirinkus tinkamus spinduliuotės parametrus ir fokusuojant pluoštą, slenkstinį intensyvumą galima viršyti tik židinio plokštumoje. Tai leidžia formuoti trimačius darinius medžiagos tūryje [25].

Modifikacijas stebimas daugumoje skaidrių medžiagų galima suskirstyti į keturis tipus: nestabilias modifikacijas, I ir II tipo modifikacijas, mikroertmės (3 pav.). Modifikuoto srities pobūdį lemia ne tik lazerio spinduliuotės parametrai, bet ir pačios medžiagos fizikinės savybės [25].

- Nestabilios modifikacijos – tai dariniai, kurie gali būti ištrinti arba išnykti savaime, nepalikdami medžiagos savybių pakitimų. Dėl netiesinės sugerties atsiradimo spinduliuotę fokusuojant į medžiagos tūrį židinyje generuojasi laisvieji elektronai (plazma). Dėl atsiradusios

plazmos mažėja medžiagos dielektrinė skvarba, su kuria kartu mažėja ir lūžio rodiklis. Laisvieji elektronai rekombinuoja pasibaigus impulso poveikiui, jei intensyvumo vertė yra per maža, kad būtų sukuriamas kritinis tankis. Tokie defektai gyvuoja trumpai (iki kelių milisekundžių), todėl ir lūžio rodiklio pokytis yra trumpalaikis [25].



3 pav. Femtosekundine lazerine spinduliuote indukuotų mikrodarinių tipai [25].

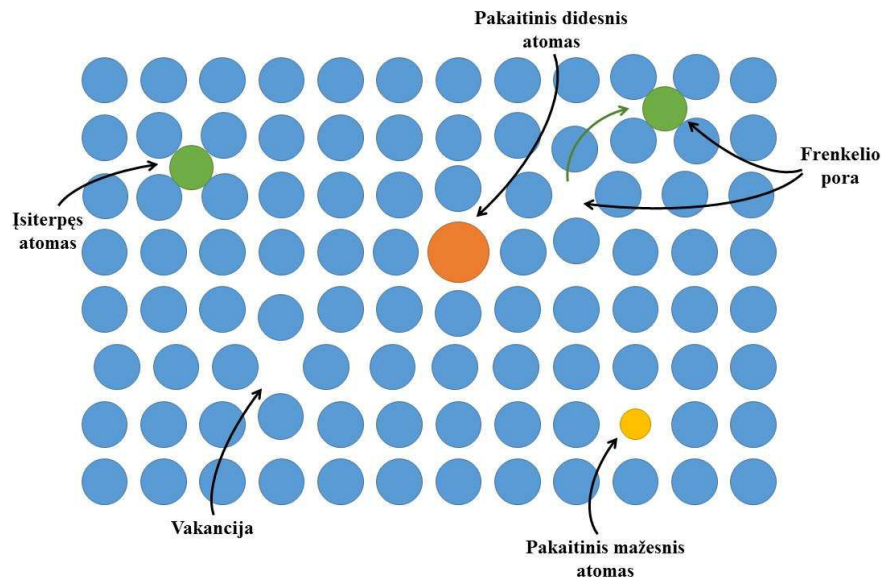
- I tipo modifikacijomis vadinamas vienalytis lūžio rodiklio pokytis. Viršijus slenkstinę intensyvumo vertę suformuojamas stabilus medžiagos savybių pakitimas. Šį pokytį gali lemti daug skirtingų procesų, tačiau dažniausiai išskiriami terminis, deformacinis ir spalvinių centrų modeliai. Terminis modelis lūžio rodiklio pokytį aiškina taip: dėl didelio spinduliuotės intensyvumo židinio vietoje gali būti pasiekama pakankama temperatūra medžiagos perlydymui. Atsiradęs medžiagos tankio pokytis ir lemia lūžio rodiklio pokytį. Deformacinio modelio esmę sudaro femtosekundžių eilės trukmės impulso sugeneruotų laisvųjų elektronų medžiagoje relaksacijos aiškinimas. Relaksuodami šie elektronai perduoda didelį energijos kiekį gardelei ir jos temperatūra pakyla. Taip sukuriama aukštas termoelastinis įtempis, kuriam relaksuojant susidaro stiprios akustinės bangos galinčios sukelti gardelės iškraipymus. Lūžio rodiklio pokytį medžiagoje taip pat gali lemti lazerio spinduliuote sugeneruoti defektai, tokie kaip spalviniai centrai, kurių įtaką aiškina spalvinių centrų modelis. Norint pilnai suprasti I tipo dažniausiai naudojami visi trys modeliai, papildantys vienas kitą [25].

- II tipo modifikacijomis vadinamos sritys su dvejopu lūžio rodikliu. Lazerinės spinduliuotės intensyvumui gerokai viršijus slenkstinę vertę susiformuoja periodiniai dariniai, vadinami nanogardelėmis, galintys dvejopai laužti šviesą [25].

- Mikroertmės – labai didelio intensyvumo spinduliuotės medžiagoje sukeltų mikroprogimų padariniai. Vykstant mikroprogimui, jo epicentre esanti medžiaga yra išstumama į aplinką taip suformuodama tuštumas medžiagos tūryje. Susidariusi aukšta temperatūra tūryje ir greitas medžiagos plitimas gali pakeisti medžiagos cheminę sudėtį [25].

2.4. Taškiniai defektai kristalinėse medžiagose

Taškiniai defektai atlieka labai svarbų vaidmenį nusakant daugumos kristalinių medžiagų fizines ir stipriai įtakoja jų optines savybes. Tai yra pirminiai produktai susidarantys apšvietus kristalines medžiagas didelės energijos spinduliuote. Vėlesnis šių defektų elgesys nusako medžiagoje sukiamų pažeidimų prigimtį ir pirminių savybių atsistatymą nykstant defektams. Net labai grynuose ir spinduliuotės nepaveikuose kristaluose egzistuoja taškiniai defektai: kai kuriose gardelės vietose vietoj atomo gali būti vakansija, atomas gali atsidurti tiesiog ne savo gardelės vietoje ar būti įterptas tarp aplinkinių atomų. Ne savo gardelės vietoje atsiradęs atomas ar jonas gali sugrįžti į pradinę vietą (anihiliuoti), gali keliauti link paviršiaus (kurti dislokacijas) arba likti dabartinėje padėtyje. Likusios tuščios vietos gardelėje ir ne savo vietoje įsiterpusio atomo (ar jono) pora sukuria Frenkelio defektus, dar vadinamus Frenkelio poromis. Visi aptarti defektai pavaizduoti 4 pav. Taip pat galimos sąveikos tarp skirtingų defektų, defektų sąveikos su priemaišiniais atomais bei sąveikos, dėl kurių susidaro defektų poros ar jų klasteriai [26].

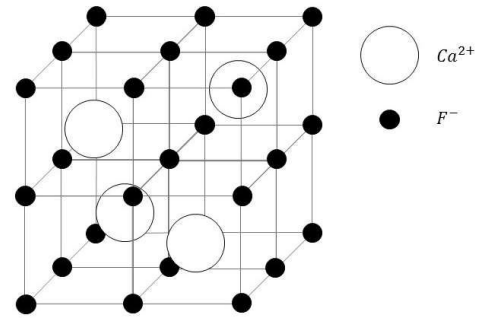


4 pav. Įvairūs taškiniai gardelės defektai [27].

- Kalcio fluoridui būdingi defektai

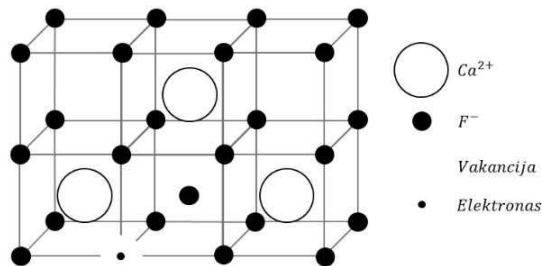
Kalcio fluoridas yra joninis kristalas su fluorito struktūra. Turi kubinę centruotų paviršių kristalinę gardelę, kuri suformuota iš F^- jonų kubų, kur kas antrame kube yra „įkalinti“ Ca^{2+} jonai (5 pav.). Kiekvienas tuščiaviduris kubas yra svarbus ne tik dėl defektų formavimosi ar jų difuzijos, bet ir dėl nepageidaujamų priemaišų. Dėl tokios gardelės struktūros kalcio fluoro kristalai gali būti legiruojami Yb^{3+} , Er^{3+} ar kitais retųjų žemės metalų jonais. Taškiniai defektai, tokių kaip dislokacijos

ar priemaišos, buvimas yra vienas iš veiksnių, kurie trukdo pasiekti reikiamas medžiagos savybes. Defektų koncentracija ir pasiskirstymas kristalo tūryje keičia medžiagos sugertį ir lūžio rodiklio homogeniškumą. Priemaišos medžiagoje taip pat prisideda prie medžiagos pažeidimo atsiradimo CaF_2 apšvietus didelio intensyvumo UV spinduliuote [28,29].



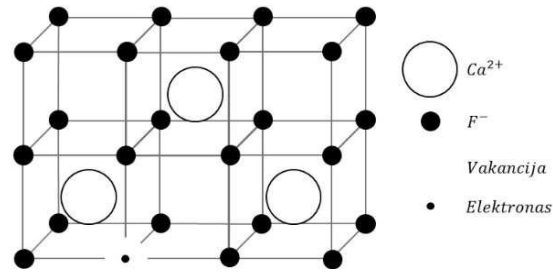
5 pav. CaF_2 kristalinės gardelės struktūra [28].

Vienas iš taškinių gardelės defektų susidarymo mechanizmų kalcio fluoride yra elektrono-skyelės (eksitono) poros sužadinimas jonizuojančia spinduliuote. Dėl stipraus elektrono-fonono ryšio, eksitono atsiradimas deformuoja gardelę, taip suformuodamas savaime pagautuosius eksitonus (SPE). Galimas SPE išsidėstymas CaF_2 gardelėje pavaizduotas 6 pav. Vienas fluoro jonas, atidavęs elektroną, užima vieną iš laisvų gardelės kubų sudarydamas kovalentinį ryšį su gretimu fluoru ir suformuodamas H-centrą. Likęs laisvas elektronas užima tuščią gardelės vietą ir formuoja F-centrą. Savaime pagautųjų eksitonų elektroninė būseną yra metastabili ir kambario temperatūroje gyvuoja $1,7\mu\text{s}$ [28]. Rekombinuodami į pagrindinę būseną, savaime surištieji eksitonai liuminescuoja, o likusios gardelės deformacijos yra pašalinamos nespinduliniu būdu. Termiškai paveikus SPE gali būti išskaidyti į F- ir H-centrus, kurie pavieniai yra stabilūs defektai ir nerekombinduoja taip lengvai kaip SPE [28].



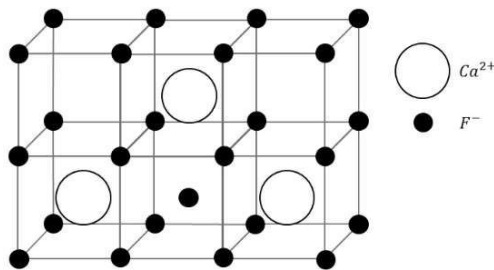
6 pav. Eksitonas CaF_2 kristalinėje gardelėje [28].

F-centras yra fluoro jono vakansija, kurią užima vienas elektronas, tai vaizduojama 7 pav. Du greta esantys F-centrai suformuoja M-centrą, trys – R-centrą. F-centrai yra neutralaus krūvio defektai, kurie gali suformuoti klasterius [28].



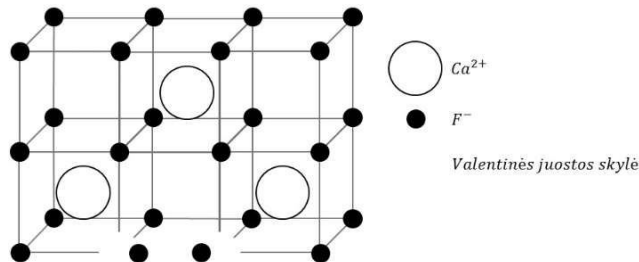
7 pav. F-centras CaF_2 kristalinėje gardelėje [28].

H-centrai kalcio fluoride yra fluoro atomas užimantis tuščią gardelės kubą ir sudarantis kovalentinį ryšį su vienu iš to kubo fluoro jonų. Tai vaizduojama 8 pav. H-centrai yra neutralaus krūvio defektai [28].



8 pav. H-centras CaF_2 kristalinėje gardelėje [28].

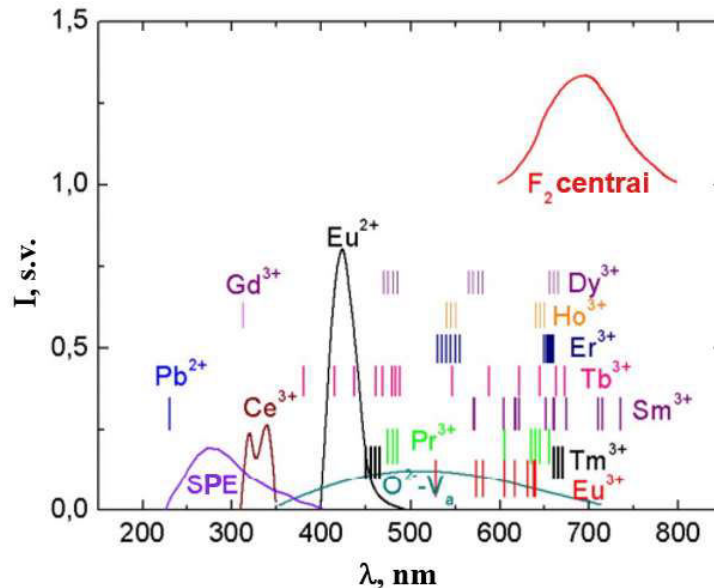
V_K -centrą (vakansijos tipo defektą) sudaro F_2^- molekulinis jonas, kuris pavaizduotas 9 pav. Tai yra teigiamą krūvį turintys defektai. I-centras (įsiterpusio atomo tipo defektas) susidaro neigiamam fluoro jonui užėmus tuščią gardelės kubą. Toks defektas taip pat gali būti sukurtas jonizuojant H-centrą. Jis nesudaro kovalentinių ryšių su gretimais jonais. Kadangi tai yra neigiamą krūvį turintis defektai, jie neformuoja I-centrų klasterių. I-centrai gali rekombinuoti su V_K -centrais, suformuodami H-centrus. Dar vienas taškinis defektas – anijono vakansija. Tai yra teigiamą krūvį turintis defektas, kuris gaunamas termiškai sužadinus I-centrą arba CaF_2 legiruojuojant monovalentiniais šarminių metalų jonais [28].



9 pav. V_K -centras CaF_2 kristalinėje gardelėje [28].

Vienas iš taškinių defektų indentifikavimo būdų yra medžiagos sugerties (ar pralaidumo) arba fluorescencijos spektro matavimas. Tokiu būdu gali būti nustatyti ne tik defektai, bet ir medžiagoje

esantys priemaišiniai jonai. Kalcio fluoride galimų defektų ir priemaišų fotoluminescencijos spektrai pavaizduoti 10 pav. [29].



10 pav. CaF₂ legiruoto retųjų žemės metalų ir/ar deguonies jonais bei taškinių defektų fotoluminescencijos spektrai [29].

Savaime pagautieji eksitonai yra pirminiai gardelės defektai sukelti CaF₂ apšvietus rentgeno ar vakuumine UV spinduliuote. Šiems rekombinavus atsiranda liuminescencijos juosta, kurios centras yra ties 4,4 eV (282 nm). Plati liuminescencijos juosta rodo stiprią elektrono-skyklės ir fonono sąveiką suskylant savaime pagautiems eksitonams. Kadangi CaF₂ draustinės juostos tarpas yra didelis (11,8 eV), sukurti šiuos eksitonus sudėtinga, tačiau įmanoma jei medžiagoje yra priemaišų. F-centrai kristale dažniausiai sukuriama didelės energijos γ ar rentgeno spinduliuote. F-centrams būdinga sugerties juosta stebima ties 3,3 eV (356 nm), tačiau kambario temperatūroje liuminescencija nepasireiškia. Aktyvacijos energija F-centrams yra 1,69 eV. Tai leidžia daryti prielaidą, kad F-centrai kambario temperatūroje yra nejudrūs gardelėje. M-centrai lengvai skyla kambario temperatūroje dėl palyginti mažos disociacijos energijos (0,31 eV). Įterpus Na⁺ priemaišų šie centrai tampa stabilūs iki ~350 K. M-centrai turi sugerties juostą ties 365 nm ir 520 nm, taip pat emisijos juostą ties 600 nm. M-centrai vaidina didelį vaidmenį medžiagos pažeidimo lazerine spinduliuote procese. Deguonies jonai su kaimynine fluorido vakansija, įterpti kristalo auginimo procese, suformuoja deguonies defektus (O²⁻-V_a), kurie pasireiškia beveik visuose CaF₂ kristaluose, nepriklausomai nuo gryninimo pastangų. Jie pasireiškia labai plačia liuminescencijos juosta, kurios centras yra ties 460 nm. Deguonies defektai prie 320 K – 420 K temperatūros suformuoja darinius, kurie tampa mobiliais ir jungiasi į įvairių dydžių ir konfigūracijų klasterius. Šiems susiformavus, liuminescencija dingsta, o prie 850 K-900 K temperatūros dariniai suyra [29,30].

Dažniausiai pasitaikantys išoriniai CaF_2 defektai yra divalenčių ar trivalenčių retųjų žemės metalų jonų priemaišos. Apšvietus kristalą rentgeno spinduliuote priemaišų emisija pasireiškia plonomis linijomis, kai tuo tarpu vidiniai fluorido gardelės defektai turi sudėtingą liuminescencijos spektrą [29].

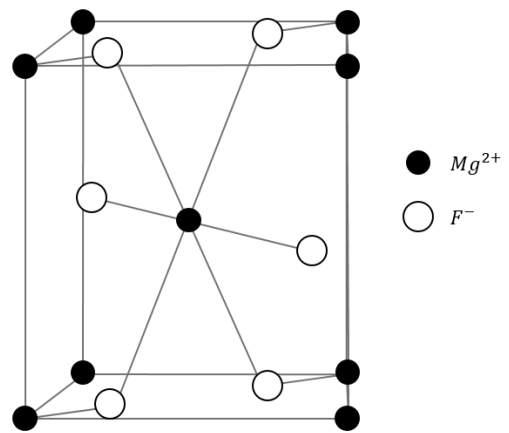
Nuo lazerinės spinduliuotės impulso trukmės priklauso kaip medžiaga sąveikauja su spinduliuote. Nanosekundžių eilės trukmės impulsai sąveikauja su gardelėje esančiais defektais. Sąlyginai ilgas didelės energijos spinduliuotės impulsas gali sukurti defektus gardelėje ir juos sužadinti. Tokio proceso metu vyksta vienfotonė nevienalaikė sugertis, kuri sukuria akumuliacinį efektą. Nanosekundžių eilės trukmės impulsai nesužadina švaraus (be priemaišų) CaF_2 , tačiau sąveikauja su priemaišomis, todėl medžiagos grynumas labai svarbus. Tuo tarpu, naudojant fs eilės trukmės impulsus medžiagos-spinduliuotės sąveika yra visai kitokia. Femtosekundiniai impulsai sąveikauja su gryna CaF_2 medžiaga. Nebelieka akumuliacinio efekto dėl vienfotonės sugerties, ją pakeičia daugiafotonė sugertis. Jei naudojami fs eilės trukmės impulsai ir spinduliuotės intensyvumas pasiekiamas didelis, medžiagos grynumas nebėra toks svarbus, nes spinduliuotė tiesiogiai sąveikauja su medžiaga [31].

- Magnio fluoridui būdingi defektai

Magnio fluoridas turi tetragoninę kristalinę struktūrą (dar vadinama rutilo struktūra) (11 pav.) ir skiriasi nuo kitų šarminių žemės metalų fluoridų (kurie pasižymi fluorito kristaline gardele), todėl nagrinėjant šios grupės kristalų defektus MgF_2 nėra įtraukiamas. Fundamentiniai skirtumai tarp fluorito ir rutilo struktūros yra ne tik gardelės išsidėstymas, bet ir defektų pernašos mechanizmai [32,33].

Optiškai sužadintų elektronų nespindulinis gesimas ir virtimas taškiniais defektais yra pagrindinis

spinduliuotės inicijuoto medžiagos pažeidimo mechanizmas kietuose halogeniduose. Elektroninis sužadinimas relaksuoja į pirminę, trumpai gyvuojančią defektų porą (eksitoną, kurių branduolį sudaro du halogenų atomai). Labai nedidelė dalis šių pirminių defektų porų gali išsiskirti erdvėje ir išlikti virstant ilgai gyvuojančiais defektais (F-centrais). MgF_2 kristaluose trumpai gyvuojantys defektai gali būti sukuriami nanosekundžių trukmės elektronų pluošto impulsu, kurio energija yra lygi $2 E_g$ (E_g – draustinės juostos tarpas). Eksitonų sugerties spektras turi nesimetrinės juostos formą,



11 pav. MgF_2 kristalinės gardelės struktūra [34].

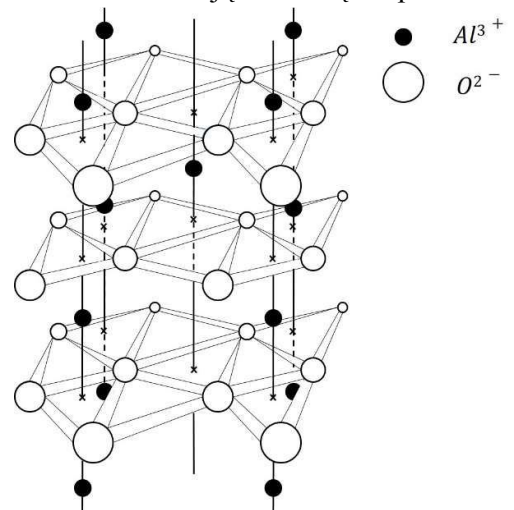
esančią tarp 3,8–5,5 eV (225,4–326,3 nm). Spinduliuotės indukuotos eksitonų generacijos efektyvumas MgF_2 kristaluose priklauso nuo kristalo temperatūros. Tarp 20–120 K eksitonų generacijos efektyvumas yra pastovus, tačiau kai $T > 120$ K generacija mažėja. Nors temperatūrose virš 120 K eksitonų generacija mažėja, tačiau didėja F-centrų generavimo efektyvumas. Energija, reikalinga sukurti pavienį F-centrą, temperatūrų intervale tarp 20 ir 160 K nuo temperatūros nepriklauso ir yra apie $80 E_g$. Temperatūrą didinant ši energija mažėja ir yra lygi $8 E_g$ prie 300 K ir $2 E_g$ prie 500 K. F-centrai gali jungtis ir sudaryti F_2 (arba M-centrus), kurių išardymo elektroniniu impulsu efektyvumo priklausomybė nuo temperatūros yra analogiška Frenkelio porų (F- ir H-centrų poros) sukūrimo efektyvumo priklausomybei nuo temperatūros. Didėjant temperatūrai, spinduliuotės sukurtamų pirminių defektų tipas keičiasi. Kai $T \leq 200$ K dominuojantis procesas yra dvihalogeniai eksitonai, kuriems reikalinga $2 E_g$ energija prie 20 K. Prie $T \geq 250$ K taškinių defektų generacija pasireiškia F- ir H-centrų poromis (Frenkelio poromis). Santykis tarp šių dviejų generacijos procesų priklauso nuo kristalo temperatūros, bet bendras sugeneruotų defektų kiekis nekinta 20–500 K intervale [35].

F-centrai turi sugerties liniją ties 260 nm ir liuminescuoja ties 430 nm, M-centrai, priklausomai nuo orientacijos kristale gali sugerti ties 370 nm ir liuminescuoti ties 420 nm arba sugerti ties 400 nm ir liuminescuoti ties 600 nm [36].

- Safyru būdingi defektai

Safyro (Al_2O_3) kristalinė gardelė yra sudaryta iš Al^{3+} ir O^{2-} jonų ir pasižymi trigonine simetrija (12 pav.). O^{2-} jonai (vaizduojami baltais dideliais apskritimais) kristalinėje gardelėje suformuoja artimiausiai išdėstytą heksagoninę struktūrą. Al^{3+} jonai (vaizduojami juodais apskritimais) yra kristaliniame lauke, kuris neturi simetrijos centro, ir užima dvi iš trijų tuštumų tarp artimai išsidėsčiusių O^{2-} jonų. Katijonai gardelėje užima tuštumas tarp artimai išsidėsčiusių anijonų, tačiau dėl skirtingų O^{2-} ir Al^{3+} jonų spindulių (1,40 ir 0,57 Å atitinkamai) atsiranda gardelės iškraipymai. Elektrinį gardelės neutralumą užtikrina dvi Al^{3+} ir trys O^{2-} vakansijos [37].

Dažniausiai safyre pasitaikantys defektai yra pavieniai vakansijų centrai (F ir F^+) ir dimerai (F_2 , F_2^+ , F_2^{2+}). Jie sugeneruojami medžiagą veikiant didelės energijos jonų, protonų ar neutronų spinduliuote [37, 38]. Defektų atsiradimą indukuoja atsiradusi sugertis. Pati



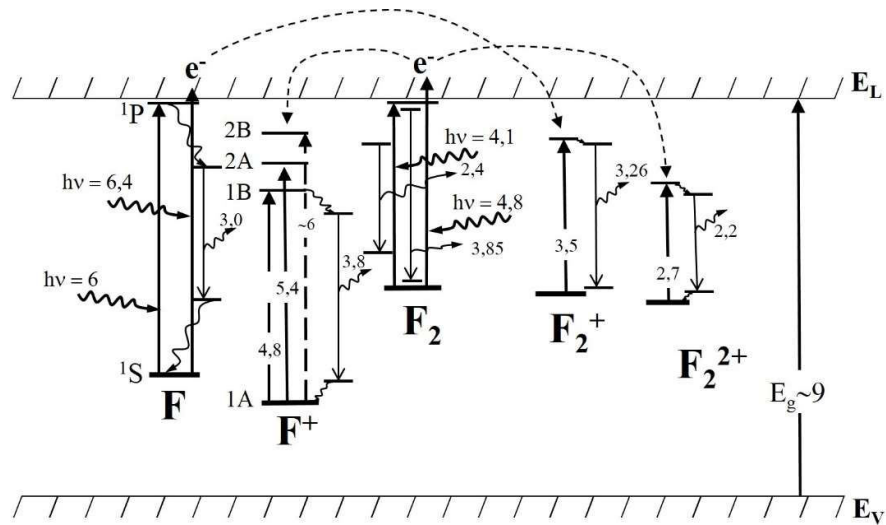
12 pav. Al_2O_3 kristalinė struktūra [1].

ryškiausia sugerties linija matoma ties 6 eV (205 nm), o su ja siejama fotoluminescencijos juosta ties 3 eV (415 nm) priskiriama F-centrui – dviems elektronams esantiems anijono (deguonies) vakansijoje. Toliau spinduliuote veikiant medžiagą, kurioje jau buvo sugeneruoti F-centrai, sugertis ties 6 eV pradeda blykšti, bet atsiranda pastebima sugerties linija ties 4,8 eV (260 nm) ir 5,4 eV (230 nm). Šios sugerties linijos yra priskiriamos F^+ -centrams – pavienis elektronas užimantis anijono vakansiją. Tai krūvį turintys defektai, +1 lyginant su normalia gardele. Sužadinimas į šiuos energinius lygmenis siejamas su liuminescencija ties 3,8 eV (325 nm) [39]. Ši, F^+ -centrams būdinga, liuminescencijos juosta slenkasi į mažesnių energijų pusę temperatūrai kylant. Temperatūrai viršijus 400 K, liuminescencija pradeda stipriai mažėti [40]. Atvirkštinė $F^+ \rightarrow F$ fotoreakcija taip pat galima: žadinant su $\geq 4,1$ eV spinduliuote 4,8 eV ir 5,4 eV sugerties linijos silpsta, bet stiprėja 6 eV linija. $F \rightarrow F^+$ ir $F^+ \rightarrow F$ reakcijoms reikalingi elektronai gali būti gaunami trimis skirtingais mechanizmais. Jei medžiaga yra gryna ir nestipriai pažeista (pvz.: žadinama elektronų pluoštu), elektronai paimami iš valentinės juostos. Jei medžiaga yra stipriai pažeista (pvz.: greitų neutronų ar jonų bombardavimu) ir joje susidarę aukštesnės eilės defektai, šie tampa elektronų donorais. Medžiagoje, kuriose yra didelis kiekis priemaišų, šios ir tampa elektronų donorais [40].

Safyro kristalus veikiant didesnės energijos spinduliuote (pvz. greitais neutronais), jame sugeneruojamos anizotropinės sugerties juostos regimajame ir IR diapazone. Kai elektrinis laukas yra lygiagretus kristalo optinei ašiai stebimos gana ryškios sugerties linijos ties 4,1 eV (303 nm), 3,5 eV (357 nm), 2,75 eV (450 nm), kai statmenas – stebima silpnesnė sugertis ties 4,3 eV (286 nm), 3,8 eV (323 nm) ir 3,2 eV (390 nm) [39]. Visos šios linijos priskiriamos F_2 defektų junginiams, kurie gali turėti skirtingas krūvio vertes. F_2 -centrai – nuo dviejų iki keturių elektronų, užimančių arčiausiai esančią kaimyninę anijono vakansijų porą. Tokių defektų atitikmuo šarminiuose žemės metalų halogeniduose yra M-centrai [39]. Žadinant bandinį, kuriame jau yra sugeneruoti F_2 -centrai, galima elektrono fotojonizacija, taip indukuojant F^+ ar F_2^{2+} defektus (13 pav.). Kaip jau minėta anksčiau, toliau žadinant bandinį, F^+ -centrai gali tapti F, o F_2^{2+} gali tapti F_2^+ -centrais. Atvirkštinės fotoreakcijos taip pat galimos. Žadinant medžiagą į F-centrams būdingą juostą, jų sugertis nyksta, bet ryškėja sugerties linija būdinga F^+ , kaip ir ryškėja F_2 -centrams būdinga juosta, kai nyksta F_2^+ [39].

Spinduliuotės paveiktuose safyruose sugeneruojami defektai stipriai įtakoja jo funkcines savybes. Norint jas atstatyti, medžiagą reikia kaitinti. Šio proceso metu defektai praranda stabilumą ir rekombinuoja [41]. Safyruose sugeneruojamų F-centrų sugertis, medžiagą veikiant aukšta temperatūra mažėja, tačiau priklauso nuo defektų sugeneravimo būdo. Neutronais sugeneruotų F ir F^+ -centrų sugertis mažėja kaitinant nuo 473 iki 973 K, ir visiškai išnyksta prie 1023 K. Safyrą apšaudžius ^{238}U jonais, daugiau nei pusė F-centrų išnyksta pakaitinus iki 750 K, o prie 1400 K defektai išnyksta visiškai [41].

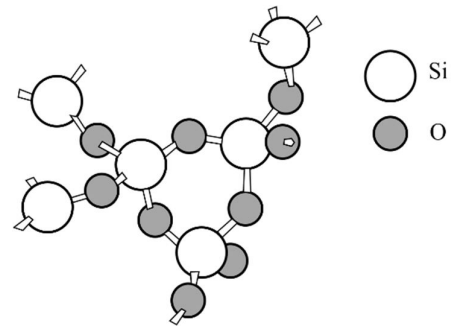
F-centrų, sugeneruojamų safyro kristaluose, koncentracija yra gana maža lyginant su galimais priemaišiniais defektais. Komerciškai auginamuose safyruose dažniausiai randamos Si, Cr, Ti, Fe, Co, Ca, Mg ir kt. katijonų priemaišos ir Cl, S ir kt. anijonų priemaišos [40]. Didelė priemaišinių jonų koncentracija iškraipo kristalinę [42].



13 pav. Galimų defektų safyre energinių lygmenų diagrama [39].

- Lydytam kvarcui būdingi defektai

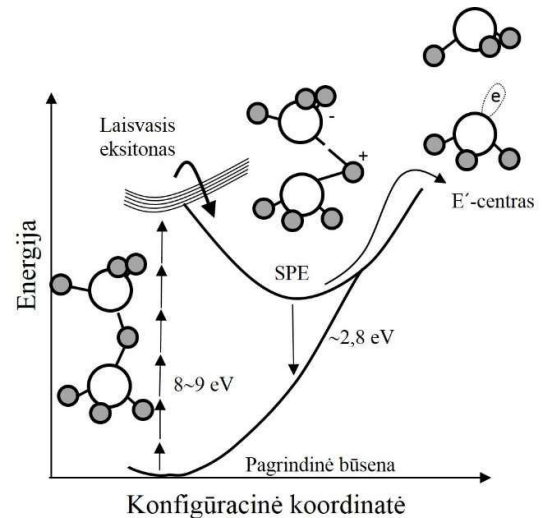
Lydytas kvarcas yra amorfinės būsenos, todėl išsiskiria iš prieš taip aptartų kristalinių medžiagų. Literatūroje kartais ši medžiaga dar vadinama kvarciniu stiklu [43]. 14 pav. vaizduojama lydyto kvarco struktūra – tinklas, sudarytas iš standžių, neiškraipytų SiO₄ tetraedrų, kurie jungiasi tarpusavyje dalindamiesi vienu deguonies atomu. Pagrindiniai taškiniai defektai lydytame kvarce yra įsiterpusios O₂ molekulės, E'-centrai, nesurištieji deguonies



14 pav. Lydyto kvarco struktūra [44].

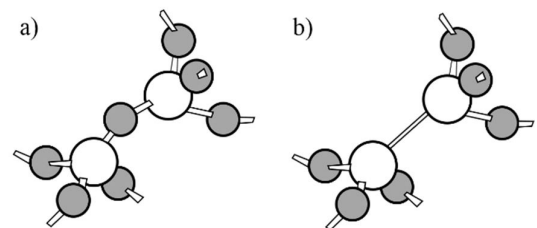
– skylės centrai, peroksi radikalai ir deguonies vakansijos. E'-centrai yra labiausiai ištirti dėl turimo elektrono sukinio, kuris yra lengvai aptinkamas. Defektai lydytame kvarce ir jų optinės savybės yra generuojami ir tyrinėjami naudojant UV, rentgeno, gama, elektronų, neutronų ir didelio intensyvumo (~dešimtys TW/cm²) infraraudonąją spinduliuotę, taip nutraukiant kovalentinius ryšius tarp silicio ir deguonies atomų [45,46].

Dėl daugiafotonės sugerties medžiagoje sugeneruojami laisvieji eksitonai, kurie yra sudaryti iš valentinėje juostoje esančios skylės ir laidumo juostoje esančio elektrono. Dėl stiprios elektrono-fonono sąveikos ir gardelės iškraipymų laisvieji eksitonai yra lokalizuojami ir suformuoja savaime pagautuosius eksitonus. Liuminiscencija ties 2,8 eV (~440 nm) žymi SPE buvimą lydytame kvarce [47]. Dėl to nutrūksta vienas Si-O ryšys, taip sukuriamas E'-centras (15 pav.) ir įsiterpęs O atomas. Du deguonies atomai gali jungtis į O₂ molekules [46-48]. E'-centras, tai nesuporuotas silicio atomo elektronas (deguonies vakansija), kai silicio atomas sudaro ryšius su trimis deguonies atomais. Šis defektas turi teigiamą krūvį. E'-centrus, susidariusius medžiagos tūryje, identifikuoja sugertis ties 5,75 eV (~214 nm) [44-46,48,49].



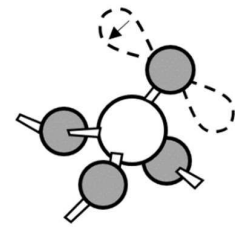
15 pav. Savaime pagautųjų eksitonų ir E'-centrų susidarymo lydytame kvarce schema [47].

Eksponuojant spinduliuote lydytą kvarčą, kuriame jau susiformavę E'-centrai, gali atsirasti deguonies vakansijos (angl. *oxygen deficiency center – ODC(I)*) (16 pav.) pagaunant elektroną, krūvis tampa neutralus. Šiuos centrus nusako atsiradusi sugerties linija ties 7,6 eV [44-46,48]. Kaitinant medžiagą šie defektai gali rekombinuoti su įsiterpusiais deguonies atomais [46]. Apšviečiant lydytą kvarčą, jame visada susidaro ir dar vienos rūšies deguonies vakansijos – divalentis silicis (*ODC (II)*). Nors šių centrų sugerties linija ties 5,0 eV yra daug silpnesnė lyginant su *ODC(I)* 7,6 eV linija, tačiau *ODC (II)* 4,4 ir 2,7 eV juostos dominuoja fotoluminescencijos spektre [44]. E' ir deguonies vakansijų centrai lydytame kvarce indukuoja lūžio rodiklio pokytį, dėl kurio padidėja sugertis ir atspindys spinduliuotės paveiktose medžiagos vietose [47].



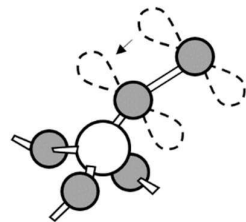
16 pav. a) nepažeista lydyto kvarco struktūra, b) deguonies vakansija [44].

Lazerine spinduliuote žadinamas lydytas kvarcas pasižymi fluorescencija ir ties $\sim 1,85\text{-}1,9$ eV (650 nm). Ši liuminescencija siejama su nesurištaisiais deguonies – skylės centrais (angl. *oxygen dangling oxygen bond, Non-Bridging Oxygen Hole Centers – NBOHC*), kurie vaizduojami 17 pav. [43-45,49]. Jie taip pat pasižymi sugerties juostomis ties 2,0 eV, 4,76 eV ir 6,8 eV [44,49]. Nesurištieji deguonies – skylės centrai atsiranda nutraukus ryšius tarp deguonies ir silicio atomų. Dažniau pasitaikantis efektyvesnis procesas – ryšių nutraukimas tarp deguonies ir įsiterpusių vandenilio atomų [44]. Tai yra vieni pagrindinių defektų lydytame kvarce, kurie yra atsakingi už medžiagos sugertį UV srityje [44]. Jie yra siejami su plastinėmis deformacijomis ir įtrūkimais medžiagoje [48].



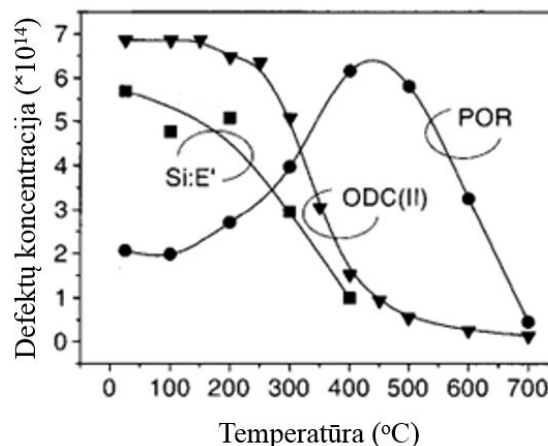
17 pav. Nesurištieji deguonies – skylės centras [44].

Kai kurie nesurištieji deguonies – skylės centrai reaguodami su mobiliu deguonies atomu virsta peroksi radikalais (angl. *Peroxy radicals - POR*) (18 pav.) [45]. Pridedant ar atimant deguonies atomą galimas virsmas tarp nesurištųjų deguonies – skylės ir peroksi radikalų defektų, todėl šių centrų sugerties juostos yra labai artimos ir sunkiai išskiriamos.



18 pav. Peroksi radikalų centras lydytame kvarce [44].

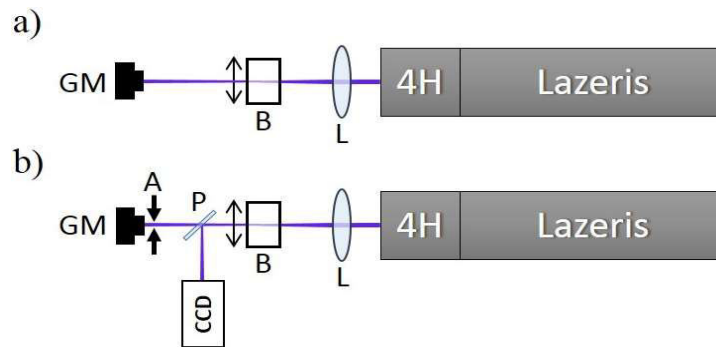
Kaitinant medžiagą sugeneruoti defektai rekombinuoja, tai vaizduojama 19 pav. E'-centrų koncentracija, kartu ir sugerties smailė ties 5,8 eV mažėja temperatūrai augant. Peroksi radikalų koncentracija iš pradžių didėja ir ties 450 °C pasiekia aukščiausią vertę. Temperatūrai tolia kylant šių defektų koncentracija staigiai mažėja. Visi šie procesai gali būti paaiškinami taip: eksponuojant medžiagą didelio intensyvumo spinduliuote susiformuoja divalentis silicis, E'-centrai ir įsiterpę deguonies atomai, kurie reaguodami tarpusavyje suformuoja peroksi radikalų centrus. Peroksi radikalų koncentracija pasiekia maksimalią vertę, kai divalenčio silicio ir E'-centrų koncentracija beveik išnyksta – deguonies perteklius reaguoja su ODC (II), atstatoma lydyto kvarco gardelė be defektų [46].



19 pav. Defektų koncentracijos priklausomybė nuo temperatūros [46].

3. UV spinduliuotės sukeltos degradacijos tyrimo metodinė dalis

Principinė eksperimento schema vaizduojama 20 pav. Tyrimams naudojamas femtosekundinis Yb:KGW lazeris (Carbide, Light Conversion), kartu su ketvirtos harmonikos moduli, kurio išvadinės spinduliuotės centrinis bangos ilgis – 258 nm. Spinduliuotė lęšiu L fokusuojama į bandinio B tūrį, o pro bandinį praėjusi spinduliuotė registruojama galios matuokliu GM. Bandinys tvirtinamas prie dviejų kryptų poslinkio stalelio. Bandinių pralaidumo priklausomybės nuo krentančios spinduliuotės intensyvumo matavimams buvo naudojama 20 pav. a) dalyje pavaizduota schema. Ją papildžius pleištu P ir apertūra A (žr. 20 pav. b)), pastatytais už bandinio, buvo registruojamas pralaidumo vertės kitimas laike, kartu stebint pluošto intensyvumo skirstinį už bandinio. Intensyvumo skirstinys stebėtas CCD kamera (Coherent, LaserCam-HR-UV).

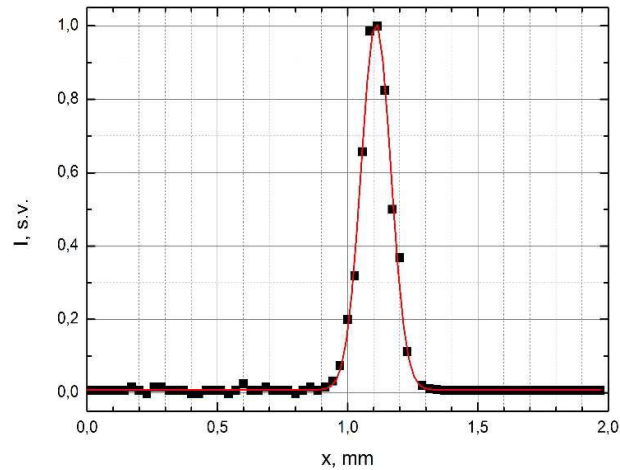


20 pav. Eksperimento principinė schema, skirta: a) bandinio pralaidumo nuo spinduliuotės intensyvumo matavimams, b) bandinio pralaidumo vertės kitimui laike registruoti, kartu stebint pluošto intensyvumo skirstinį už bandinio.

Naudojamo lazerio ketvirtos harmonikos galia galėjo būti keičiama 0,13 mW – 1,7 W intervale, atenuatoriumi (valdant įtampą, pridėdamą prie Pokelso narvelio) keičiant lazerio fundamentinės išvadinės spinduliuotės galią. Impulsų pasikartojimo dažnis 200 kHz, o trukmė - 600 fs. Spinduliuotė į bandinį fokusuojama MgF₂ lęšiu, kurio židinio nuotolis $f = 1000$ mm. Fokusuojamo į bandinį pluošto skersmuo $1/e^2$ aukštyje buvo išmatuotas peilio metodu (21 pav.). Gautas pluošto diametras sąsmaukoje 0,23 mm.

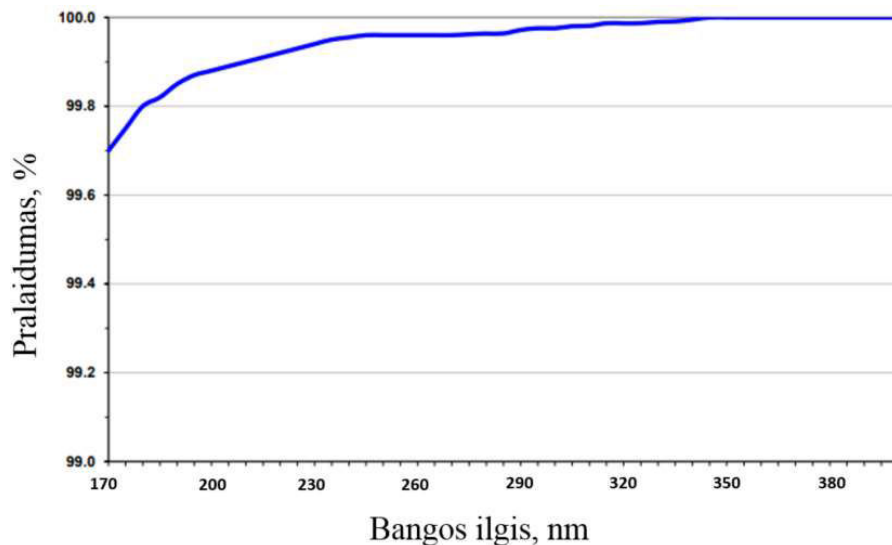
Eksperimento metu matavimai buvo atlikti su 5 skirtingais neskaidrintais bandiniais. Pirmasis - UV klasės lydyto kvarco (Corning 8655) langelis, kurio diametras 20 mm, storis 11 mm. Šio bandinio pralaidumo (įskaitant tik medžiagos sugertį) priklausomybė nuo bangos ilgio vaizduojama 22 pav. Taip pat tirti CaF₂ langelis pagamintas iš UV klasės medžiagos, kurio diametras 20 mm, storis 8 mm, MgF₂ UV klasės langelis, kurio diametras 50 mm, storis 10 mm ir du safyro langeliai, kurių diametras 20 mm, storis 11 mm. Pirmasis – UV klasės safyras (eksperimentų rezultatų analizėje žymimas kaip safyras Nr. 1), augintas šilumos perdavimo metodu (*heat exchanger method*), antrasis – Kyropolos metodu augintas bandinys (safyras Nr. 2). Safyro bandinių pralaidumo priklausomybė nuo bangos

ilgio vaizduojama 23 pav. Visos šios medžiagos buvo pasirinktos dėl jų populiarumo UV taikymuose. Bandinių storis, krintančios spinduliuotės galia ir fokusuojančio lęšio židinio nuotolis pasirinkti taip, kad fokusuojant ultravioletinę spinduliuotę nebūtų sukuriamas optinis pažeidimas bandinių paviršiuje, bet indukuojami įvairaus tipo pakitimai tiriamų medžiagų tūryje.

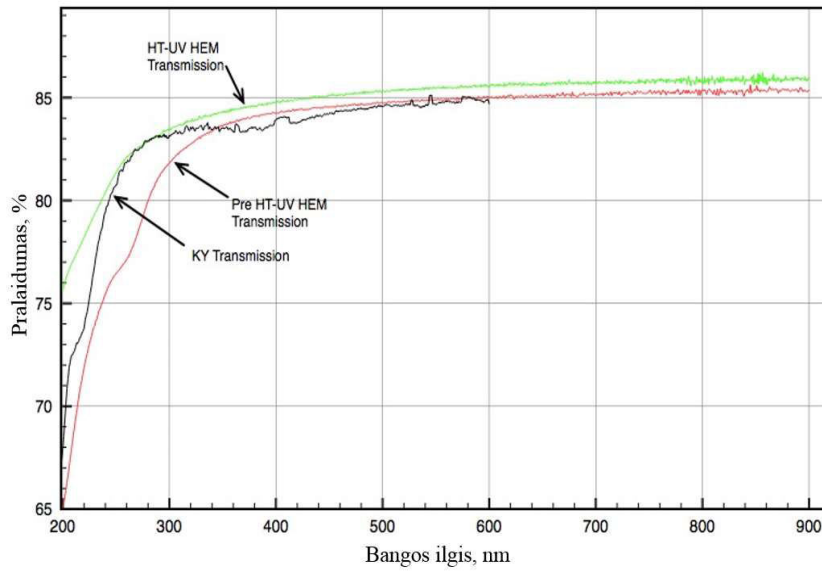


21 pav. Peilio metodu išmatuotas pluošto profilis židinio plokštumoje.

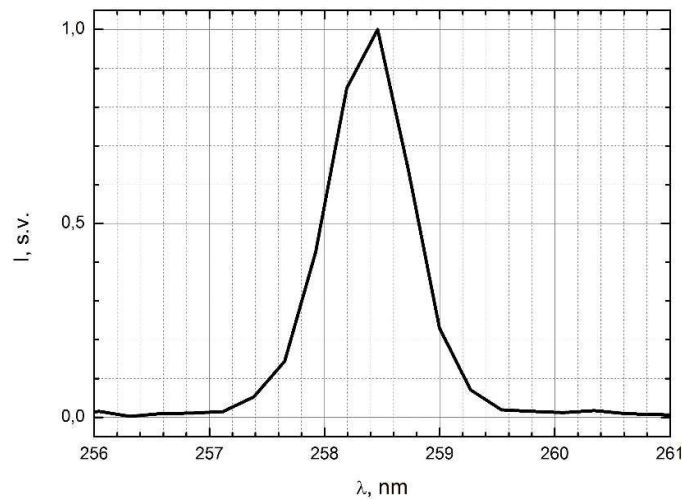
Žadinamuose bandiniuose indukuotos fluorescencijos spektrai buvo registruojami naudojant 300 – 1100 nm diapazone jautrų spektrometrą (RGB Photonics, Qmini). Lazerinė spinduliuotės spektras prieš (24 pav.) ir už bandinių matuotas kitu, 200 – 1100 nm intervalą apimančiu, spektrometru (Ocean Optics, HR4000CG-UV-NIR). Atliekant eksperimentus, buvo išmatuoti žadinimo spinduliuotės spektrai už bandinio, keičiant spinduliuotės intensyvumą – spektro išplitimo nepastebėta.



22 pav. Corning 8655 bandinio pralaidumo (atsižvelgiant tik į medžiagos sugertį) priklausomybė nuo bangos ilgio [54].



23 pav. Safyro bandinių pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio (pateikta tiekėjo). Iš HT-UV HEM medžiagos pagamintas bandinys darbe žymimas kaip safyras Nr. 1, o iš KY medžiagos – safyras Nr. 2.



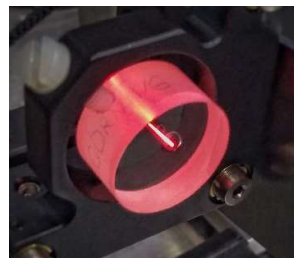
24 pav. Ketvirtos harmonikos modulio spinduliuotės spektras. Centrinis bangos ilgis 258,4 nm.

4. Rezultatai ir aptarimas

4.1. Fluorescencijos spektrų ir femtosekundine UV spinduliuote indukuojamų defektų analizė

Darbo metu atliktų tyrimų aptarimą pradėkime nuo fluorescencijos spektrų ir indukuotų defektų analizės paremtos moksline literatūra. Tai padės lengviau suprasti įžvalgas atsiradusias kitų eksperimentų aptarimo metu.

Tiriamus bandinius eksponuojant femtosekundine ultravioletine spinduliuote buvo pastebėta stipri, raudonos spalvos, lydyto kvarco bandinio liuminescencija (25 pav.). Jautriu spektrometru išmatuoti ne tik UVFS, bet ir likusių bandinių fluorescencijos spektrai, jie vaizduojami 26 pav. Iš pateikto grafiko matyti, kad lydyto kvarco fluorescencijos smailės centrinis bangos ilgis yra 650 nm. Fluorescencija ties šiuo bangos ilgiu pasižymi nesurištieji deguonies – skylės centrai, kurie yra vieni iš

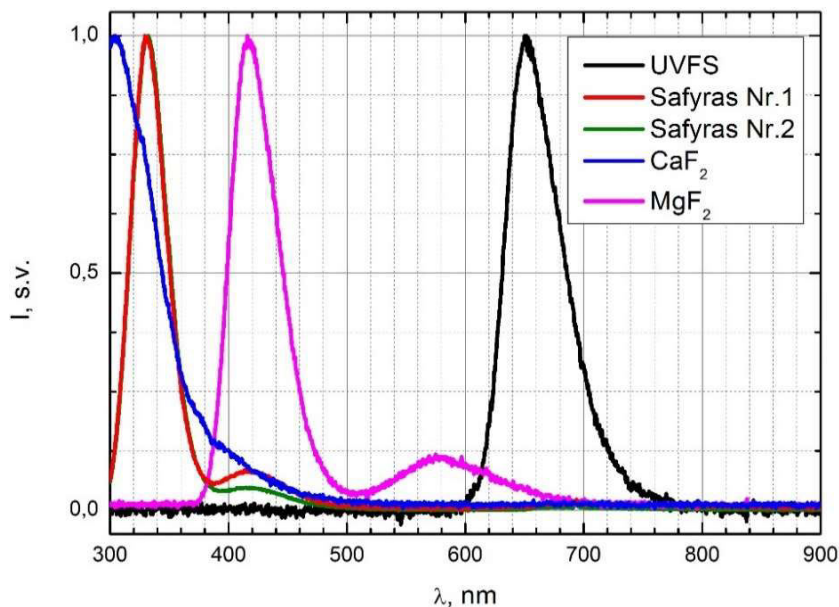


25 pav. Lydyto kvarco liuminescencija.

pagrindinių defektų atsakingų už ultravioletinės spinduliuotės sugertį lydytame kvarce [44]. Nesurištiesiems deguonies – skylės centrams taip pat yra priskiriamos trys sugerties juostos, viena iš jų 4,76 eV glaudžiai atitinka šiame darbe naudojamą 258 nm spinduliuotės bangos ilgį. Kaip jau minėta anksčiau mokslinės literatūros apžvalgoje, šie defektai susidaro nutrūkus ryšiams tarp deguonies ir silicio atomų arba tarp deguonies ir įsiterpusių vandenilio molekulių. Gamintojas nurodo, jog Corning 8655 pasižymi ypač maža OH grupės koncentracija medžiagoje: <0,0001% [55]. Būtent dėl šios priežasties ši stiklo klasė rekomenduojama UV taikymams. Nors nesurištųjų deguonies – skylės centrų atsiradimas yra žymiai efektyvesnis, nutraukiant ryšį tarp deguonies ir vandenilio molekulės, tačiau šiuo atveju (dėl mažos vandenilio koncentracijos) galima daryti prielaidą, jog dėl sugerties defektai susiformuoja nutrūkstam Si–O–Si ryšiams [50,51].

Kaip matoma 26 pav., abejiems safyrų bandiniams užfiksuotos dvi fluorescencijos smailės – ryškesnioji, kurios centrinis bangos ilgis yra 330 nm ir gana silpna ties 420 nm. Safyro fluorescenciją ties 420 nm galima priskirti bandinyje sugeneruotiems F-centrams, kurie dažniausia pasižymi ryškia sugerties juosta ties 205 nm ir fluorescencija ties 415 nm [39]. Medžiagoje indukavus pakankamai F-centrų, jiems būdingos smailės silpsta, o jų sąskaita ryškėja F⁺-centrus išreiškiančios fluorescencijos smailės. Pastaruosius defektus identifikuoja sugerties juosta ties 4,8 eV (atitinka matavimams naudojamą bangos ilgį) ir fluorescencija ties 3,8 eV (325 nm) [39]. Tiek F, tiek F⁺-centrus atitinkančios fluorescencijos juostos šiuose matavimuose yra pasislinkę per 5 nm į ilgesnių bangos ilgių pusę. Įtakos tam gali turėti aplinkos temperatūra, nes F⁺-centrams yra būdingas fluorescencijos

smailės poslinkis į mažesnių energijų pusę aplinkos temperatūrai kylant [39]. Safyras Nr.2 – bandinys augintas Kyropolos metodu. Jis iš kitų metodų išsiskiria aukšta medžiagos kokybe ir mažesniu defektų skaičiumi [52]. Tai galėjo turėti įtakos 26 paveiksle matomai akivaizdžiai silpnesnei, lyginant su safyru Nr.1, fluorescencijos ties 415 nm linijai.

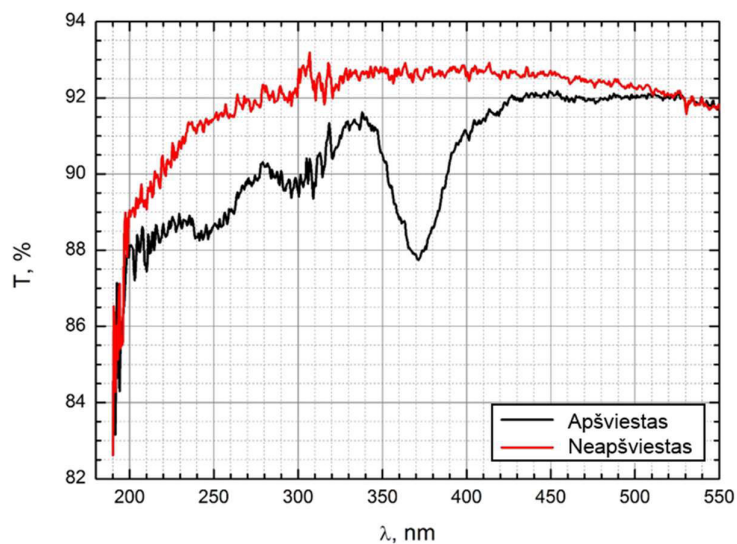


26 pav. Bandinių fluorescencijos spektrai

Mėlyna linija 26 paveiksle pažymėta fluorescencija, užfiksuota CaF_2 bandinį eksponuojant 258 nm spinduliuote. Akivaizdu, kad dėl riboto spektrometro registravimo diapazono fluorescencijos smailė nėra pilna. Artimiausia, mokslinėje literatūroje aprašoma, linija yra priskiriama savaime pagautiesiems eksitonams – jiems rekombinavus atsiranda plati fluorescencijos juosta ties 290 nm [29]. SPE yra pirminiai CaF_2 medžiagoje sugeneruojami defektai, iš kurių formuojasi artimiausiai esančių F-H-centrų poros, o vėliau ir kiti defektai [30]. Dėl didelio kalcio fluorido draustinės juostos tarpo (~11,8 eV), savaime pagautieji eksitonai bandinyje galėjo susiformuoti dėl trifotonės sugerties [29].

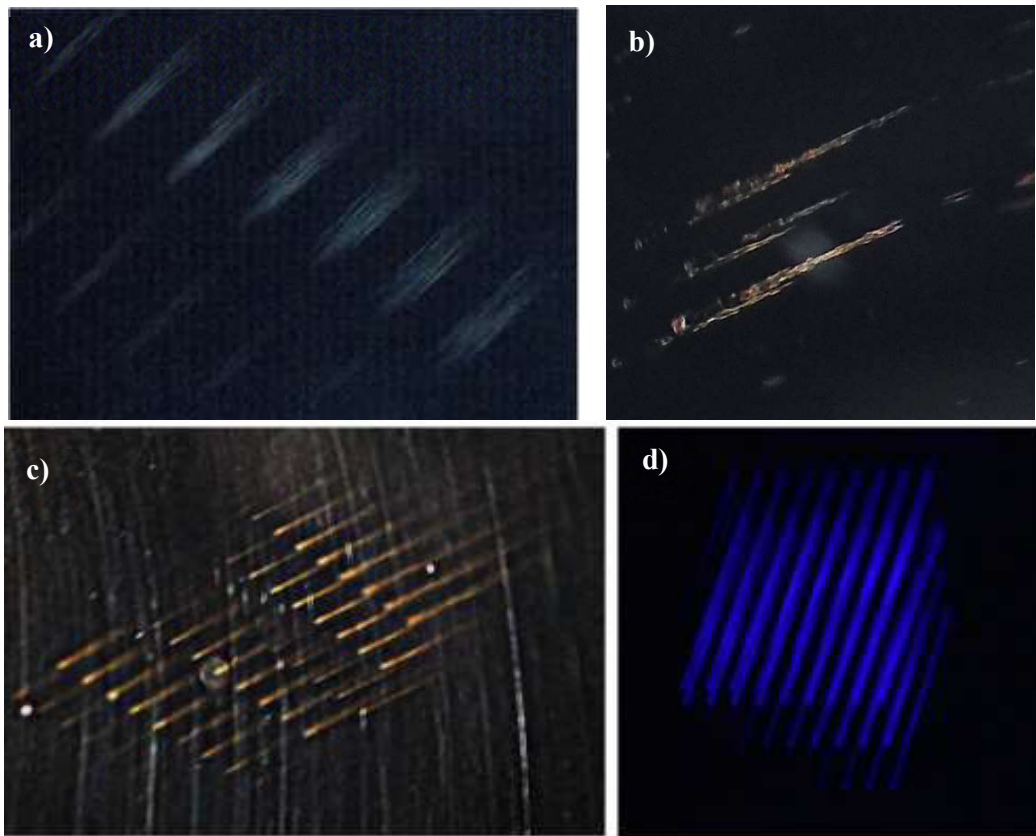
MgF_2 bandiniui buvo išmatuotos fluorescencijos linijos, kurių centriniai bangos ilgiai yra 420 nm ir 580 nm. Pirmoji linija identifikuoja medžiagoje sugeneruotus M-centrus, kurie pasižymi sugertimi ties 370 nm ir fluorescencija ties 420 nm, kai elektrinio lauko vektorius yra statmenas kristalo optinei ašiai [36]. Jei elektrinio lauko vektorius būtų lygiagretus kristalo optinei ašiai, fluorescencijos ties šiuo bangos ilgiu būti neturėtų [36]. Magnio fluoride sugeneruojami F-centrai fluorescuoja ties 430 nm, taigi ši linija yra gana arti užregistruotos eksperimentiškai. Kita, silpnesnė, fluorescencijos linija ties 580 nm gali būti aiškinama dvejopai. Vienas iš galimų variantų yra M-centrams būdinga fluorescencija, tačiau literatūroje dažniausiai rašoma apie 600 nm liniją ir jai būdingą sugertį ties 400 nm. Ši juosta nuo spinduliuotės poliarizacijos nepriklauso. Antras variantas

– bandinyje galimai esančioms mangano priemaišoms būdinga fluorescencija, kuri pasireiškia 590 nm linija [36]. Mokslinės tiriamosios praktikos metu šis bandinys taip pat buvo naudojamas medžiagos degradacijos tyrimams, eksponuojant jį femtosekundine 257 nm spinduliuote. Atlikus matavimus, bandinio pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio buvo nustatyta naudojant spektrofotometrą Shimadzu UV-3101PC. Išmatuoti MgF_2 pralaidumo spektrai vaizduojami 27 pav. Raudona linija atitinka pralaidumo spektrą UV spinduliuote neapšviestose bandinio vietose, juoda – apšviestose. Matoma žymi sugerties linija ties 370 nm, kuri yra būdinga M-centrams [32,53]. Dar viena, mažiau ryški, sugerties smailė matoma ties 300 nm, taip pat priskiriama M-centrams [53]. Sugerties padidėjimas 240 – 260 nm intervale galėjo atsirasti dėl bandinyje sugeneruotų F-centrų [53]. Gauti fluorescencijos ir sugertes spektrai parodo, kad MgF_2 bandinio degradacija, apšviečiant UV spinduliuote, vyksta dėl taškinių defektų generacijos.



27 pav. MgF_2 bandinio pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio.

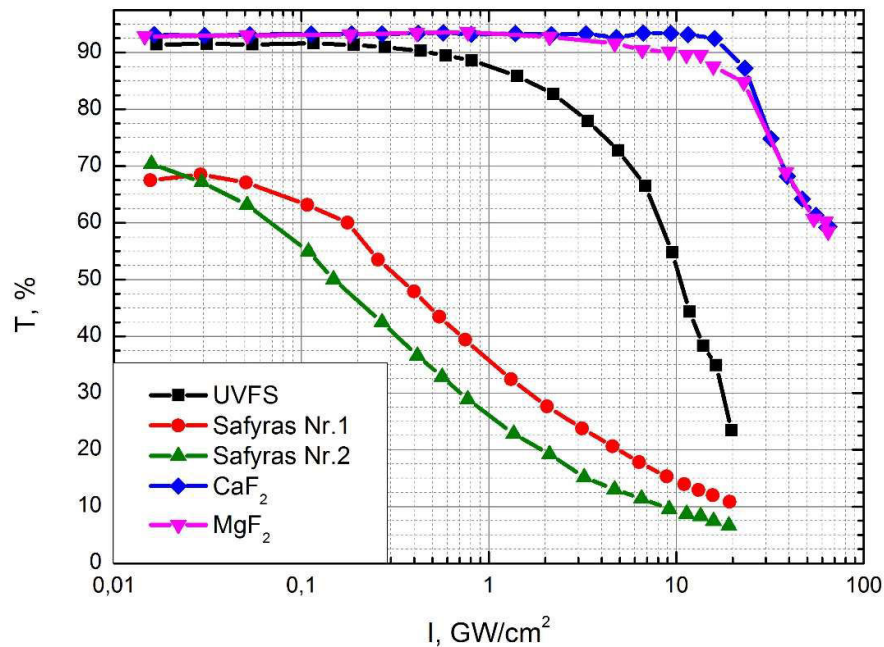
Taip pat, po atliktų matavimų, visi bandiniai buvo apžiūrėti optiniu mikroskopu (Zeiss, Stemi 508). Safyro ir lydyto kvarco bandiniuose pakitimų pastebėta nebuvo, tačiau CaF_2 ir MgF_2 langeliuose užfiksuoti tūriniai pakitimai. Jie vaizduojami 28 paveiksle: a, b ir c nuotraukos gautos naudojant optinio mikroskopo pašvietimą iš viršaus, d – UV lempos pašvietimą. 28 paveikslo a dalyje matomi pakitimai kalcio fluorida tūryje, kurie sudaryti iš daug plonų gijų, kurios aiškiai išskiriamos erdvėje, b dalyje – tamsūs ir tankūs pakitimai tūryje. Magnio fluorida bandinyje gauti ryškesni spalviniai pakitimai (28 pav. c), kuriuose gijų struktūros nematyti arba jų išskirti nebuvo įmanoma. Magnio fluorida bandinį apšvietus plataus spektro UV lempa (350 – 520 nm), tūriniai pakitimai tampa matomi plika akimi (28 pav. d).



28 pav. Femtosekundine 258 nm spinduliuote gauti tūrinių pakitimų vaizdai bandinius apžiūrint binokuliariniu mikroskopu: a,b) tūriniai pakitimai CaF_2 bandinyje, juos apšviečiant matomo spektro spinduliuote, c) tūriniai pakitimai MgF_2 bandinyje juos apšviečiant matomo spektro spinduliuote, d) tūriniai pakitimai MgF_2 bandinyje juos apšviečiant UV lempos spinduliuote.

4.2. UV spinduliuotei skaidrių medžiagų pralaidumo tyrimas

Norint suprasti tiriamų medžiagų degradaciją jas eksponuojant femtosekundine UV spinduliuote buvo atliekami bandinių pralaidumo matavimai keičiant lazerinės spinduliuotės intensyvumą. Bandinio pralaidumu laikomas į bandinį krentančios ir už bandinio esančios galios matuoklio registruojamos galios santykis (neatsižvelgiant į nuostolius dėl atspindžių). Pralaidumo vertė buvo registruojama pradiniu laiko momentu, t.y. iš karto po išorinės sklendės atidarymo. Tarp apšviečiamų bandinio vietų buvo paliekami 500 μm tarpai. Šio eksperimento rezultatai pavaizduoti 29 paveikslėlyje. Remiantis Frenelio formulėmis suskaičiuotos maksimalios tirtų bandinių teorinės pralaidumo vertės 258 nm spinduliuotei yra MgF_2 - 97,21%, CaF_2 – 96,45%, lydytam kvarcui –



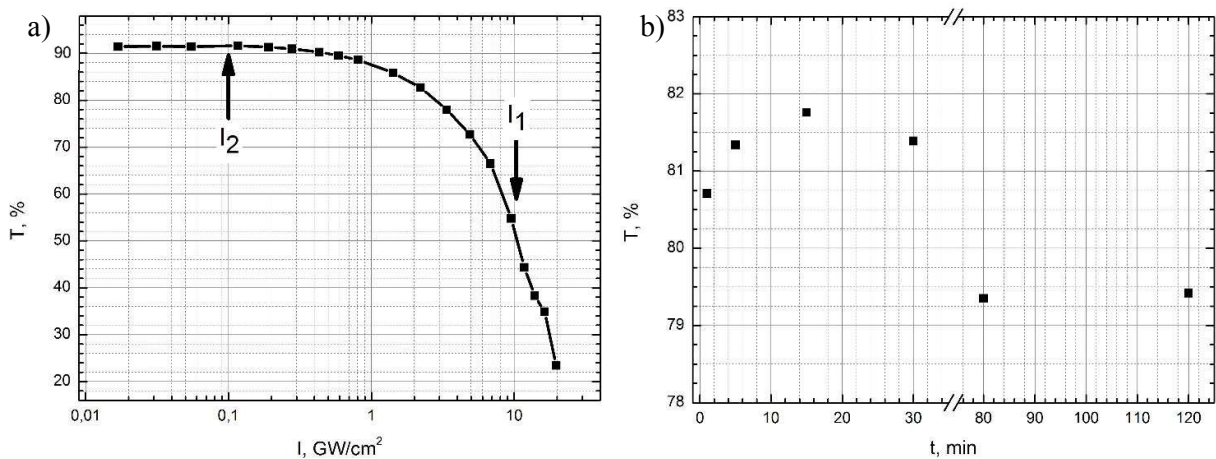
29 pav. Bandinių pralaidumo priklausomybė nuo spinduliuotės intensyvumo.

95,95%, safyru – 91,27%. Kaip galima matyti 29 paveiksle, eksperimentiškai užfiksuotos didžiausios pralaidumo vertės gautos CaF_2 (93,48%) ir MgF_2 (93,60%) bandiniams. Lydyto kvarco bandinio (29 pav. pažymėtas kaip UVFS) maksimalus pralaidumas siekia 91,62%. Safyro langelių pralaidumas yra žymiai mažesnis, lyginant su kitomis tiriamomis medžiagomis: šilumos perdavimo metodu auginto bandinio (29 pav. pažymėtas kaip safyras Nr.1) – 68,51%, Kyropolos metodu (29 pav. pažymėtas kaip safyras Nr.2) – 70,38 %. Iš spektrofotometru išmatuotų pralaidumo kreivių (žr. 23 pav.) matome, kad safyro bandinių pralaidumas yra sumažėjęs ties 258 nm. To priežastis – sugertis medžiagoje. Net ir nedidelis femtosekundinės spinduliuotės intensyvumas gali sukelti įvairių darinių formavimąsi, dėl ko sugertis tik dar labiau išauga. Lyginant safyrų ir kitų bandinių pralaidumo priklausomybes nuo intensyvumo matyti, kad esant pakankamai mažam spinduliuotės intensyvumui, pralaidumo vertė

beveik nekinta iki tam tikros ribinės vertės. Lydyto kvarco atveju viršijus $\sim 0,3 \text{ GW/cm}^2$, $\text{MgF}_2 \sim 3 \text{ GW/cm}^2$, o $\text{CaF}_2 \sim 11,5 \text{ GW/cm}^2$ intensyvumą, bandinio pralaidumas pradeda stipriai mažėti. Akivaizdu, kad safyro bandinių atveju, ribinė vertė yra viršyta, tačiau pralaidumo mažėjimas nėra toks staigus, lyginant su kitais bandiniais.

Norint įsitikinti, ar nutraukus medžiagų ekspoziciją UV spinduliuote, jų pralaidumas sugrįžta į pradinę vertę, buvo atlikti matavimai: bandinys 1 minutę apšviečiamas gana didelio intensyvumo spinduliuote (pralaidumas prie šio intensyvumo tesiekia 50 – 70 %, priklausomai nuo bandinio). Po tam tikro laiko tarpo (tirti įvairūs laiko t intervalai) ta pati bandinio vieta ekspozuojama daug mažesniu intensyvumu (tokiu, kuris neekspozuotoms vietoms leidžia pasiekti 90% pralaidumą, išskyrus safyro bandinius) ir užfiksuojama pralaidumo vertė.

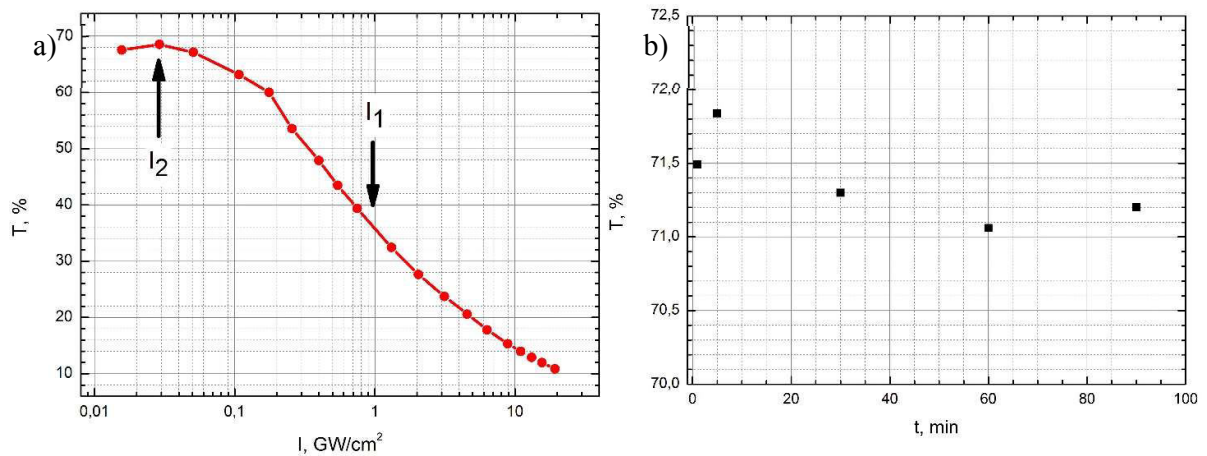
Lydytas kvarcas buvo apšviečiamas $9,49 \text{ GW/cm}^2$ intensyvumu, prie kurio pralaidumo vertė yra $\sim 54,5 \%$. Po minutės ekspozavimo lazerio pluoštas uždaromas išorine sklende. Praėjus dar vienai minūtei, ta pati vieta apšviečiama $0,1 \text{ GW/cm}^2$ intensyvumu (prie kurio prieš tai neekspozuota vieta pasižymi $\sim 91 \%$ pralaidumu) ir užfiksuojama pralaidumo vertė pradiniu laiko momentu. Po to nauja bandinio vieta vieną minutę ekspozuojama dideliu intensyvumu, tada laukiama penkias minutes (vėliau 15, 30, 80, 120 min) ir vėl apšviečiama $0,1 \text{ GW/cm}^2$. Gautos pralaidumo vertės priklausomybė nuo laukimo tarp ekspozavimų laiko nepasižymėjo ir svyravo aplink $80,66 \pm 1,2 \%$ (žr. 30 pav.). Pralaidumas šioms vietoms sumažėjo $\sim 10 \%$ ir per matuotą laiką nepasikeitė. Galima daryti prielaidą, kad didelio intensyvumo spinduliuote sugeneruoti defektai lydytame kvarce kambario temperatūroje yra ilgalaikiai.



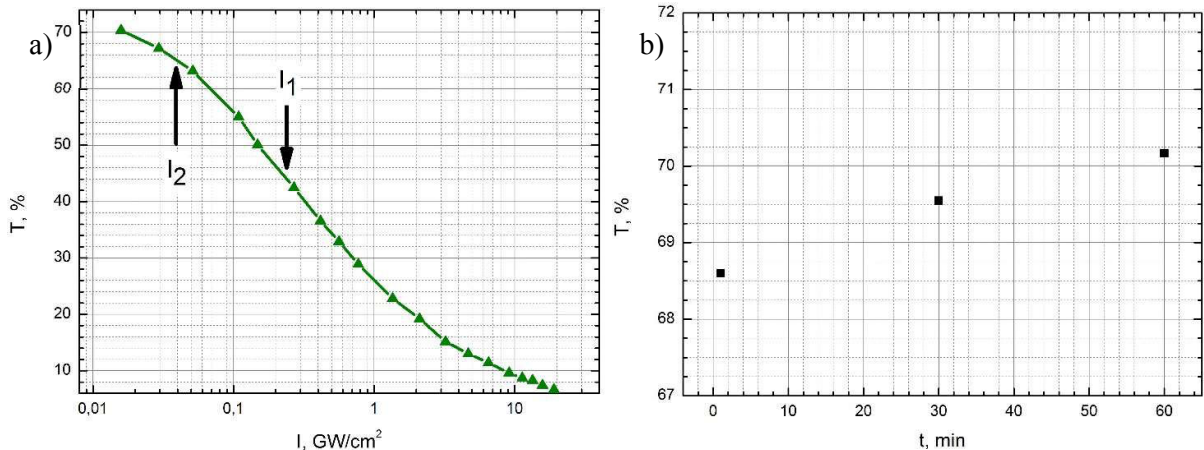
30 pav. a) Spinduliuotės intensyvumo vertės ir UVFS pralaidumas prie jų, b) gautos pralaidumo vertės ekspozuojant $0,1 \text{ GW/cm}^2$ po laiko t .

Šilumos perdavimo būdu augintas safyro bandinys (safyras Nr. 1) buvo ekspozuojamas $0,91 \text{ GW/cm}^2$, prie kurio pralaidumo vertė siekia 37,25 %. Vėliau tos pačios vietos apšviestos $0,03 \text{ GW/cm}^2$ (neapšviestos vietos pralaidumas $\sim 70 \%$). Gauti rezultatai vaizduojami 31 pav. Kaip ir

lydyto kvarco atveju priklausomybės nuo laiko tarp eksponavimų neturėjo, tačiau medžiagos pralaidumas nežymiai padidėjo ir siekė $71,38 \pm 0,38 \%$. Kyropolos metodu augintas safyras vieną minutę buvo apšviečiamas $0,228 \text{ GW/cm}^2$ intensyvumu, prie kurio bandinio pralaidumas lygus $44,45 \%$, o praėjus reikiamam laiko tarpui vėl eksponuojamas $0,04 \text{ GW/cm}^2$ (neapšviestos vietos pralaidumas $\sim 65 \%$). Gauti rezultatai vaizduojami 32 pav. Atlikus šiuos veiksmus pastebėta, kad bandinio pralaidumas viršija neeksponuotos vietos pralaidumą ir nežymiai auga didėjant laiko tarpui tarp eksponavimų. Po valandos tarpo tarp bandinio apšvietimo skirtingų intensyvumų spinduliuote, jo pralaidumo vertė siekė $70,17 \%$. Iš gautų rezultatų safyrams, galima daryti prielaidą, jog didelio intensyvumo spinduliuotė medžiagoje sugeneruoja F^+ -centrus, kuriuos žadinant su $\geq 4,1 \text{ eV}$ spinduliuote $4,8 \text{ eV}$ (258 nm) sugerties linijos silpsta, bet stiprėja F -centrams būdinga sugerties linija [40]. Kadangi F^+ -centrai pasižymi sugertimi šiame darbe naudojamam bangos ilgiui, sumažėjus jų koncentracijai ($F^+ \rightarrow F$ fotoreakcija) medžiagos pralaidumas galimai padidėtų. Papildomais tyrimais įrodžius, kad ši prielaida teisinga, safyro bandinius įmanoma grūdinti femtosekundine UV spinduliuote, norint pagerinti jų pralaidumą.

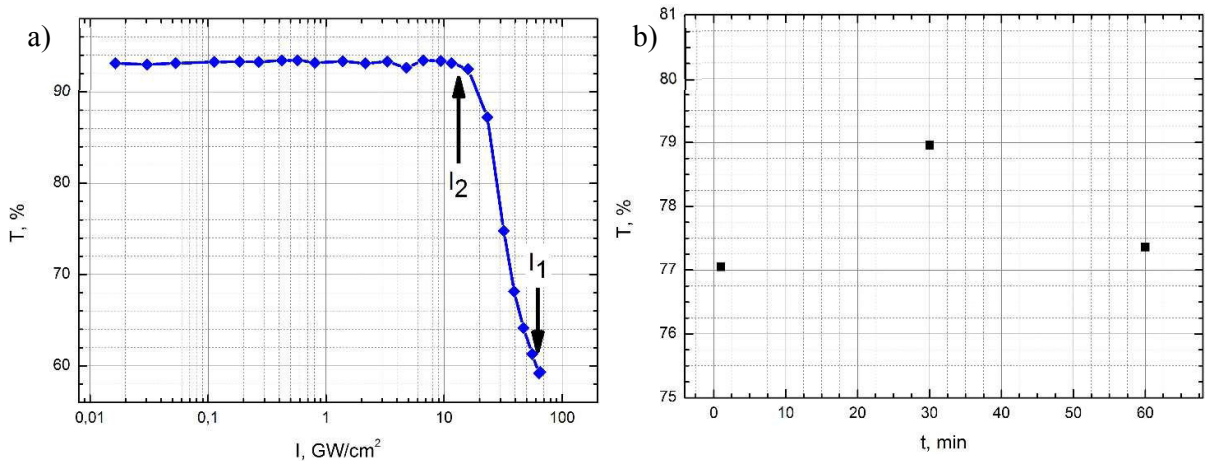


31 pav. a) Spinduliuotės intensyvumo vertės ir safyro Nr. 1 pralaidumas prie jų, b) gautos pralaidumo vertės eksponuojant $0,03 \text{ GW/cm}^2$ po laiko t .



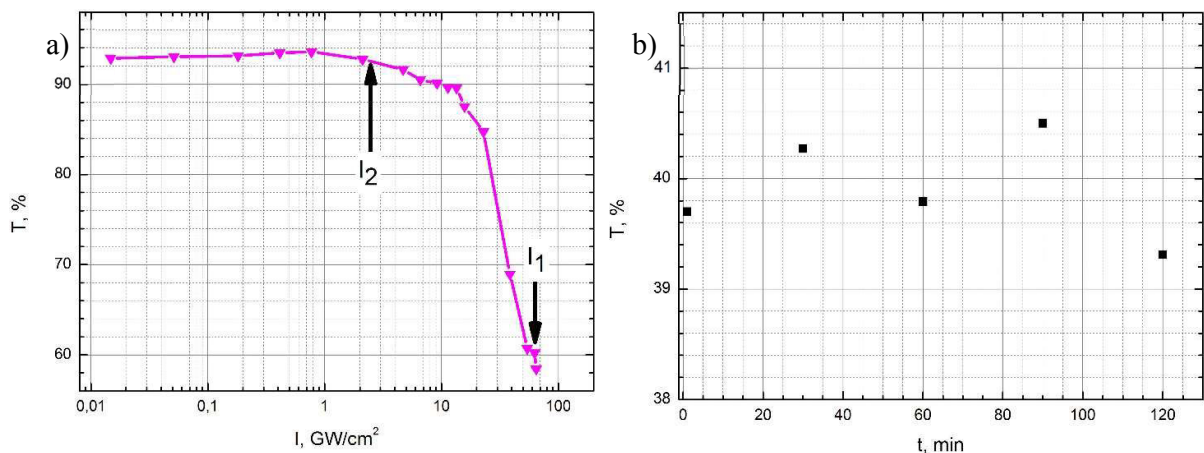
32 pav. a) Spinduliuotės intensyvumo vertės ir safyro Nr. 2 pralaidumas prie jų, b) gautos pralaidumo vertės eksponuojant 0,04 GW/cm² po laiko t .

CaF₂ buvo apšviečiamas 59,55 GW/cm² intensyvumu, prie kurio bandinio pralaidumo vertė yra ~60 %. Vėliau tas pačias vietas eksponuojant 16,4 GW/cm² (neapšviestos vietos pralaidumas ~ 92 %) pralaidumo vertės tesiekė $77,79 \pm 0,7$ % ir nuo laiko nepriklausė (33 pav.). Bandinio pralaidumas nedidelio intensyvumo spinduliuotei sumažėjo ~ 14,2 %. Galima daryti prielaidą, kad kalcio fluorida bandinyje sugeneruoti taškiniai defektai yra ilgalaikiai. Tai matoma ir iš mikroskopu užfiksuotų nuotraukų (28 pav. a,b).



33 pav. a) Spinduliuotės intensyvumo vertės ir CaF₂ pralaidumas prie jų, b) gautos pralaidumo vertės eksponuojant 16,4 GW/cm² po laiko t .

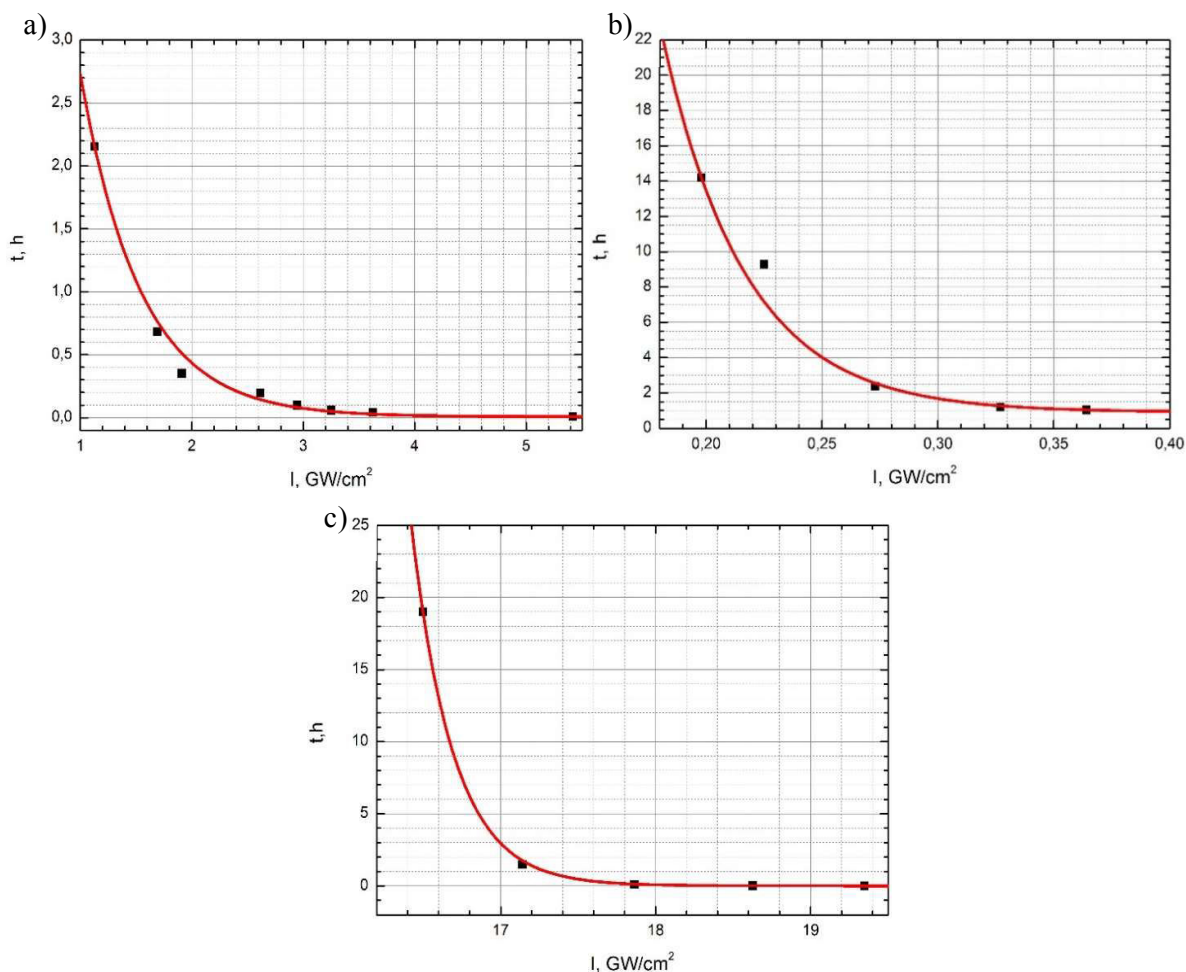
Magnio fluorida bandinys buvo eksponuojamas 59,8 GW/cm², kuriam esant pralaidumo vertė yra lygi 58,6 %. Po laiko šios vietas buvo apšviečiamos 2,35 GW/cm² (neapšviestos vietos pralaidumas ~ 92 %) ir pralaidumas jose gautas vos $39,8 \pm 0,6$ % (34 pav.). Dideliu intensyvumu sugeneruoti defektai MgF₂ (matomi 28 pav. c,d) ne tik pasireiškė ilgalaikiškumu, tačiau ir labai stipriai sugertimi naudojamam bangos ilgiui.



34 pav. a) Spinduliuotės intensyvumo vertės ir MgF_2 pralaidumas prie jų, b) gautos pralaidumo vertės eksponuojant $2,35 \text{ GW/cm}^2$ po laiko t .

4.3. UV spinduliuotei skaidrių medžiagų pralaidumo kitimo laike tyrimas

Laikas, per kurį bandinio pralaidumo vertė nuo pradinės sumažėja iki 90%, vadinamas bandinio gyvavimo trukme (*lifetime*). Lydyto kvarco, MgF_2 ir CaF_2 bandinių gyvavimo trukmės priklausomybės nuo spinduliuotės intensyvumo atvaizduotos 35 paveiksle. Didėjant 258 nm spinduliuotės intensyvumui bandinio gyvavimo trukmė mažėja. Atvaizduotos priklausomybės kinta eksponentiniu dėsniu (35 pav.). Remiantis šiais matavimų rezultatais galima prognozuoti degradacijos slenksčio vertę dirbant su įvairiomis spinduliuotės intensyvumo vertėmis. Pavyzdžiui, norint, kad toks MgF_2 langelis tarnautų 100 valandų be pastebimų pasikeitimų jo pralaidume, intensyvumo vertė neturėtų viršyti $400,3 \text{ MW/cm}^2$. Lydyto kvarco langeliui ši vertė yra lygi $129,7 \text{ MW/cm}^2$, o CaF_2 – $15,7 \text{ GW/cm}^2$. Akivaizdu, kad kalcio fluorida bandinys yra „išvermingiausias“ iš visų tirtų medžiagų. Safyro bandiniams šie matavimai nebuvo atlikti dėl žymiai mažesnių pralaidumo verčių. Iš pateiktų grafikų (35 pav.) galima matyti, jog norint prognozuoti tokias dideles gyvavimo trukmes, reikia atlikti papildomus matavimus prie žymiai mažesnių intensyvumo verčių.

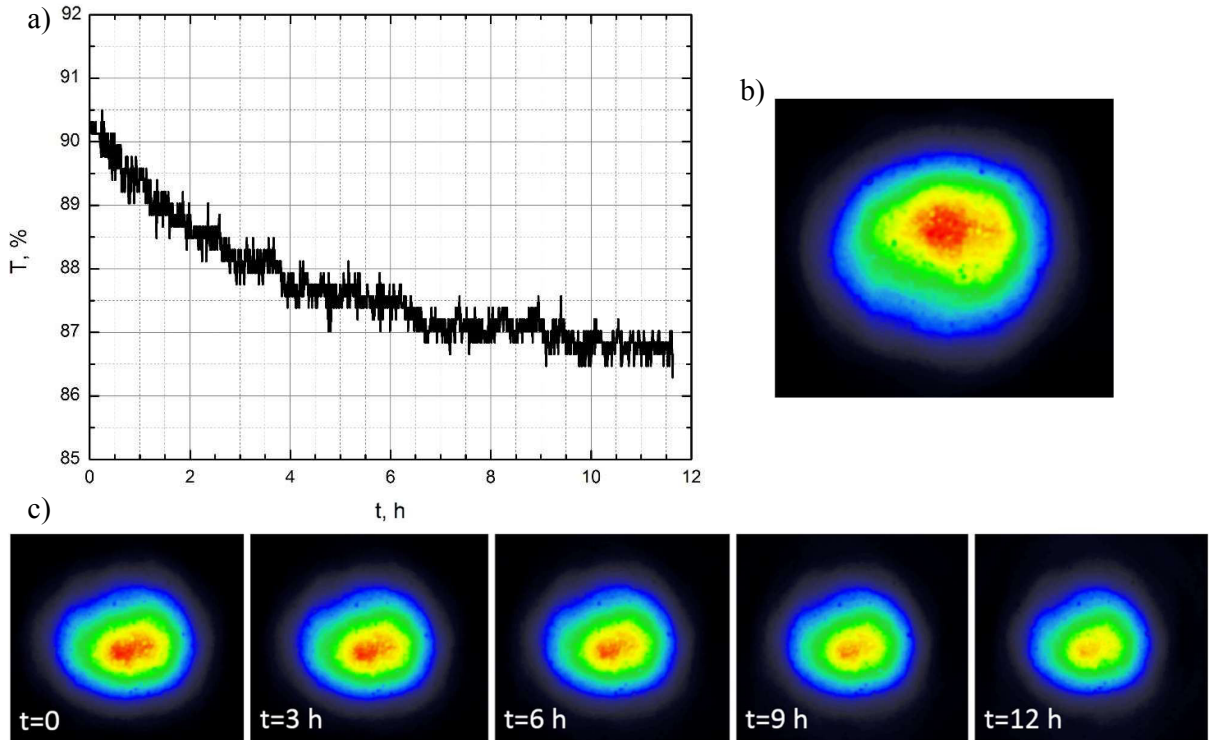


35 pav. Gyvavimo trukmės priklausomybė nuo spinduliuotės intensyvumo: a) MgF_2 , b) UVFS, c) CaF_2 .

Bandiniams buvo atlikti 12 valandų pralaidumo vertės matavimai, kartu stebint spinduliuotės intensyvumo skirstinį už bandinio. Šio eksperimento metu, stebimas pro bandinį ir apertūrą praeinančios spinduliuotės galios kitimas (žr. 20 pav. b). Intensyvumo skirstinio už bandinio stebėjimas buvo vykdomas su CCD kamera.

Šio eksperimento rezultatai lydyto kvarco bandiniui vaizduojami 36 pav. Pasirinktas $0,433 \text{ GW}/\text{cm}^2$ spinduliuotės intensyvumas, prie kurio bandinio pralaidumo vertė pradinio laiko momentu yra 90,3 %. Į bandinį krentančios ir pro bandinį bei diafragmą praėjusios spinduliuotės galios santykis sunormuotas į pradinę pralaidumo vertę pavaizduotas 36 pav. a) dalyje. Iš grafiko matyti, kad nors ir pasirinktas pradinis bandinio intensyvumas viršija 90 %, laikui bėgant tirtos sistemos pralaidumas mažėja. Per 12 valandų pralaidumo vertė nenusistovi. Ketvirtosios harmonikos pluošto intensyvumo profilis iki bandinio pavaizduotas 36 pav. b dalyje. Tuo tarpu paveikslo c dalyje vaizduojamas lazerio pluošto intensyvumo skirstinio kitimas už bandinio. Pralaidumo ir intensyvumo skirstinio kitimo priežastis galėtų būti defektų generavimas medžiagoje. Analizuojant fluorescencijos spektrus (26

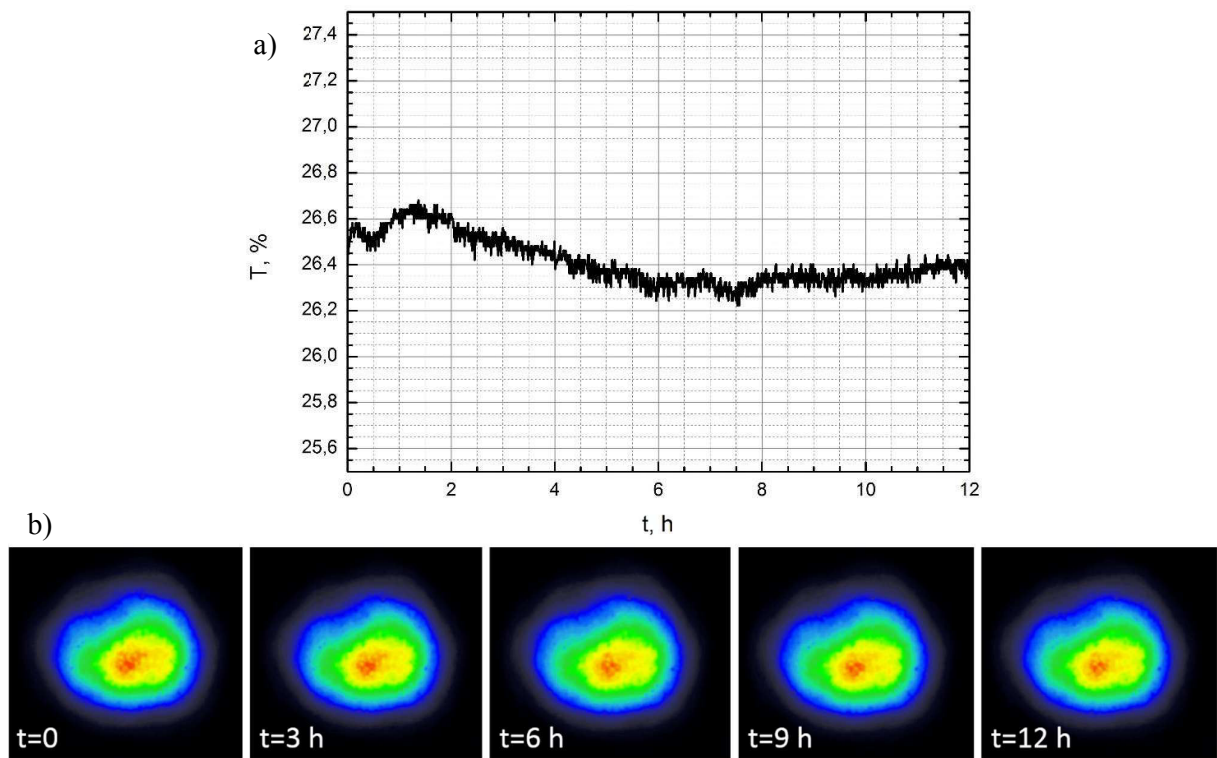
pav.) buvo nustatyta, jog bandinyje sugeneruojami nesurištieji deguonies – skylės centrai, kurių viena iš sugerties juostų atitinka matavimams naudojamą bangos ilgį. Registruojant lydyto kvarco fluorescencijos spektrą, buvo pastebėta, kad nuo bandinio eksponavimo pradžios, tam tikrą laiką fluorescencijos signalas didėja, kol pasiekia maksimalią vertę. Tai leidžia daryti prielaidą, kad defektų koncentracija medžiagoje didėja, kol pasiekia soties vertę. Didėjant defektų skaičiui jų sugertis taip pat didėja, o bandinio pralaidumo vertė mažėja.



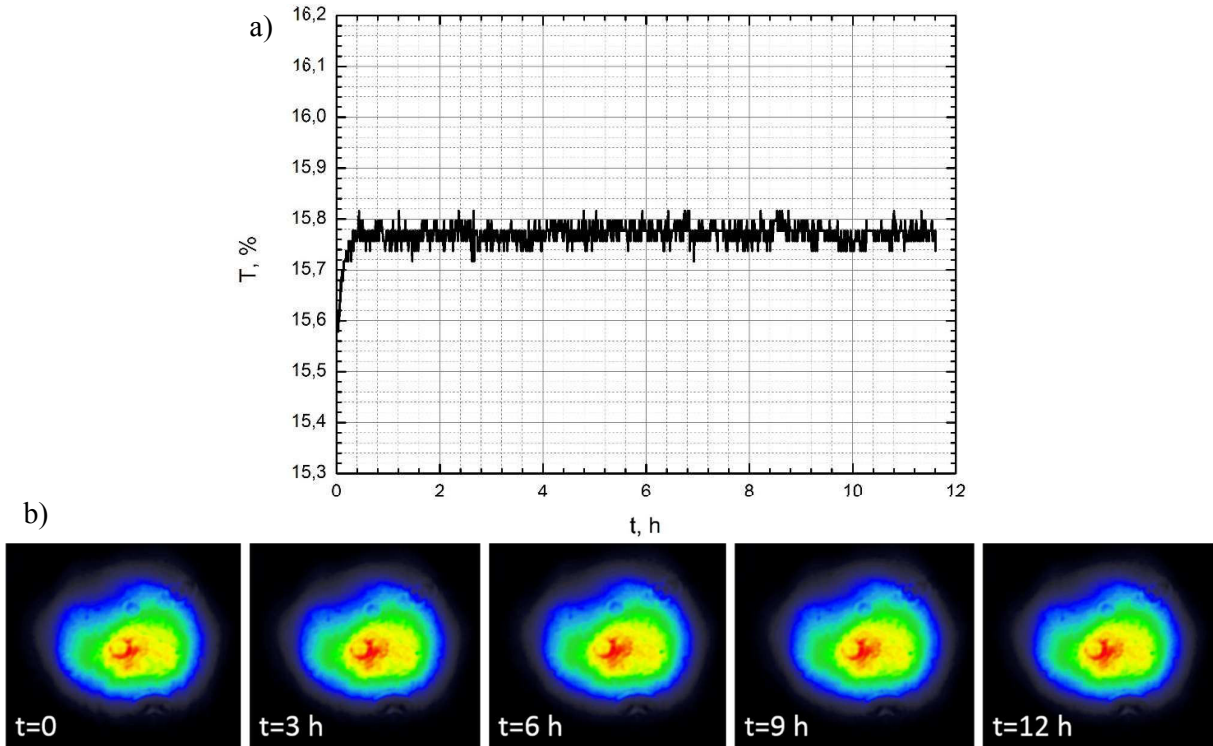
36 pav. a) UVFS bandinio pralaidumo vertės kinetika, b) lazerio pluoštas be bandinio, c) lazerio pluošto intensyvumo skirstinio kitimas už bandinio (laikas skaičiuojamas nuo ekspozicijos pradžios).

Kadangi safyro bandinių pralaidumas nesiekė 90 %, intensyvumo skirstinio matavimui laikui bėgant buvo pasirinkta gana didelė spinduliuotės intensyvumo vertė, norint stebėti ryškesnius pokyčius medžiagoje. Gauti rezultatai su šilumos perdavimo metodu augintu bandiniu (safyras Nr.1) vaizduojami 37 paveiksle, o Kyropulos metodu augintu (safyras Nr.2) – 38 paveiksle. Abejims safyro bandiniams pasirinkta $2,38 \text{ GW/cm}^2$ vertė. Iš 37 paveikslo a) dalies matyti, kad safyro Nr.1 pralaidumo vertė nežymiai svyravo, tačiau aiškiai išreikšto pralaidumo mažėjimo, per matavimo laiką, nėra. Safyro Nr.2 pralaidumo vertė, esant tokiam pat intensyvumui, yra $\sim 11 \%$ mažesnė lyginant su pirmuoju bandiniu, tačiau, išskyrus pirmąją valandą, per visą matavimo laiką nekinta ir yra lygi $\sim 15,75 \%$ (38 pav. a)). Intensyvumo skirstinys safyru Nr.1 nekinta per visą matavimo laiką (37 pav. b)). Safyro Nr.2 intensyvumo skirstinio kitime (38 pav. b)) galima pastebėti, kad pradiniu

laiko momentu ($t=0$) užfiksuota nuotrauka nežymiai skiriasi mažesniu intensyvumu centre. Vėliau užfiksuoti skirstiniai per visą matavimo laiką nesikeičia. Iš fluorescencijos spektrų analizės (26 pav.) aišku, kad safyruose susidaro defektai, kurie turi įtakos bandinių pralaidumui. Remiantis analizuota mokslinė literatūra yra žinoma, kad pirmiausiai safyre sugeneruojami F-centrai (jų buvimą liudija fluorescencijos spektras 26 pav., smailė ties 420 nm). Medžiagą toliau eksponuojant spinduliuote jie virsta F^+ -centrais, kurie pasižymi sugerties juosta ties 258 nm – šiame darbe naudojamu bangos ilgiu. Iš 37 ir 38 paveikslų galima daryti prielaidą, kad $F \rightarrow F^+$ reakcijai įvykus bandinys prašviesėja ir laikui bėgant F^+ -centrų koncentracija nekinta. Defektų koncentracijai didėjant, turėtų didėti ir jų sugertis, atitinkamai mažėti bandinių pralaidumas. Norint patikrinti šią prielaidą, reikėtų atlikti papildomus fluorescencijos kinetikos matavimus. Iš 37 ir 38 pav. b) dalyse pavaizduoto žadinimo pluošto intensyvumo skirstinių stabilumo galima daryti prielaidą, kad defektų sugeneravimas medžiagoje nesukelia nei lūžio rodiklio pokyčio, nei padidėjusios sklaidos.



37 pav. a) Safyro Nr.1 bandinio pralaidumo vertės kinetika, b) lazerio pluošto intensyvumo skirstinio kitimas už bandinio (laikas skaičiuojamas nuo ekspozicijos pradžios).



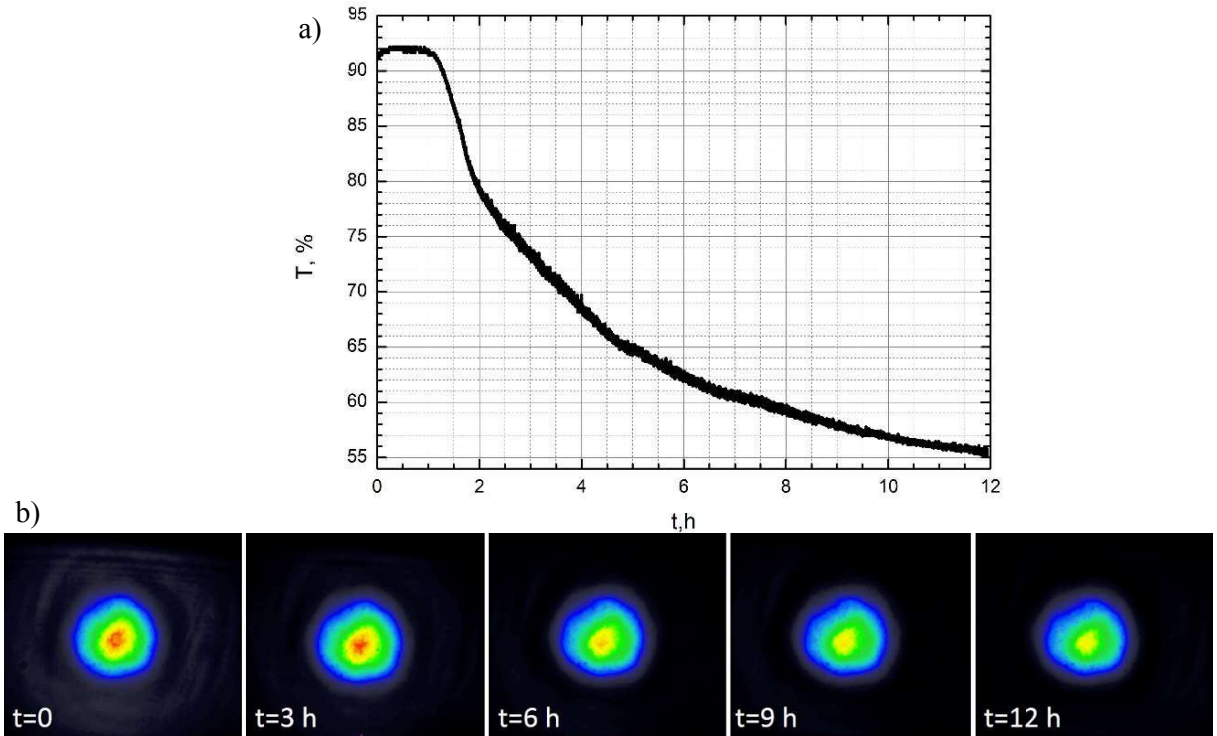
38 pav. a) Safyro Nr.2 bandinio pralaidumo vertės kinetika, b) lazerio pluošto intensyvumo skirstinio kitimas už bandinį (laikas skaičiuojamas nuo ekspozicijos pradžios).

CaF₂ bandinį eksponuojant 17,3 GW/cm² gauti rezultatai vaizduojami 39 pav. Paveikslo a dalyje matoma, kad pirmąją valandą pralaidumo vertė siekė ~ 92 % ir išsilaikė nepakitusi. Po valandos pralaidumas pradėjo staigiai mažėti ir krito iki pat matavimo pabaigos. Pralaidumo vertės sumažėjimą galėjo lemti dėl daugiafotonės sugerties sugeneruojami savaimė pagautieji eksitonai ir iš jų atsirandantys kiti defektai. To paties paveikslo b dalyje matomas pluošto intensyvumo skirstinio kitimas viso matavimo metu. Jau pradiniu laiko momentu (t=0) skirstinys labai skiriasi nuo pluošto profilio prieš bandinį (36 pav. b). Intensyvumo skirstinio forma apvalesnė, aplink matomas neryškus žiedas, kuris laikui bėgant tampa nebepastebimas. Galima daryti prielaidą, jog formos pokytį lėmė pluošto fokusavimasis. Nors lūžio rodiklio pokytis priklauso nuo spinduliuotės intensyvumo, tačiau medžiagoje atsirandantis fokusuojantis lęšis priklauso nuo impulso smailinės galios. Pasiekus kritinę galią P_{cr} medžiagoje vykstantis fokusavimasis atsveria difrakcinę skėstį [22]. CaF₂ bandiniui suskaičiuota teorinė smailinės kritinės galios vertė 0,225 MW pagal formulę:

$$P_{cr} = \frac{3,77\lambda^2}{8\pi n_0 n_2} [22].$$

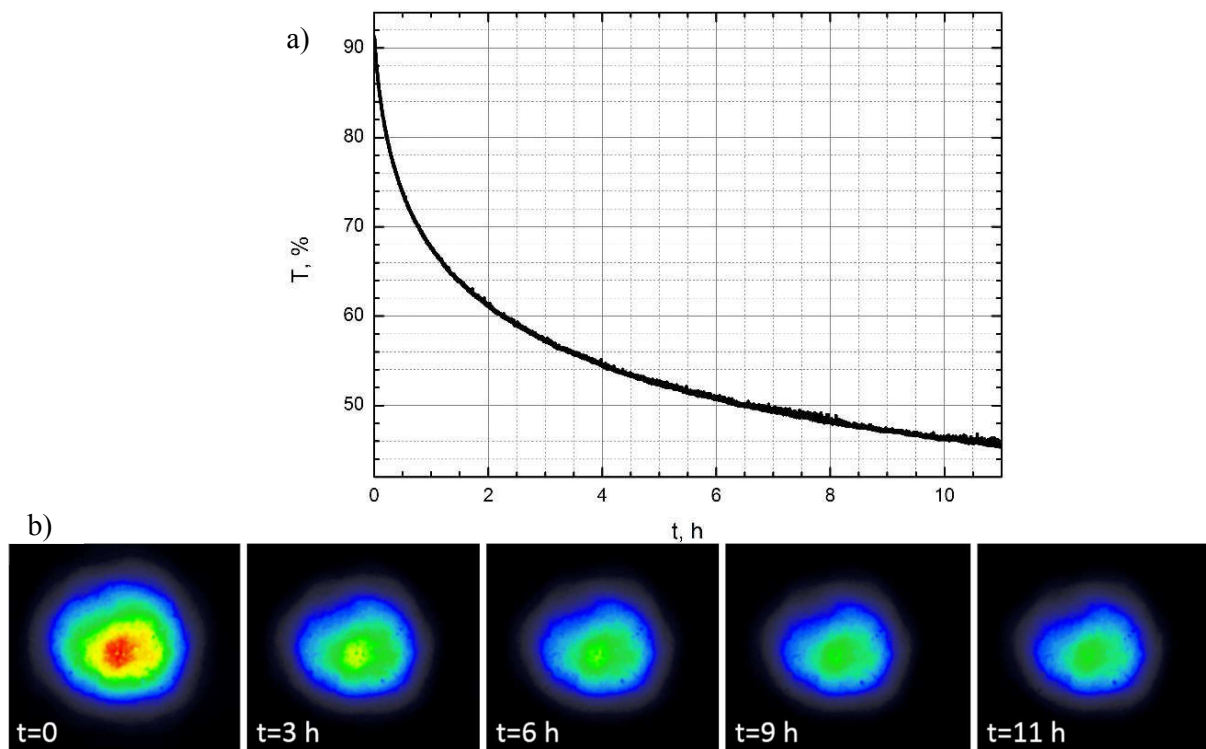
Matavimo metu sistemos smailinė galia siekia 3,325 MW ir smarkiai viršija apskaičiuotą vertę. Iš šiuo matavimų gautų rezultatų akivaizdu, kad norint vertinti bandinių gyvavimo trukmę (35 pav.) būtina stebėti pralaidumo kinetiką ir pluošto intensyvumo skirstinį laike, norint įsitikinti medžiagos

tinkamumu naudoti lazrinėse sistemose. Net pasirinkus gana nedidelį intensyvumą, bandinys išdanko pradinį spinduliuotės pluošto skirstinį, nors iš tokios medžiagos gaminami lazerinių sistemų pralaidumo elementai (langeliai, lęšiai ir kt.) neturėtų daryti tam įtakos.



39 pav. a) CaF_2 bandinio pralaidumo vertės kinetika, b) lazerio pluošto intensyvumo skirstinio kitimas už bandinio (laikas skaičiuojamas nuo ekspozicijos pradžios).

MgF_2 bandinys buvo eksponuojamas $6,58 \text{ GW/cm}^2$ intensyvumu, o gauti rezultatai vaizduojami 40 pav. Pradinis medžiagos pralaidumas siekė $\sim 91 \%$, tačiau laikui bėgant jo vertė stipriai mažėjo ir matavimo pabaigoje tesiekė $45,44 \%$ (40 pav. a). Pralaidumas per visą matavimo laiką nenusistovėjo. Tokį rezultatą galėjo lemti medžiagoje sugeneruoti defektai, o ypač F-centrai, kurie pasižymi sugerties juosta 253-265 nm intervale [53]. Didėjant šių defektų koncentracijai (ir sugerčiai kartu), didėja ir M-centrų koncentracija, o medžiagos pralaidumas mažėja [53]. Šių defektų egzistavimą patvirtina magnio fluorida fluorescencijos (26 pav.) ir sugerties spektrai (27 pav.). 40 pav. b dalyje vaizduojamas spinduliuotės intensyvumo mažėjimas už bandinio.



40 pav. a) MgF₂ bandinio pralaidumo vertės kinetika, b) lazerio pluošto intensyvumo skirstinio kitimas už bandinio (laikas skaičiuojamas nuo ekspozicijos pradžios).

5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados

- Surinkta eksperimentinė sistema, skirta pralaidžių optinių elementų degradacijos tyrimams, eksponuojant femtosekundine UV spinduliuote. Tyrimų metu nustatyta CaF_2 , MgF_2 , Corning 8655 lydyto kvarco ir safyro bandinių pralaidumo 258 nm spinduliuotei priklausomybė nuo spinduliuotės intensyvumo.
- Įvertintos gyvavimo trukmės CaF_2 , MgF_2 ir C8655 lydyto kvarco bandiniams: norint, kad CaF_2 langelis tarnautų 100 valandų be pastebimų pasikeitimų jo pralaidume, intensyvumo vertė neturėtų viršyti 16 GW/cm^2 . Lydyto kvarco langeliui ši vertė yra lygi 130 MW/cm^2 , o MgF_2 – 400 MW/cm^2 .
- Remiantis moksline literatūra ir eksperimentiškai užfiksuotais fluorescencijos spektrais žadinant 258nm spinduliuote, nustatyta, kad:
 - Corning 8655 bandinio pralaidumas mažėja dėl medžiagoje sugeneruojamų nesurištųjų deguonies – skylės centrų, kurie atsiranda nutrūkus Si–O–Si ryšiams. Susidarę defektai kambario temperatūroje yra ilgalaikiai.
 - CaF_2 pralaidumo mažėjimą lemia savaime pagautųjų eksitonų generacija. Pastebėta, kad CaF_2 bandinyje indukuojamas lęšis, kuris lemia per bandinį einančios spinduliuotės pluošto fokusavimąsi. Bandinyje sugeneruojami ilgalaikiai, mikroskopu matomi tūriniai defektai.
 - MgF_2 bandinio pralaidumo mažėjimą lemia medžiagoje indukuojami F ir M-centrai. Didelio intensyvumo UV spinduliuote medžiagoje sugeneruojami defektai pasižymi ilgalaikiškumu, ir stipriai sugertimi žadinimo spinduliuotei. Šie defektai taip pat matomi optiniu mikroskopu.
 - Safyro bandiniuose femtosekundine UV spinduliuote sugeneruojami F ir F^+ -centrai, o pralaidumas išlieka stabilus bandinius žadinimo spinduliuote eksponuojant ilgą laiką.
- Eksperimentiškai pastebėta, kad safyro bandinių pralaidumas padidėja juos pirma eksponavus didesnio intensyvumo spinduliuote. Galima daryti prielaidą, kad safyro bandinius galima grūdinti UV spinduliuote ir taip pagerinti jų pralaidumą.

6. Santrauka

Ultravioletinei spinduliuotei skaidrių medžiagų degradacijos tyrimas naudojant didelio pasikartojimo dažnio femtosekundinius impulsus.

Kuriant didelės galios ar energijos ultravioletinės femtosekundinės spinduliuotės lazerines sistemas rasti tinkamus pralaidžius optinius komponentus yra sudėtinga. Sugertis, sklaida, pluošto iškraipymai, žemas pažeidimo slenkstis riboja tinkamų medžiagų pasirinkimą. Dažniausiai sutinkami optiniai komponentai, skirti UV spinduliuotei valdyti, yra gaminami iš lydyto kvarco, safyro ir įvairių fluoridų junginių. Norint sukurti efektyvią sistemą, būtina optinius komponentus patikrinti eksploatacijos sąlygomis ir rasti jų limitus. Tuo tikslu atliekami medžiagos degradacijos, eksponuojant UV spinduliuote, tyrimai. Šiame darbe 258 nm, 600 fs impulsais, kurių pasikartojimo dažnis 200 kHz eksponuojami lydyto kvarco, safyro, CaF₂ ir MgF₂ bandiniai. Surinkta eksperimentinė sistema, leidžianti ištirti medžiagų pralaidumo priklausomybę nuo spinduliuotės intensyvumo, rasti tiriamų bandinių gyvavimo trukmę ir nustatyti medžiagoje atsirandančius defektus. Femtosekundine UV spinduliuote medžiagoje sugeneruoti defektai yra analizuojami remiantis moksline literatūra.

7. Summary

Degradation of UV transparent materials under high – repetition – rate femtosecond laser pulses.

One of the challenges that occur when designing a high power or energy UV laser system is the lack of reliable transparent materials. Absorption, scattering, low optical damage threshold and other optical material parameters are the factors that are limiting high power UV laser systems. Most commonly used materials in UV wavelength range are made of fused silica, sapphire and fluorides. In order to evaluate the suitability of optical materials extensive testing has to be conducted to determine the laser-induced degradation of optical materials. In this work fused silica, sapphire, CaF₂ and MgF₂ samples were exposed to 258 nm, 200 kHz 600 fs radiation. Experimental setup was suitable to determine UV peak power density dependence of 258 nm transmittance. Point defects generated under femtosecond UV radiation in materials were investigated.

8. Literatūros sąrašas

- [1] D. Birtalan, W. Nunley, *Optoelectronics: Infrared-Visible-Ultraviolet Devices and Applications, Second Edition* (CRC Press, 2009), <https://doi.org/10.1201/9781315218847>.
- [2] https://www.rp-photonics.com/ultraviolet_optics.html (žiūrėta 2019 m. birželio 25 d.)
- [3] https://www.rp-photonics.com/ultraviolet_lasers.html (žiūrėta 2019 m. birželio 25 d.)
- [4] M. Vannini, G. Toci An UV laser with a solid state crystal as active medium, in: Proceedings of SPIE, Vol. 4829 (2003), pp. 699-700.
- [5] R.B. Johnson, What's different about ultraviolet and infrared optics? in: *Optomechanical Design: A Critical Review* Vol. 10265 (Proc. 1992), 1026504, <https://doi.org/10.1117/12.61101>
- [6] D. Elliott, *Ultraviolet Laser Technology and Applications* (Academic press, 1995), <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21234-7>
- [7] T. Baer, Ultraviolet Spectroscopy And UV Lasers, American Chemical Society **124**(40), 12054-12055 (2002), <https://doi.org/10.1021/ja025236c>
- [8] L. Gallais, D.B. Douti, Wavelength dependence of femtosecond laser-induced damage threshold of optical materials, J. Appl. Phys. **117**, 223103 (2015), <https://doi.org/10.1063/1.4922353>
- [9] F. Träger, *Handbook of Lasers and Optics*, (Springer, New York, 2007), <https://doi.org/10.1007/978-0-387-30420-5>.
- [10] J. Johnson, *Selection of Materials for UV Optics*, 2008.
- [11] J. Richling, *Scratching the Surface - An Introduction to Photonics - Part I Optics, Thin Films, Lasers and Crystals*, (Lulu press, USA, 2017)
- [12] M.J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, (CRC Press, 2003), <https://doi.org/10.1201/9781315219615>.
- [13] <https://www.laseroptik.de/> (žiūrėta 2019 m. birželio 25 d.)
- [14] <https://www.crystan.co.uk/handbook> (žiūrėta 2019 m. birželio 25 d.)
- [15] P. Rudolph, *Handbook of Crystal Growth– Bulk Crystal Growth: Basic Techniques VOLUME II, Part A* (Elsevier 2015), <https://doi.org/10.1016/C2013-0-09791-5>
- [16] <https://www.edmundoptics.com> (žiūrėta 2019 m. birželio 25 d.)
- [17] <http://eksmaoptics.com/> (žiūrėta 2019 m. birželio 25 d.)
- [18] P. Capper, *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*, (John Wiley & Sons, 2005), <https://doi.org/10.1002%2F9780470012086>

- [19] National Institute of Standards and Technology (U.S.), Laser induced damage in optical materials, in: part of the 1988– proceedings of a symposium. <https://play.google.com/store/books/details?id=t4eS0V0LqSIC&rdid=book-t4eS0V0LqSIC&rdot=1>
- [20] M.A Case, Excimer Optics: High Power Demands High Reliability (Princeton Instruments), https://www.photonics.com/Articles/Excimer_Optics_High_Power_Demands_High/a25453
- [21] A. Dubietis, *Netiesinė optika*, (Vilniaus universiteto spaustuvė, 2011)
- [22] C.B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur, Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses, *Meas. Sci. Technol.* **12**(11), 1784–1794 (2001), <http://stacks.iop.org/mt/12/1784>
- [23] R. Boyd, *Non linear optics* (Academic Press, 2008)
- [24] S.J. Mihailov, D. Grobnc, C. Hnatovsky, R.B. Walker, P. Lu, D. Coulas, H. Ding, Extreme Environment Sensing Using Femtosecond Laser-Inscribed Fiber Bragg Gratings, *Sensors* **17**(12), 2909 (2017), <https://doi.org/10.3390/s17122909>
- [25] D. Paipulas, *Lūžio rodiklio modifikavimas stikluose ir kristaluose veikiant ultratrumpaisiais lazerio impulsais*, (2011)
- [26] J.H. Crawford, L.M. Slifkin, *Point Defects in Solids– General and Ionic Crystals* (Plenum press, New York, 1972)
- [27] N. Hussein, *Materials science and engineering* (International Energy and Environment Foundation, 2017)
- [28] M. Huisinga, *Ultraviolet photoelectron spectroscopy and electron stimulated desorption from CaF₂*, (1998), <http://dx.doi.org/10.17169/refubium-5645>
- [29] J. Sils, S. Hausfeld, W. Clauß, U. Pahl, R. Lindner, M. Reichling, Impurities in synthetic fluorite for deep ultraviolet optical applications, *J. Appl. Phys.* **106**, 063109 (2009), <https://doi.org/10.1063/1.3224879>
- [30] S. Rix, *Radiation-induced Defects in Calcium Fluoride and Their Influence on Material Properties under 193 nm Laser Irradiation*, (2011)
- [31] A. España, A.G. Joly, W.P. Hess, J.T. Dickinson, Laser-Induced Damage of Calcium Fluoride, U.S. Department of Energy Journal of Undergraduate Research, 60-65 (2004)
- [32] V.M. Lisitsyn, L.A. Lisitsyna, A.I. Popov, E.A. Kotominc, F.U. Abuova, A. Akilbekov, J. Maierd, Stabilization of primary mobile radiation defects in MgF₂ crystals, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **374**, 24-28 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.002>

- [33] C. Catlow, R. James, M. Norgett. The defect structure of compounds with the rutile structure, *Journal de Physique Colloques*, **37** (C7), 443-448 (1976), <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1976799>
- [34] A.F. Fix, F.U. Abuova, R.I. Eglitis, E.A. Kotomin, A.T. Akilbekov, Ab initio calculations of the F centers in MgF₂ bulk and on the (001) surface, *Physica Scripta* **86**(3), 035304 (2012)
- [35] L. A. Lisitsyna, V. I. Korepanov, T. V. Grechkina, Effect of Temperature on Processes of Radiation-Induced Generation of Primary Defects in MgF₂ Crystals, *Optics and Spectroscopy* **95**(5), 746-750
- [36] O.E. Facey, W.A. Sibley, Optical Absorption and Luminescence of Irradiated MgF₂, *Phys. Rev.* **186**(3), 926-932 (1969), <https://doi.org/10.1103/PhysRev.186.926>
- [37] E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, V. Pishchik *Sapphire* (Springer US, 2009), <https://doi.org/10.1007/978-0-387-85695-7>
- [38] K.S. Jheeta, D.C. Jain, R. Kumar, K.B. Garg, Effect of titanium ion irradiation on the surface and defect centre formation in sapphire, *Solid State Communications* **144** (2007), 460-465, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.013>
- [39] B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen, Optical properties of lattice defects in α -Al₂O₃, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* **91**(1994), 258-262, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96227-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96227-8)
- [40] B.D. Evans, A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in α -Al₂O₃: their relation to radiation-induced electrical degradation, *Journal of Nuclear Materials* **219**(1995), 202-223, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00529-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00529-X)
- [41] D.V. Ananchenko, S.V. Nikiforov, V.N. Kuzovkov, A.I. Popov, G.R. Ramazanova, R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, H.A. Novikov, Radiation-induced defects in sapphire single crystals irradiated by a pulsed ion beam, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* **466**(2020), 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.12.032>
- [42] N.A. Kulagin, Radiative Color Centers in Doped Sapphire Crystals, *Optics and Spectroscopy*, **101**(3), 402–409 (2006), <https://doi.org/10.1134/S0030400X06090128>
- [43] D. Paipulas, *Lūžio rodiklio modifikavimas stikluose ir kristaluose veikiant ultratrumpaisiais lazerio impulsais*, (Vilnius, 2011)
- [44] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, K. Kajihara, Defects in oxide glasses, *Phys. stat. sol. (c)*, **2**(1), 15–24 (2005), <https://doi.org/10.1002/pssc.200460102>
- [45] T. Mohanty, N.C. Mishra, S.V. Bhat, P.K. Basu, D. Kanjilal, Dense electronic excitation induced defects in fused silica, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**(3151), 3151–3155 (2003), <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/24/010>

- [46] H.B. Sun, S. Juodkazis, M. Watanabe, S. Matsuo, H. Misawa, J. Nishii, Generation and Recombination of Defects in Vitreous Silica Induced by Irradiation with a Near-Infrared Femtosecond Laser, *J. Phys. Chem, B* **104**(15), 3450-3455 (2000)
- [47] N. Fukata, Y. Yamamoto, K. Murakami, M. Hase, M. Kitajima, In situ spectroscopic measurement of transmitted light related to defect formation in SiO₂ during femtosecond laser irradiation, *Appl. Phys. Lett.* **83**(17), 3495-3497 (2003), <https://doi.org/10.1063/1.1623939>
- [48] A. Zoubir, C. Rivero, R. Grodsky, K. Richardson, M. Richardson, T. Cardinal, M. Couzi, Laser-induced defects in fused silica by femtosecond IR irradiation, *Phys. Rev. B* **73**(224117), 2006, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224117>
- [49] A.R. Silin, L.N. Skuja, A.N. Trukhin, Intrinsic defects generation mechanisms in fused silica, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **38-39**(1), 195-200 (1980), [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90417-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90417-2)
- [50] K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, Formation and decay of nonbridging oxygen hole centers in SiO₂ glasses induced by F₂ laser irradiation: In situ observation using a pump and probe technique, *Appl. Phys. Lett.* **79**(12), 1757 - 1759 (2001), <https://doi.org/10.1063/1.1404407>
- [51] U. Natura, O. Sohr, R. Martin, M.Kahlke, G. Fasold, Mechanisms of radiation induced defect generation in fused silica, *Proc. SPIE 5273, Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2003*, <https://doi.org/10.1117/12.521739>
- [52] S.O. Ferreira, *Advanced topics on crystal growth*, (InTech, Croatia, 2013), <http://dx.doi.org/10.5772/46151>
- [53] A.P. Sergeev, P.B. Sergeev, V.D. Zvorykin, Change of absorption spectra structure in MgF₂ under e-beam and UV Irradiation, *Physical basis of radiation-related technologies*, 312-315 (2006)
- [54] https://www.corning.com/media/worldwide/csm/documents/HPFS%208655%20Fused%20Silica%20Brochure%202013_08_15.pdf (žiūrėta 2020 gegužės m. 25 d.)
- [55] <https://www.corning.com/media/worldwide/csm/documents/5bf092438c5546dfa9b08e423348317b.pdf> (žiūrėta 2020 gegužės m. 26 d.)