

С. Н. И в а н о в, Е. Ю. Л о к т и о н о в,
Ю. Ю. П р о т а с о в

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ФОТОННЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК НА КУРЧАТОВСКОМ ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. Ч. 1

Приведены описание разработанного оптико-диагностического модуля и методики эксперимента по исследованию оптических характеристик конденсированных сред в коротковолновом (УФ–ВУФ) диапазоне спектра с энергией квантов зондирующего синхротронного излучения $h\nu \sim 3,5 \dots 25$ эВ в вакуумных условиях и результаты экспериментального определения частотной зависимости спектров возбуждения люминесценции, квантового выхода люминесценции легкооблирающих диэлектриков на основе элементов полимерного ряда на Курчатовском источнике синхротронного излучения при допороговых для развитого поверхностного испарения значениях плотности мощности зондирующего излучения ($I_0 \sim 10^{12}$ фотон/(см²·с)) и температуре поверхности мишеней 300...77 К.

E-mail: stcpe@bmstu.ru

Ключевые слова: оптические характеристики, синхротронное излучение, спектр возбуждения, квантовый выход люминесценции, легкооблирающие диэлектрики.

Низкотемпературные легкооблирающие диэлектрики на основе элементов полимерного ряда (С, N, O, F, H) являются важным классом конструкционных материалов плазменных и фотонных энергетических установок высокой плотности мощности [1]. Эти диэлектрики, как и материалы со специальными оптическими и теплофизическими свойствами, широко используются в условиях воздействия интенсивных лучистых потоков, ударно-волновых и тепловых нагрузок, поэтому изучение их оптических характеристик (в том числе эмиссионных и абсорбционных) в широком диапазоне энергий квантов ($h\nu \sim 10^{-1} \dots 10^2$ эВ) и временных характеристик многофакторного радиационно-газодинамического воздействия необходимо как для количественного описания динамики фазовых переходов на контактной границе “твёрдое тело–газ–плазма”, так и при разработке фотонных энергогенерирующих и энергопреобразующих установок, использующих явление светозероизии и лазерной абляции. Несмотря на активное наполнение баз и банков данных оптических характеристик впервые синтезируемых полимерных и М-Д-П-структур, объем достоверных экспериментальных данных по температурной и частотной зависимостям оптических характеристик указанных материалов крайне огра-

ничен. Отметим, что и у относительно хорошо изученных полимерных материалов (и тонкопленочных структур на их основе) значения квантового выхода люминесценции, полученные различными экспериментальными группами, существенно различаются, особенно для коротковолновой области спектра [2, 3].

В фотонных энергоустановках высокой плотности мощности, таких как оптические ускорители и плазмотроны, плазменно-лазерные инжекторы, термоэмиссионные плазменно-оптические преобразователи и т.п., плазменные активные среды, в том числе и светоэрозийные, при высоких температурах ($T_e \sim 1 \dots 5$ эВ) являются источником широкополосного коротковолнового излучения с максимальной интенсивностью в ультрафиолетовой (УФ) и вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) областях спектра; температура конструктивных элементов таких энергоустановок в цикле различных импульсно-периодических режимов воздействия может изменяться от криогенных температур до температур фазовых переходов. Поэтому для расчета характеристик теплообмена необходимы данные о спектральных коэффициентах отражения и поглощения, квантовом выходе и динамике люминесценции для конструктивных материалов в УФ–ВУФ областях спектра в широком диапазоне температур с учетом технологически достижимого уровня обработки поверхности.

Как известно, измерение оптических характеристик конденсированных сред в ВУФ области спектра представляет собой значительную экспериментальную сложность, во-первых, из-за отсутствия достаточно ярких (не менее $1 \text{ мкВт}/(\text{мрад}^2 \cdot \text{нм})$) и широкополосных источников излучения в этой области спектра, во-вторых, из-за необходимости проведения прецизионных измерений в вакууме. Исследования по спектроскопии конденсированных сред в ВУФ области спектра выполняются в основном с использованием газоразрядных источников с линейчатым эмиссионным спектром, что ограничивает экспериментальные возможности в этом спектральном диапазоне как по числу доступных частот, так и по спектральной яркости зондирующих источников; решить эту задачу помогает использование синхротронного излучения.

Синхротронное излучение (СИ) — как излучение релятивистских заряженных частиц, возникающее при их движении по криволинейным траекториям в поперечных магнитных полях, благодаря своим уникальным свойствам в значительной мере определяет уровень современных экспериментальных исследований в области оптики конденсированных сред. Высокая спектральная яркость, непрерывный (от инфракрасной до рентгеновской области) эмиссионный спектр, острая направленность и высокая степень поляризации, возможность точного

определения спектральных и энергетических характеристик зондирующего источника обеспечивают успешное использование синхротронных излучателей в качестве рабочего инструмента в оптике и метрологии с предельной для существующих ВУФ-монокроматоров степенью монохроматизации коротковолнового излучения.

Целью настоящей работы является исследование оптических характеристик — спектров возбуждения, квантового выхода люминесценции — образцов конструкционных материалов фотонных энергоустановок в широком диапазоне температур и энергий квантов УФ- и ВУФ-излучения.

Экспериментальные условия и исследуемые материалы. *Оптическая схема диагностического модуля.* Специализированный Курчатовский синхротронный источник ВУФ-излучения на основе электронного накопителя “Сибирь-1” характеризуется следующими параметрами: энергия линейного ускорителя электронов 80 МэВ, энергия промежуточного накопителя электронов 450 МэВ; критическая длина волны 6,13 нм; ток 100 мА; давление $10^{-7} \dots 10^{-8}$ Па; радиус электронной орбиты — 1 м; время жизни электронного пучка при токе 100 мА ~ 1 ч. Для обеспечения оптимальных условий транспорта коротковолнового (УФ–ВУФ) излучения в канале диагностической станции и уменьшения окисления поверхности дифракционных решеток монокроматора рабочий объем разработанного диагностического модуля станции вакуумируется (рис. 1, 2). Необходимость непосредственного соединения с рабочей полостью ускорительно-накопительного кольца (УНК) синхротрона “Сибирь-1” определяет глубину разрежения не хуже 10^{-8} мбар. Для уменьшения времени вакуумирования диагности-

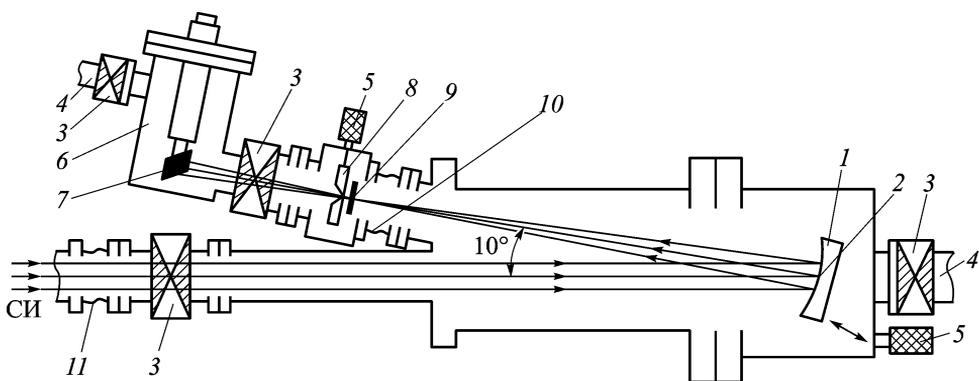


Рис. 1. Оптическая схема диагностического модуля:

1 — дифракционная решетка; 2 — ось вращения решетки; 3 — вакуумный вентиль; 4 — патрубок дифференциальной откачки; 5 — шаговый электродвигатель; 6 — криостат; 7 — охлаждаемый держатель образца; 8 — выходная щель; 9 — блок оптических фильтров для устранения высших порядков; 10 — сильфон компенсации дефокусировки; 11 — выходной патрубок канала СИ ускорительно-накопительного кольца

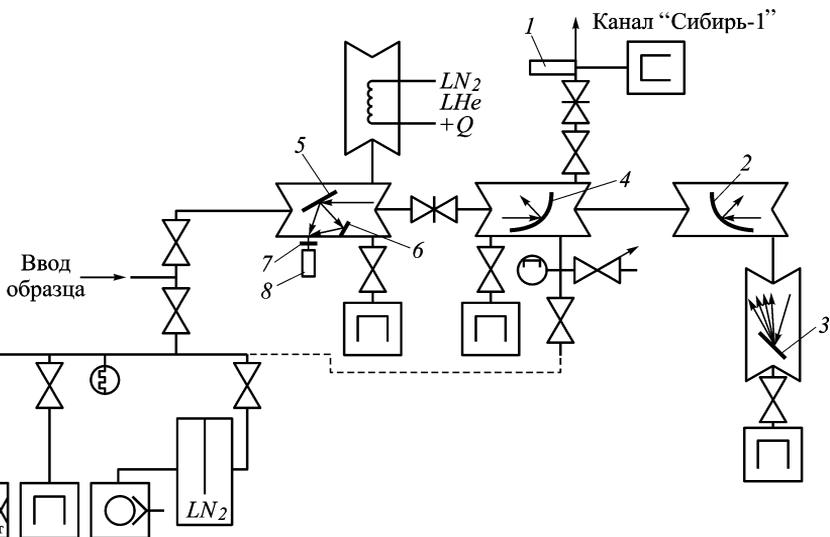


Рис. 2. Вакуумная схема диагностического модуля:

1 – ФЭУ регистрации опорного сигнала; 2 – зеркало фокусировки на дифракционную решетку; 3 – дифракционная решетка; 4 – зеркало фокусировки на мишень; 5 – мишень; 6 – люминофор; 7 – сменный оптический фильтр; 8 – ФЭУ измерения сигнала

ческого модуля после замены исследуемого образца применен специальный порт загрузки, необходимый объем которого на время разгерметизации изолируется от всех остальных трактов диагностического модуля.

В диагностическом модуле установлен монохроматор нормально-го падения, собранный по схеме Водсворта с вертикальной плоскостью дисперсии с горизонтальной щелью (рис. 3). Такой выбор щели монохроматора обусловлен свойствами СИ: фиксированное положение источника излучения; размеры источника СИ составляют 3 мм по горизонтали и 0,3 мм по вертикали, что обеспечивает более высокое разрешение монохроматора; интенсивность излучения в плоскости орбиты составляет 7/8 общей интенсивности излучения и имеет высокую степень линейной поляризации ВУФ. Излучение накопителя направляется на вогнутую сферическую дифракционную решетку с вольфрамовым покрытием (радиус кривизны 1 м, $V = 600$ штрих/мм, рабочая поверхность имеет размер 50×40 мм, полоса максимума концентрации энергии в спектре составляет около 60 нм).

Монохроматор диагностической станции рассчитан для работы в спектральной области от 3,5 до 35 эВ. Дифрагированное излучение фокусируется на выходной щели, за которой установлен азотный криостат. Расстояние от излучающего сгустка электронов до дифракционной решетки ~ 10 м. Угол между направлениями падающего и отражающего излучения составляет $\sim 10^\circ$. Сканирование по спектру

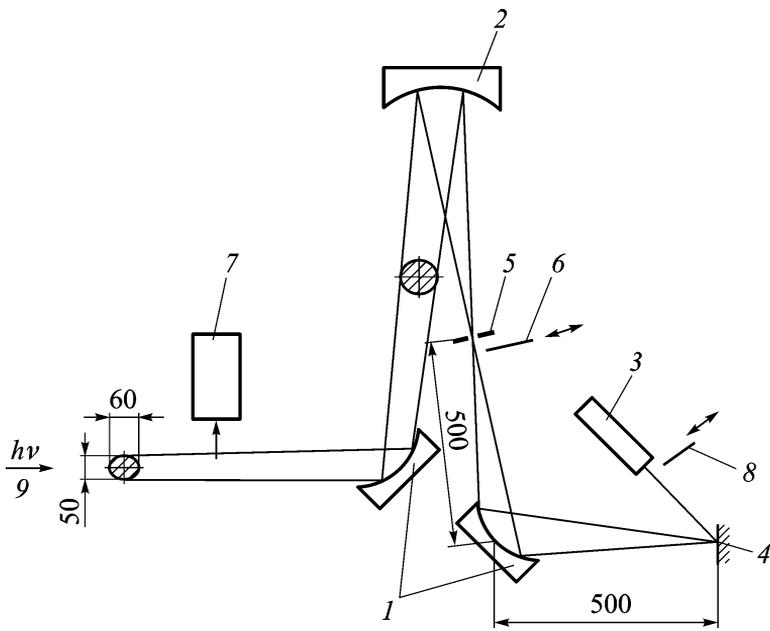


Рис. 3. Оптическая схема измерения спектров возбуждения люминесценции:

1 – тороидальное Au-зеркало; 2 – дифракционная решетка (Al, сфера $R = 1$ м, реплика 600 штр./мм); 3 – ФЭУ-100 для регистрации интенсивности люминесценции; 4 – мишень; 5 – щель вакуумного монохроматора; 6 – оптические фильтры (MgF_2 , кристаллический кварц); 7 – ФЭУ для измерения опорного сигнала; 8 – сменные оптические фильтры; 10 – канал ввода синхротронного излучения

осуществляется посредством электромеханического привода шаговым двигателем, поворачивающим решетку с большой точностью (погрешность $\sim 0,02$ нм/шаг) вокруг оси, проходящей через центр решетки и параллельной плоскости орбиты.

Для устранения высших порядков перед выходной щелью введены полосовые фильтры из кварцевого стекла (SiO_2) (интервал $\lambda > 180$ нм) и фторида магния (MgF_2) (115...200 нм); градуировку прибора по длинам волн осуществляют с помощью уравнения решетки, а проверку градуировки и разрешающей способности проводят по линиям поглощения различных инертных газов при $\lambda > 115$ нм при напуске газа в криостат, отделенный от вакуумной системы в канале окном из кристалла MgF_2 .

Излучение от облучаемой конденсированной мишени регистрируется фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100, работающим в режиме счета фотонов, перед фотокатодом которого установлены сменные оптические фильтры. Поскольку ширина выходной щели монохроматора при сканировании по спектру не меняется, то интенсивность падающего на исследуемый образец излучения в рабочей спектральной области изменяется примерно на порядок. Максимум спектра за выходной щелью монохроматора приходится на область ~ 60 нм,

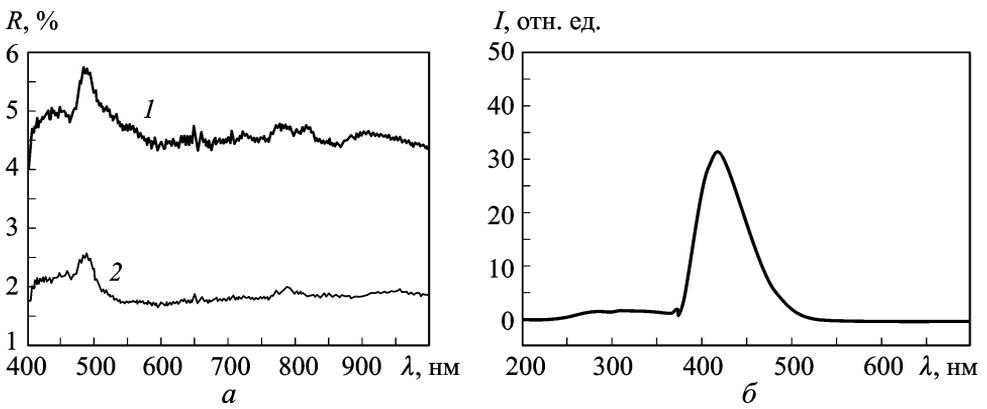


Рис. 4. Спектр отражения исследуемых образцов в видимом и ближнем ИК диапазонах при нормальных условиях (*а*) (1 – $(\text{CH}_2\text{O})_n$; 2 – $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$) и спектр люминесценции салицилата натрия (*Г* – интенсивность люминесценции) (*б*)

при этом поток фотонов в спектральном интервале $\Delta\lambda \sim 1 \text{ нм}$ при $\lambda \sim 100 \text{ нм}$ ($h\nu \sim 12,4 \text{ эВ}$) составляет $\sim 10^{10}$ фотон/с.

Особый интерес представляет исследование спектральных оптических характеристик массивных механически полированных образцов-мишеней конструкционных материалов, используемых в реальных конструкциях фотонных энергоустановок для генерации газовой-плазменных потоков, на основе элементов полимерного ряда (фторопласт-4 $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ и полиформальдегид $(\text{CH}_2\text{O})_n$). Состояние поверхности исследуемых образцов характеризуется профилограммами и спектрами отражения в видимом диапазоне ($h\nu \sim 1,2 \dots 3,1 \text{ эВ}$), приведенными на рис. 4, *а*.

В разработанной схеме измерения оптических характеристик образцов зондирующее излучение от поверхности мишени после отражения попадает на пластину из салицилата натрия ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$), закрепленную на стенке вакуумной камеры. Салицилат натрия выбран в качестве эталонного материала, так как в исследуемом спектральном диапазоне (3,5... 25 эВ) имеет постоянный квантовый выход люминесценции $\eta \sim 0,6$ [4]. Поэтому поток фотонов от люминесцирующего кристалла салицилата натрия используется не только для измерения отраженного сигнала, но и для регистрации распределения спектральной плотности мощности потока излучения, падающего на мишень после прохождения монохроматора. Интенсивность люминесценции салицилата натрия (максимум при 410 нм (рис. 4, *б*)) регистрируется фотоумножителем ФЭУ-100, перед которым установлены однолинзовый объектив и оптический фильтр, пропускающий излучение в диапазоне 390... 460 нм. В схеме измерения спектра возбуждения квантового выхода люминесценции поток фотонов люминесцирующей мишени, отражаясь от поворотного зеркала, проходит через сменный

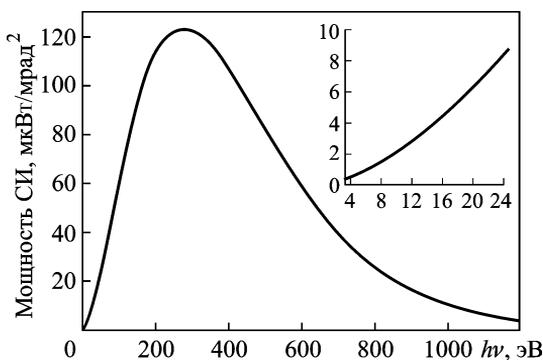


Рис. 5. Расчетный спектр СИ в электронном УНК синхротрона при токе пучка электронов 100 мА

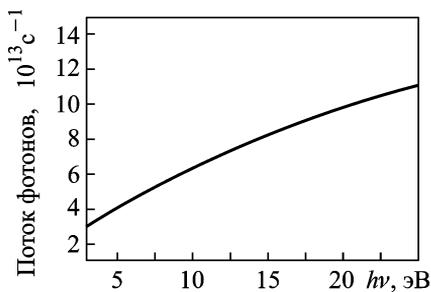


Рис. 6. Расчетный поток фотонов на входе в монохроматор при токе пучка в УНК синхротрона 100 мА

оптический фильтр и фокусируется на чувствительном элементе фотомножителя, сигнал которого, преобразованный аналогово-цифровым преобразователем (динамический диапазон 12 бит), усреднялся по результатам 30 измерений.

Результаты расчета спектра СИ в канале электронного накопителя синхротрона “Сибирь-1” и расчетный поток фотонов на входе в монохроматор приведены на рис. 5 и 6. Несмотря на то что параметры собственно синхротронного источника излучения рассчитываются, метрология излучения непосредственно в зоне воздействия представляет собой сложную задачу, так как после прохождения оптической схемы ВУФ-монохроматора параметры излучения существенно изменяются. Зеркала и дифракционная решетка монохроматора имеют

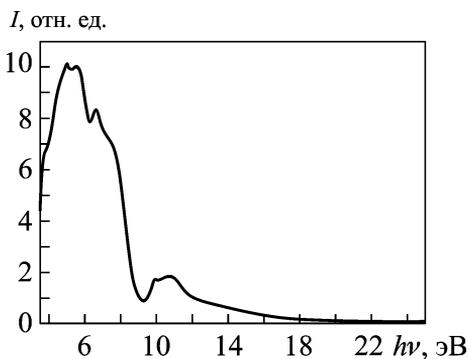


Рис. 7. Спектр возбуждения люминесценции $C_7H_5NaO_3$ (спектральный интервал 390...460 нм), принятый за эквивалент спектральной плотности мощности падающего на мишень излучения при токе пучка электронов в УНК синхротрона 100 мА

нестабильные спектры отражения, состояние их поверхности изменяется с течением времени и для определения спектральной плотности мощности излучения, падающего на мишень, необходимо использовать ВУФ-детекторы, люминофоры с постоянным квантовым выходом люминесценции в рассматриваемом диапазоне возбуждающего излучения или поверенные ВУФ-спектрометры.

Экспериментальные результаты. На рис. 7–9 приведены характерные участки спектров возбуждения и квантового выхода люминесценции полимерных мише-

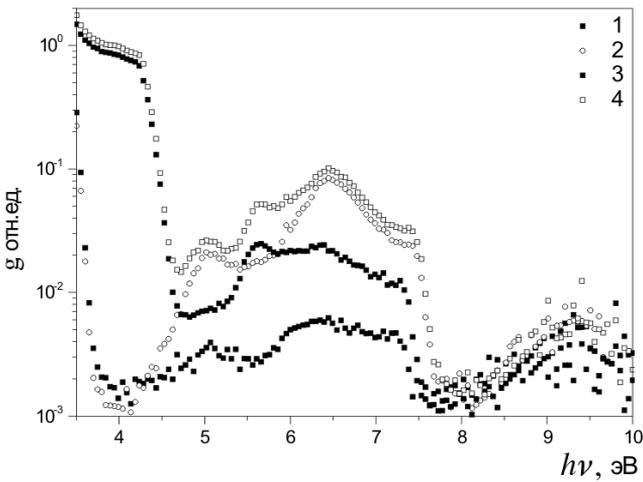


Рис. 8. Зависимость квантового выхода люминесценции $(C_2F_4)_n$ от энергии падающих квантов:

I — на участке спектра люминесценции $\Delta h\nu \sim 2,918 \dots 3,937$ эВ при температуре $T_1 = 298$ К; 2 — $\Delta h\nu \sim 2,918 \dots 3,937$ эВ, $T_2 = 77$ К; 3 — $\Delta h\nu \sim 2,696 \dots 3,179$ эВ, $T_3 = 298$ К; 4 — $\Delta h\nu \sim 2,696 \dots 3,179$ эВ, $T_4 = 77$ К

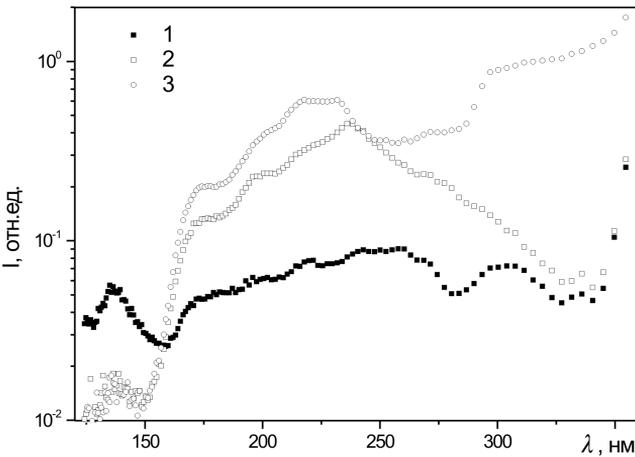


Рис. 9. Спектр возбуждения люминесценции $(CH_2O)_n$ -мишени в зависимости от длины волны падающего излучения:

I — на участке спектра люминесценции $\Delta \lambda \sim 315 \dots 425$ нм при температуре $T_1 = 298$ К; 2 — $\Delta \lambda \sim 315 \dots 425$ нм, $T_2 = 77$ К; 3 — $\Delta \lambda \sim 390 \dots 460$ нм, $T_3 = 77$ К

ней из фторопласта-4 и полиформальдегида. Спектр возбуждения люминесценции для $(C_2F_4)_n$ -мишеней содержит ряд областей с максимумами в полосах $\Delta h\nu \sim 3,5 \dots 4,0$ эВ, $5,5 \dots 6,5$ эВ, $9,0 \dots 9,5$ эВ; максимальная интенсивность люминесценции регистрируется в УФ-диапазоне (315...390 нм), а минимальная — в оранжево-красной ($\lambda > 580$ нм) области спектра, что соответствует известным данным NIST о спектре люминесценции этих полимеров, полученным при

использовании газоразрядных источников УФ-возбуждения спектров люминесценции [6].

Анализ спектров возбуждения люминесценции (как и спектральных зависимостей квантового выхода люминесценции) в диапазоне энергии квантов $h\nu \sim 3,5 \dots 25$ эВ показывает их качественное соответствие схемам энергетических уровней, между которыми осуществляется перенос энергии возбуждения в полимерных материалах, содержащих хромофорные группы (фрагменты молекул с активными оптическими свойствами).

Качественный анализ регистрируемых спектральных зависимостей квантового выхода люминесценции массивных мишеней из исследуемых полимеров в области энергии возбуждения ($h\nu \sim 2,918 \dots 3,937$ эВ) показывает (в отличие от тонкопленочных мишеней) отсутствие характеристических (шириной $10 \dots 20$ нм на полувысоте) полос на коротковолновом крае спектра люминесценции; эти полосы для тонкопленочных $(C_2F_4)_n$ - и $(CH_2O)_n$ -мишеней регистрируются при значениях, смещенных на $\sim 0,25 \dots 0,30$ эВ от центра линии возбуждения ($\sim 3,7$ эВ), и являются типичными (экситоноподобными) полосами; интенсивность аналогичных полос ($\Delta h\nu \sim 3,5 \dots 4,5$ эВ) с ростом температуры уменьшается, полосы расширяются, а положение их смещается к низкоэнергетичному краю спектра. Относительная интенсивность регистрируемых широких полос в видимой области спектра при уменьшении температуры уменьшается; такие полосы принято характеризовать как рекомбинационные с участием локальных центров (дефектов структуры).

Различие спектров возбуждения люминесценции массивных образцов, полученных по разным технологиям, особенно резко проявляется для $(CH_2O)_n$. В отличие от образцов, полученных из расплавов, образцы, полученные из растворов, содержат добавки антиоксидантов, однако характерные полосы обусловлены люминесценцией основного материала, а не технологическими добавками.

Особый интерес представляет выяснение природы регистрируемых полос люминесценции (квантового выхода люминесценции) в УФ области спектра, так как активное поглощение излучения в этой спектральной области является причиной деградации полимеров. Так, кванты с энергией $h\nu \sim 3,3 \dots 3,8$ эВ приводят к разрыву (C–C, C–F, CH–CH) связей в полимерных цепях с образованием, например, метил-радикалов; при этом скорость деградации полимеров данного типа максимальна при $h\nu \sim 3,7 \dots 3,8$ эВ.

Для этих участков спектра (как и для УФ-полос экситонной люминесценции полупроводников) характерно сужение, рост интенсивности и сдвиг в коротковолновую область спектра при понижении

температуры. Несмотря на внешнюю аналогию между спектрами полимерных и полупроводниковых тонкопленочных структур, известная неопределенность энергетической зоны полимеров не позволяет использовать их для детальной интерпретации УФ-полос в регистрируемых спектрах.

Поскольку эффект уменьшения эффективности люминесценции во время действия источника возбуждения не проявляется, то можно считать, что параллельно с разрушением связей с достаточной скоростью идет процесс их восстановления, т.е. возможно проявление люминесценции рекомбинационного излучения, генерируемого при восстановлении валентных связей в полимерной цепи. Отметим, что полученные результаты могут быть использованы при анализе светоэрозионных процессов и синтезе новых полимерных материалов сложного химического состава с хромофорными группами и с необходимыми оптическими эмиссионными и абсорбционными свойствами. Полученные новые экспериментальные данные об оптических характеристиках данных веществ в спектральных областях, доступных для сравнения, являются разделом электронной базы экспериментальных и расчетно-теоретических данных о термодинамических, оптических и транспортных характеристиках активных сред и конструкционных материалов плазменных и фотонных энергетических установок, создаваемой для ИК–МР диапазона спектра и температур $10^{-3} \dots 10^2$ эВ [8].

Исследования выполняются при поддержке РФФИ, грант № 08-08-12047.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том: В 4 кн. / Под ред. В.Е. Фортова. – М.: Наука, 2000.
2. David R. Lide, ed., CRC Handbook of chemistry and physics, 2007, (87th Edition), <http://www.hbcpnetbase.com>>
3. Weber M. J. Handbook of optical materials. CRC press, 2003. – 499 p.
4. Зайдель А. Н., Шрейдер Е. Я. Спектроскопия вакуумного ультрафиолета. – М.: Наука, 1967. – С. 86–112.
5. Протасов Ю. Ю., Семенов А. М. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70, № 3. – С. 49–56.
6. Протасов Ю. Ю., Семенов А. М., Щепанюк Т. С. // Теплофизика высоких температур. – 2003. – Т. 41, № 4. – С. 119–131.
7. Протасов Ю. С., Протасов Ю. Ю. // Доклады РАН. – 2002. – Т. 387, № 5. – С. 98–102.
8. Протасов Ю. Ю., Телех В. Д. Термодинамические, оптические и транспортные свойства рабочих веществ плазменных и фотонных энергетических установок: В 3 т. / Под ред. Ю.С.Протасова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2002.

Статья поступила в редакцию 30.04.2009

С.Н. Иванов родился в 1945 г., в 1968 г. окончил МГУ им. М.В. Ломоносова. Канд. физ.-мат. наук, главный специалист Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий. Автор 27 научных работ в области люминесценции и исследования оптических свойств твердых тел.

S.N. Ivanov (b. 1945) graduated from the Lomonosov Moscow State University in 1968. Ph. D. (Phys.-Math.), chief specialist of the Kurchatov center of synchrotron radiation and nanotechnologies. Author of 27 publications. Specializes in the field of luminescence, study of optical properties of solid bodies.

Е.Ю. Локтионов родился в 1984 г., в 2007 г. окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана. Аспирант кафедры “Газотурбинные и неградиционные установки”. Специализируется в области фотонной энергетики.

Ye.Yu. Loktionov (b. 1984) graduated from the Bauman Moscow State Technical University in 2007. Post-graduate of "Gas-turbine and Non-traditional Plants" of the Bauman Moscow State Technical University. Specializes in the field of photon energy.

Юрий Юрьевич Протасов — д-р техн. наук, доцент кафедры “Газотурбинные и неградиционные установки” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 100 научных работ в области фотонной энергетики.

Yu.Yu. Protasov — D. Sc. (Eng.), assoc. professor of “Gas-Turbine and Non-Traditional Facilities” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than over 100 publications in the field of photon energy.