

С. Н. Иванов, Е. Ю. Локтионов,  
Ю. Ю. Протасов

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТРАЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД ПОЛИМЕРНОГО РЯДА В КОРОТКОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

*Описаны разработанная оптическая схема и методика эксперимента с использованием зондирующего синхротронного излучения в вакуумных условиях. Приведены результаты экспериментального определения спектральных коэффициентов отражения диэлектриков на основе элементов полимерного ряда в коротковолновом диапазоне спектра ( $h\nu \sim 3,5 \dots 25$  эВ) на источнике синхротронного излучения в Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий при допороговых для развитого поверхностного испарения значениях плотности мощности синхротронного излучения и температуре поверхности конденсированных мишеней 300...77 К.*

**E-mail:** [stcpe@bmstu.ru](mailto:stcpe@bmstu.ru)

**Ключевые слова:** спектральные коэффициенты отражения, конденсированные среды, полимеры, оптико-диагностический модуль, источник синхротронного излучения.

Экспериментальное определение спектральных коэффициентов отражения конденсированных сред полимерного ряда в коротковолновой области спектра представляет помимо общезначимого и значительный практический интерес, что связано с разработкой широкого спектра плазменно-оптических устройств и систем высокой плотности мощности, в которых оптические материалы находятся в непосредственном контакте с излучающей активной средой. В настоящее время практически отсутствуют экспериментальные данные о спектральных коэффициентах отражения и поглощения оптических материалов в ВУФ области спектра как в условиях развитого поверхностного испарения, так и в условиях плазменной экранировки падающего излучения [1, 2]. Информативным параметром, характеризующим эффективность преобразования энергии при лазерном воздействии на конденсированные и газоплазменные среды, является коэффициент отражения. Несмотря на активное создание баз и банков оптических данных, объем надежных экспериментальных данных (в том числе и по температурной и частотной зависимостям коэффициентов отражения  $R(\lambda, T)$ ) крайне ограничен даже для узких температурных и спектральных интервалов. Отметим, что и для относительно хорошо изученных материалов с зеркально-диффузным характером отражения (и тонкопленочных структур на их основе) значения нормальнополусферических коэффициентов отражения  $R(\lambda, T)$ , исследованных

разными группами экспериментаторов, существенно отличаются, особенно в коротковолновой области спектра [3].

Например, для количественного анализа радиационно-газодинамических процессов взаимодействия мощного оптического излучения с конденсированными активными средами и конструкционными материалами плазменно-фотонных энергетических установок высокой плотности мощности (использующих активные светоэрозионные процессы генерации и нагрева газоплазменных потоков), динамики импульсных фазовых переходов, характеризующих эффективность преобразования энергии излучения в них, необходимы экспериментальные данные о температурных и частотных зависимостях оптических характеристик облучаемых мишеней.

Далее кратко описаны: техника эксперимента по исследованию оптических характеристик конденсированных сред в вакуумных условиях и результаты экспериментального определения частотной зависимости коэффициентов отражения ряда диэлектриков в коротковолновом (УФ–ВУФ) диапазоне спектра на источнике синхротронного излучения в Курчатовском центре синхронного излучения и нанотехнологий при допороговых для развитого поверхностного испарения значениях плотности мощности зондирующего излучения ( $I_0 \approx 10^{12}$  фотон/(см<sup>2</sup>·с)) и температурах поверхности конденсированных мишеней 300...77 К.

Как известно, особенность взаимодействия полимеров с коротковолновым ВУФ-излучением — это инициирование активных фотохимических реакций, приводящих к фотодеструкции (светоэрозии) материала, более существенной, чем разрушение вследствие интенсивных тепловых процессов. Данные по частотным зависимостям коэффициентов отражения металлов в ВУФ области спектра, как правило, получены для специально напыленных тонких пленок или выращенных кристаллов при температуре порядка 300 К [4]. Данные о спектральных коэффициентах отражения полимеров противоречивы и, как правило, приводятся для диффузного отражения при скользящем падении излучения [5]. При этом коэффициенты отражения полимеров зависят не только от состояния поверхности образца, но и от особенностей технологии его производства, степени полимеризации, ориентации макромолекул; это и обуславливает актуальность исследования спектральных коэффициентов отражения реальных конструкционных материалов, поверхности которых обработаны на технологически достижимом уровне в широком диапазоне температур.

Следует отметить, что при исследовании спектров отражения твердых тел, используя дисперсионные соотношения Камерса–Кронига и формулы Френеля, можно определить электронные характеристики и

их особенности на поверхности, а также изменение этих характеристик при модификации состояния поверхности; это достигается при определении из спектров отражения оптических констант вещества (показателя преломления и коэффициента поглощения), знание которых позволяет оценить и определить спектр поверхностных и объемных плазмонов, энергии которых являются характеристическими для данного вещества.

**Экспериментальные условия и методики.** Экспериментальное исследование спектральных зависимостей коэффициентов отражения оптических материалов в вакууме проводилось на разработанном диагностическом модуле, позволяющем определять энергию и мощность зондирующего коротковолнового излучения и излучения, прошедшего в апертуру приемника и также рассеянного под различными углами по отношению к оптической поверхности.

Как известно, измерение спектральных коэффициентов отражения/поглощения в ВУФ области спектра представляет собой значительную экспериментальную сложность, во-первых, из-за отсутствия достаточно ярких (не менее 1 мкВт/(мрад<sup>2</sup>·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 (СИ).

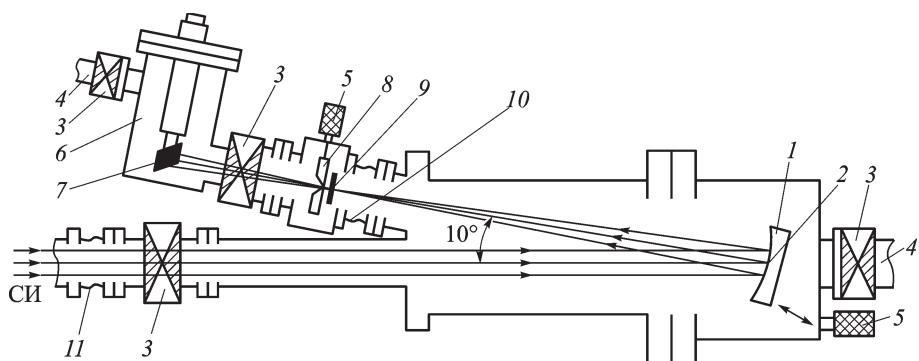
Синхротронное излучение так же, как и излучение релятивистских заряженных частиц, возникающее при их движении по криволинейным траекториям в поперечных магнитных полях, благодаря своим уникальным свойствам в значительной мере определяет уровень современных экспериментальных исследований в области оптики 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-монохроматоров степенью монохроматизации коротковолнового излучения [6].

*Оптическая схема диагностической станции.* 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  $\sim 1$  ч.

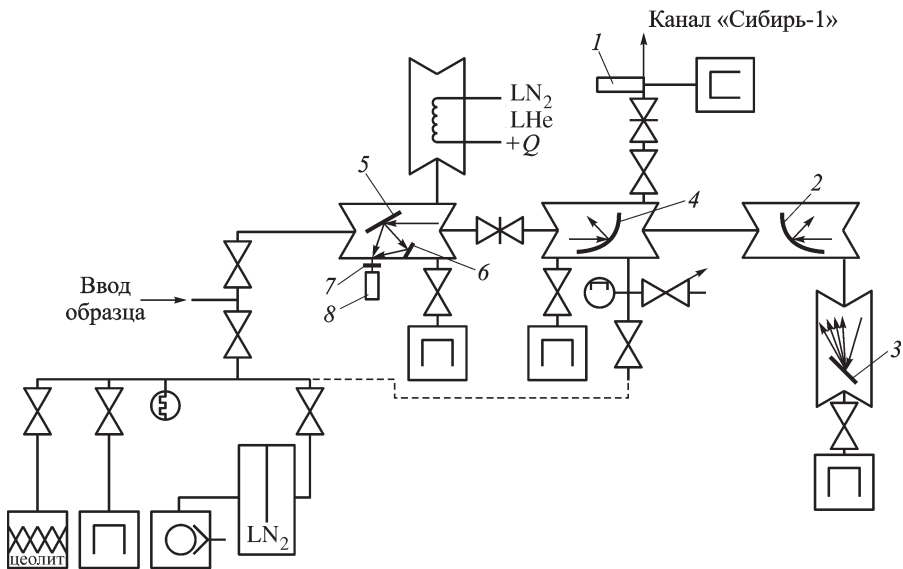
Для обеспечения оптимальных условий транспортировки коротковолнового (УФ–ВУФ) излучения в канале диагностической станции и уменьшения окисления поверхности дифракционных решеток монокроматора рабочий объем диагностического модуля станции вакуумируется (рис. 1, 2), необходимость непосредственного соединения с рабочей полостью ускорительно-накопительного кольца “Сибирь-1” определяет глубину разрежения не хуже  $10^{-8}$  мбар. Для уменьшения времени вакуумирования диагностического модуля после замены исследуемого образца использован специальный порт загрузки, минимальный необходимый объем которого на время разгерметизации изолируется от всех остальных трактов диагностической станции.

В диагностическом модуле установлен монокроматор нормального падения, собранный по схеме Водсворта, с вертикальной плоскостью дисперсии с горизонтальной щелью. Такой выбор щели монокроматора обусловлен: фиксированным положением источника излучения; размерами источника СИ (3 мм по горизонтали, 0,3 мм по вертикали, что обеспечивает более высокое разрешение монокроматора); интенсивностью излучения в плоскости орбиты (что составляет 7/8 общей интенсивности излучения), имеющей высокую линейную поляризацию. Излучение накопителя (рис. 3) направляется на вогнутую сферическую дифракционную решетку с вольфрамовым покрытием (радиус кривизны 1 м,  $V = 600$  штрих/мм, рабочая поверхность  $50 \times 40$  мм, максимум концентрации энергии в спектре около 60 нм). Монокроматор диагностической станции рассчитан для работы в спектральной



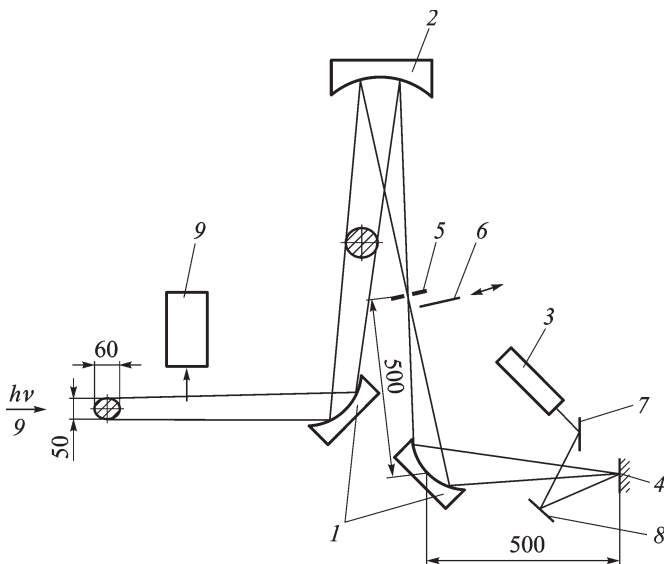
**Рис. 1. Оптическая схема диагностического модуля:**

1 – дифракционная решетка; 2 – ось вращения решетки; 3 – вакуумный вентиль; 4 – патрубок откачки; 5 – шаговый двигатель; 6 – криостат; 7 – охлаждаемый держатель образца; 8 – выходная щель; 9 – блок светофильтров для устранения высших порядков; 10 – сильфон, позволяющий компенсировать дефокусировку; 11 – выходной патрубок канала СИ



**Рис. 2. Вакуумная схема диагностического модуля:**

1 – ФЭУ измерения опорного сигнала; 2 – зеркало фокусировки на дифракционную решетку 3; 4 – зеркало фокусировки на мишень 5; 6 – люминофор; 7 – сменный фильтр из цветного стекла; 8 – ФЭУ измерения сигнала



**Рис. 3. Оптическая схема измерения спектральных коэффициентов отражения и пропускания:**

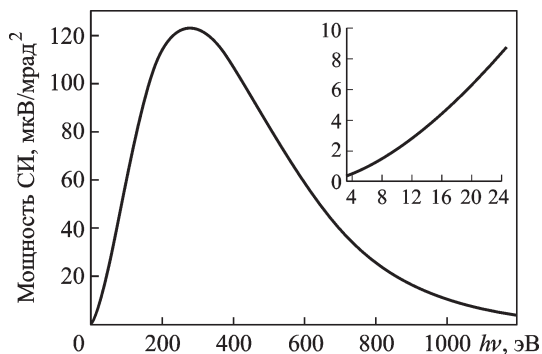
1 – тороидальное зеркало (Au); 2 – дифракционная решетка (Al); сфера  $R = 1$  м; реплика 600 штр./мм; 3 – ФЭУ регистрации отраженного сигнала; 4 – мишень; 5 – щель монохроматора; 6 – сменный фильтр из  $MgF_2$  или кристаллического кварца; 7 – поворотное зеркало (Al); 8 – экран (салицилат натрия); 9 – ФЭУ регистрации опорного сигнала

области от 3,5 до 35 эВ. Диафрагмированное излучение фокусируется на выходной щели, за которой установлен азотный криостат. Расстояние от излучающего пучка электронов до дифракционной решетки  $\sim 10$  м. Угол между направлениями падающего и отражающего излучения составляет  $\sim 10^\circ$ . Сканирование по спектру осуществляется через электромеханический привод шаговым двигателем, поворачивающим решетку с большой точностью (погрешность  $\sim 0,02$  нм/шаг) вокруг оси, проходящей через центр решетки параллельно плоскости орбиты.

Для устранения высших порядков дифракции перед выходной щелью вводились полосовые фильтры из кварцевого стекла ( $\text{SiO}_2$ ) (интервал  $\lambda > 180$  нм) и фторида магния ( $\text{MgF}_2$ ) (115...200 нм); градуировку прибора по длинам волн осуществляли с помощью уравнения решетки. Проверка градуировки и разрешающей способности проводилась по линиям поглощения различных инертных газов при  $\lambda > 115$  нм и напуске газа в криостат, отделенный от вакуума в канале окном из кристалла  $\text{MgF}_2$ . Специализированный азотный криостат, установленный за выходной щелью монохроматора, позволяет измерять спектры пропускания, отражения и возбуждения люминесценции в интервале температур 77...300 К.

Регистрация излучения от облучаемой конденсированной мишени проводилась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100, работающим в режиме счета фотонов, перед фотокатодом которого были установлены сменные оптические фильтры. Поскольку ширина выходной щели монохроматора при сканировании по спектру не изменяется, то интенсивность падающего на исследуемый образец излучения в рабочей спектральной области изменялась примерно на порядок. Максимум спектра за выходной щелью монохроматора приходился на область порядка 60 нм, при этом поток фотонов в спектральном интервале  $\Delta\lambda \sim 1$  нм при  $\lambda \sim 100$  нм ( $h\nu \sim 12,4$  эВ) на образец составлял  $\sim 10^{10}$  фотон/с.

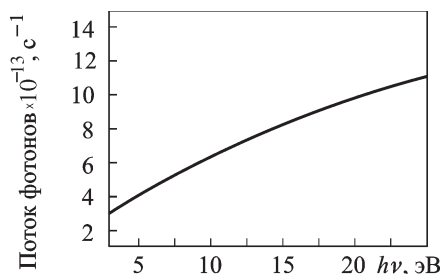
**О методике исследования спектров отражения конденсированных сред.** В применяемой схеме измерения спектров отражения СИ, отражаясь от поверхности мишени, попадает на пластину из салицилата натрия ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ ), закрепленную на стенке вакуумной камеры. Салицилат натрия выбран в качестве эталонного материала, так как в спектральном диапазоне 3,5...80 эВ имеет постоянный квантовый выход люминесценции  $\eta \sim 0,6$ . 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 (рис. 4).



**Рис. 4.** Расчетный спектр СИ в электронном накопительном кольце синхротрона “Сибирь-1” при токе 100 мА

Для регистрации потока зондирующего излучения во входном тракте ВУФ-монохроматора установлено ФЭУ (ФЭУ-83) регистрации опорного сигнала (поз. 9, см. рис. 3); в отличие от отраженного сигнала в данном случае регистрируется поток не узкополосного, а широкополосного излучения и интенсивность опорного сигнала пропорциональна току электронов в канале синхротрона. Поскольку флуктуация энергии электронов пренебрежимо мала, т.е. спектр излучения неизменен, использование данных об интегральной яркости справедливо при оценке спектральной яркости зондирующего излучения. Полученные результаты приводились к яркости, соответствующей току электронов, равному 100 мА. Спектральные измерения проводились при температурах 298 и 77 К.

Результаты расчета спектра СИ в канале электронного накопителя синхротрона “Сибирь-1” приведены на рис. 5. Несмотря на то, что параметры собственно СИ достаточно точно рассчитываются, метрология излучения непосредственно в зоне воздействия представляет собой непростую задачу, так как после прохождения оптической схемы ВУФ-монохроматора параметры излучения существенно изменяются. Зеркала и дифракционная решетка монохроматора имеют нестабильные спектры отражения, состояние их поверхностей изменяется с течением времени. Для определения спектральных плотностей мощности излучения, падающего на мишень, необходимо использовать ВУФ-детекторы, люминофоры с постоянным квантовым выходом люминесценции в рассматриваемом диапазоне возбуждающего излучения или поверенные ВУФ-спектрометры.



**Рис. 5.** Расчетный поток фотонов на входе в ВУФ-монохроматор при токе 100 мА

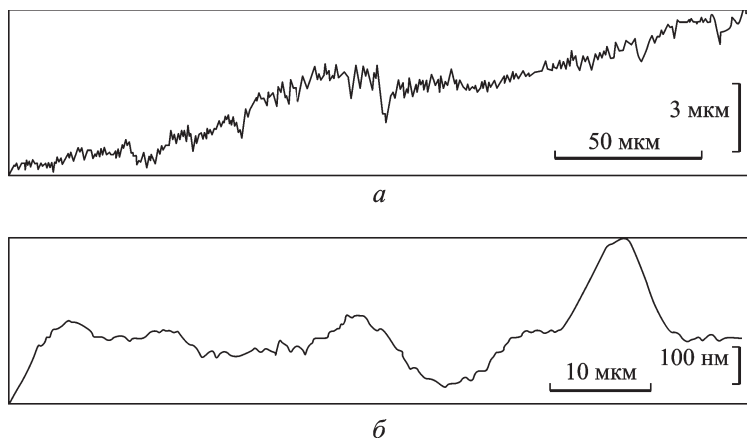


Рис. 6. Профилограммы поверхности мишеней  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  (а) и  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$  (б)

Особый интерес представляет исследование спектральных оптических характеристик массивных образцов конструкционных материалов, механически полированных образцов-мишеней для элементов реальных конструкций фотонных энергоустановок из легкоаблирующих диэлектриков, используемых для генерации газоплазменных потоков, на основе элементов полимерного ряда (фторопласт-4  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$  и полиформальдегид  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ). Характеризующие состояние поверхности исследуемых образцов профилограммы и спектры отражения в видимом диапазоне ( $h\nu \approx 1,2 \dots 3,1$  эВ) приведены на рис. 6.

**Экспериментальные результаты.** Спектральная зависимость коэффициентов отражения в БИК–УФ области спектра имеет различные значения для исследуемых полимеров (см. рис. 6) в атмосферных условиях. На рис. 7 и 8 приведены спектральные коэффициенты отражения полимеров, определенные при различных температурах ( $T_1 \approx 300$  К,  $T_2 \approx 77$  К) мишеней. При нагреве в условиях даже высокого вакуума

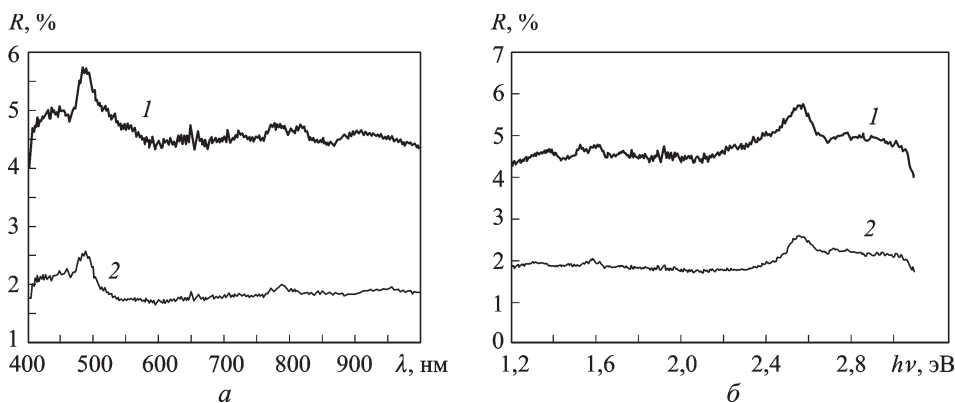
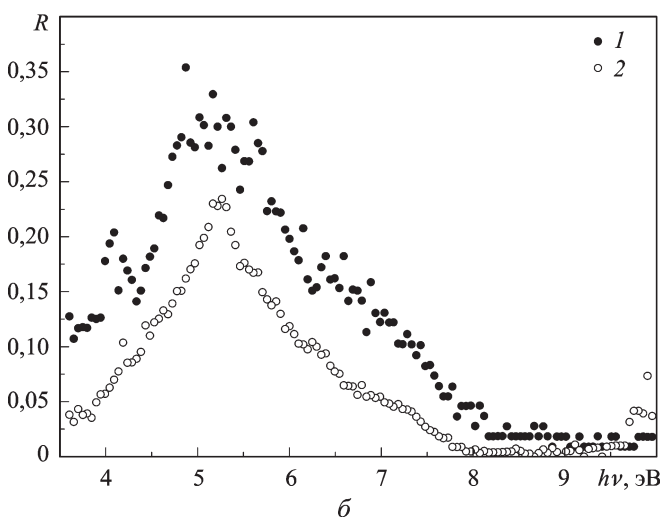
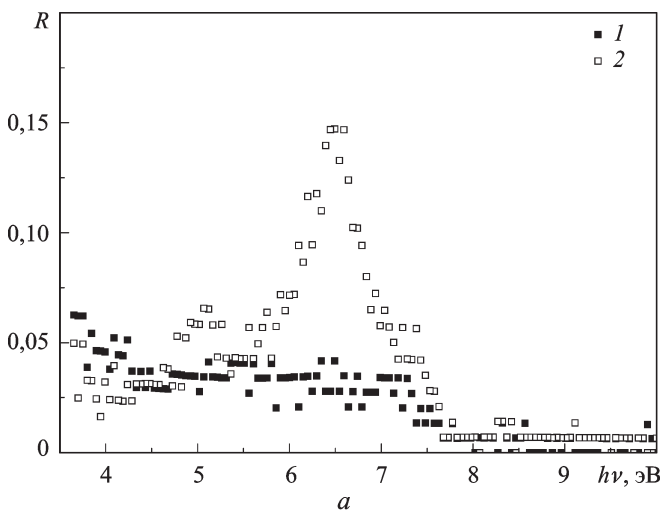


Рис. 7. Спектр отражения исследуемых образцов в видимом и БИК-диапазонах при нормальных условиях:  
1 –  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ; 2 –  $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$





**Рис. 8.** Зависимости коэффициентов отражения  $(C_2F_4)_n$  (а) и  $(CH_2O)_n$  (б) от энергии падающих квантов при температуре 298 К (1) и 77 К (2)

на поверхности полимерных мишеней, вероятно, образуется структура, которая существенно изменяет коэффициенты отражения в ВУФ-области, для нагретых мишеней коэффициенты отражения в области спектра снижаются с увеличением температуры. Отражательная способность полиформальдегида в области спектра  $h\nu \approx 5 \dots 6$  эВ составляет  $\sim 14 \dots 24\%$ , и с увеличением энергии фотонов спадает, имея плато при  $h\nu \approx 8 \dots 10$  эВ и при  $16 \dots 17$  эВ, с дальнейшим увеличением энергии квантов регистрируется минимум в области  $h\nu \approx 25$  эВ. Исследование взаимосвязи между значениями индикатрисы силы излучения, отраженного под выбранным углом регистрации при подсветке по нормали изотропных поверхностей мишеней и под эквивалентным телесным углом отраженного потока, позволило определить

оптимальные углы зондирования для исследуемого диапазона частот (при одинаковой обработке поверхности образцов) и сравнить индикатрисы силы отраженного излучения. Некоторые результаты экспериментального определения спектральных коэффициентов отражения  $R(\lambda)$  в ВУФ области спектра (при  $T \approx 300$  К) для ряда промышленных образцов диэлектриков также приведены на рис. 7 и 8 в условиях низкой спектральной плотности мощности зондирующего излучения — допороговой для начала развития волны испарения на поверхности исследуемых мишеней. Хорошая воспроизводимость экспериментальных результатов  $R(\lambda)$  при ВУФ узкополосном зондировании в диапазоне температур  $T \approx 300 \dots 77$  К позволяет выявить основные закономерности частотного распределения коэффициентов отражения в ВУФ области спектра конструкционных материалов данного класса и их корреляцию с зависимостями  $R(\lambda)$  на лазерных частотах, которые могут быть использованы для спектрально-энергетического оптимизационного анализа плазменно-лучевых энергоустановок с применением стандартного фотометрического оборудования. В температурном диапазоне  $\sim 77$  К регистрируется незначительный ( $\sim 10\%$ ) разброс значений  $R(\lambda)$  в ВУФ области спектра, что требует статистического анализа инструментальной погрешности в каждом спектральном интервале и дальнейшего развития данной экспериментальной технологии изучения спектрально-энергетических зависимостей  $R(\lambda, T, I_0)$  с использованием вторичных метрологических эталонов в сверхвысоком вакууме.

Сравнительный анализ спектральных коэффициентов отражения показывает их удовлетворительное соответствие частотным зависимостям  $R(\lambda)$  в УФ области спектра (4...6 эВ), полученным с использованием газоразрядных источников зондирующего излучения в аналогичных экспериментальных условиях [7].

Полученные новые экспериментальные данные об оптических характеристиках в спектральных областях, доступных для сравнения, являются разделом электронной базы экспериментальных и расчетно-теоретических данных термодинамических, оптических и транспортных характеристик активных сред и конструкционных материалов плазменных и фотонных энергетических установок, создаваемой для ИК–МР диапазона спектра и температур  $10^{-3} \dots 10^2$  эВ, логика и структура которой описана в работе [8].

*Исследования выполнены при поддержке РФФИ, грант № 08-08-12047.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. David R. Lide, ed. CRC Handbook of chemistry and physics, Internet version 2007, (87<sup>th</sup> Edition), <<http://www.hbcpnetbase.com>>
2. Гинзбург В. Л., Мотулевич Г. П. // УФН. – 1955. 55 (4). – С. 469–535.
3. Вебер М. 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. Тернов И. М., Михайлин В. В. Синхротронное излучение. Теория и эксперимент. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 296 с.
7. Протасов Ю. Ю., Христофоров В. В. // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. “Приборостроение”. – 2003. – № 2. – С. 25–31.
8. Протасов Ю. Ю., Телех В. Д. Термодинамические, оптические и транспортные свойства рабочих веществ плазменных и фотонных энергетических установок. В 3-х томах / Под ред. Ю.С.Протасова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002.

Статья поступила в редакцию 6.05.2009

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 нетрадиционные 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 нетрадиционные 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.