



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

193nm 紫外石英光学特性研究

作者姓名: 周江宁

指导教师: 李斌成 研究员

中国科学院光电技术研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 光学工程

培养单位: 中国科学院光电技术研究所

2018 年 6 月

Optical property analyze of 193nm Ultra Violet Fused Silica

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Optical Engineering**

By

Zhou Jiangning

Supervisor

Professor Li Bincheng

Institute of Optics and Electronics

June 2018

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名： 周江宇
日 期： 2018.5.16

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名： 周江宇
日 期： 2018.5.16

导师签名： 杨建峰
日 期： 2018.5.16

第1章 绪论

1.1 课题研究背景

随着深紫外光源的发展, 193nm 光源已被广泛应用于当前最为先进的光刻系统、眼科手术等多种领域之中。在光刻机设计中, 由于衍射效应对光刻成像的尺寸的限制^[1], 光刻机的光源波长开始由近紫外 (436nm/G 线、365nm/i 线) 向深紫外移动 (193nm/ArF) 以降低衍射的影响^[2]。而在医学手术中, 193nm 准分子激光光子能量高, 适合用于生物组织发生光化学反应, 同时吸收范围窄, 非常适合组织的高精度、小范围切削^{[3]-[5]}。

高纯度的紫外熔融石英因凭借其优良的深紫外光学性能, 成为当前应用最为广泛的深紫外光学材料之一。对于氧化物玻璃而言, 结构中的网络形成体对应的化学键强度影响到了材料紫外吸收限, 熔融石英材料以 SiO_4 为单位用桥氧相互连接, 其中 Si-O 键成键轨道跃迁到反键轨道的能量为 11.7eV^[6], 因此具有较低的 193nm (6.4eV) 吸收和并在长时间深紫外照射下十分稳定。熔融石英材料在光子能量 E (单位: eV) 下的理论吸收极限 α_0 (单位: cm^{-1}) 为^[7]:

$$\alpha_0 = \exp(13.90 \times E - 109.5) + 7.41 \times 10^{-7} \times E^4 \quad \dots (1.1)$$

公式 (1.1) 中, 第一项为 Urbach 带吸收^[8], 第二项为瑞利散射导致的吸收^[9], 在 193nm 波长下 (6.4eV), α_0 由瑞利散射占主导, 计算得到的理论吸收极限约为 0.0012cm^{-1} , 远低于 193nm 光刻透镜材料的体吸收率要求 ($<5 \times 10^{-3}/\text{cm}$)^[10]。

然而, 熔融石英材料在 193nm 照射下的实际光学表现远劣于理论值期望值。193nm 激光照射下, 紫外石英的透过率、折射率和材料密度均会发生明显改变^[11]。C. Mühlig 等人对常用紫外石英进行吸收测量结果表明, 紫外石英在 150Hz 重复率和 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 能量密度 193nm 激光照射下的吸收率在 $0.0045\text{--}0.0094 \text{ cm}^{-1}$ ^[12], 高于理论吸收极限至少 4 倍。更严重的是, 熔融石英材料的吸收、折射率等光学性质在照射过程中会发生改变。在短时间的 193nm 激光照射下, 熔融石英材料的吸收随激光能量密度和重复率的变化产生可逆的变化, 被称作快速损伤过程 (Rapid Damage Process, RDP)^[13], 而在长时间 193nm 激光照射下, 材料的透过率会发生不可逆的下降^[14], 同时折射率也会发生不可逆的改变^[15]。这些光学性

质的变化均会严重影响熔融石英光学元件的稳定性和寿命。

早期的研究认为,金属杂质为影响紫外石英材料光学性质的主要因素^[16]。然而随着工艺的提升,含水量较高($\sim 1000\text{ppm}$)的 III 型和含水量较低($< \text{ppm}$ 量级的)的 IV 型高纯熔融石英已经不再通过直接熔融天然石英制造,而是通过 SiCl_4 与 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 火焰反应^[17]、 SiO_2 沉积^[18]等工艺进行制造,材料内金属杂质可以控制到较低的含量。因此,在当前广泛使用的 III 型和 IV 型高纯紫外石英中,金属杂质对材料光学性能的影响可忽略不计。在高纯熔融石英中, SiO_2 网格本身存在的吸收缺陷、大量张力结构以及紫外激光照射下生成的缺陷对材料的吸收、折射率等光学性质有非常严重的影响。大量研究表明,在这些缺陷中紫外石英的 193nm 吸收被认为主要与 E' 缺陷(E' center)有关,而材料在 193nm 照射下密度的变化主要与 SiOH 有关^[19]。虽然当前已有大量关于紫外石英在 193nm 光学性质变化的相关研究,紫外石英在 193nm 照射下光学性质的变化机理依然有大量尚未解释的地方。因此,通过研究紫外熔融石英在 193nm 照射下的这些光学性质的变化机理,找出影响光学性质的核心原因,对工艺上优化熔融石英材料的光学性能仍然有重要的指导意义。

1.2 紫外石英光学性能研究

1.2.1 吸收测量方法及进展

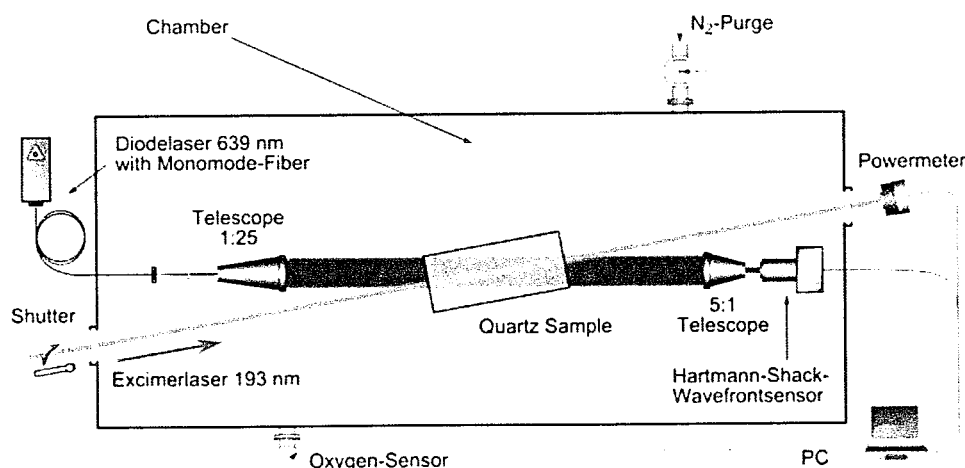


图 1.1 激光诱导光热波前畸变的检测光路简图

Fig 1.1 Setup for measurement of the laser-induced photo-thermal wavefront deformation

紫外光学元件中,通过测量材料在 193nm 激光照射下的透过率变化可以直观地评价材料的稳定性和寿命。目前常见的 193nm 吸收测量的方法有直接测量透过率法^{[19],[20]}、热透镜法(thermal lensing)、光热偏转法(laser induced deflection, LID)和量热法(calorimetry)。由于直接测量透过率的灵敏度较低,已经无法满足高纯紫外石英弱吸收测量的需求。目前主要使用后三种光热测量方法对紫外石英吸收进行测量。

热透镜法通过分析样品吸收激光产生温升导致的折射率变化测量样品的吸收。早在 1965 年, J. P. Gordon 等人就提出了热透镜效应^[21]。由于泵浦光照射样品产生径向梯度分布的温度场,使折射率也发生类似于热场的梯度变化,导致探测光经过温度变化区域发生发散或会聚现象,这种现象被称作热透镜现象。在 2000 年,李斌成等人使用该方法测量 193nm 和 248nm 紫外光学元件的吸收^[22]。在 2007 年, K. Mann 等人使用量热法对紫外光学材料 CaF_2 晶体在 193nm 和 157nm 的吸收,并使用波前传感器实时观测照射过程中材料的热透镜效应^[23]。2009 年, Schäfer 等人设计了一种基于光热测量的测量光路(图 1.1)^[24],使用高灵敏度的 Hartmann-Shack 波前传感器实时检测参考光在照射过程中微小的波前畸变(分辨率 $\sim\lambda/10000$),用于分析 193nm 激光照射在熔融石英上产生的微小吸收变化以及压实效应(compaction effect),并在 2010-2011 年与 K. Mann 等人对装置的测量光路进行优化以区分样品的表面吸收和体吸收^{[25]-[27]}。该方法可测量 10^{-3} - 10^{-4}cm^{-1} 量级的吸收^[21],具有可实时测量、不受样品形状限制的优点,但需要对装置进行标定才能实现准确的定量测量。

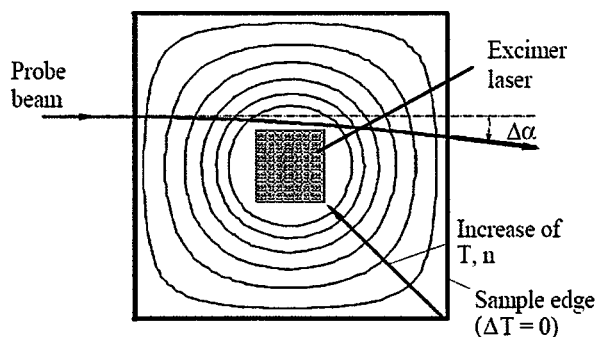


图 1.2 光热偏转光路原理简图

Fig 1.2 Sketch of the LID measurement principle

与热透镜法非常类似, 光热偏转法同样基于光热导致的折射率变化测量吸收。早在 1981 年, W. B. Jackson 等人观察到由连续和脉冲激光产生热致折射率变化导致的光路偏转^[28]。在 2001 年, M. Guntau 和 W. Triebel 首次使用该方法对弱吸收光学材料在 KrF 准分子激光 (248nm) 照射下的吸收进行测量^[29]。其原理如图 1.2 所示, 光束分为强度较高的泵浦光束 (中心黑色方形区域) 和强度较弱的探测光束 (probe beam)。样品吸收泵浦光束产生径向梯度分布的热场, 导致折射率发生径向梯度分布的变化并使探测光束的方向发生偏转 $\Delta\alpha$ 。通过测量偏转 $\Delta\alpha$ 的大小来评价样品吸收的强弱程度。C. Mühlig 等人在 2001 年对该装置的光路进行改进, 通过反射镜加长测量光程以提升装置的灵敏度, 并使用电阻加热的方法进行定标以提升标定的精度^[30], 对于 $20\times20\times10\text{cm}^3$ 的熔融石英基片, 最小可测量到的吸收系数约为 $2\times10^{-4}\text{cm}^{-1}$ ^[31], 在 2005-2011 年对多种紫外光学材料在不同重复率、能量密度 193nm 激光照射下的吸收进行大量细致的测量与研究^{[32]-[35]}, 观察到紫外石英的稳态 193nm 吸收随能量密度和重复率的变化发生可逆的非线性变化现象 (图 1.3), 并结合实验现象建立紫外石英在 193nm 下的吸收率随能量密度与重复率之间的变化模型^[36]。与热透镜方法类似, 该方法可以实时地测量光学元件的微小吸收, 但仍需要对装置进行标定才能进行定量测量。

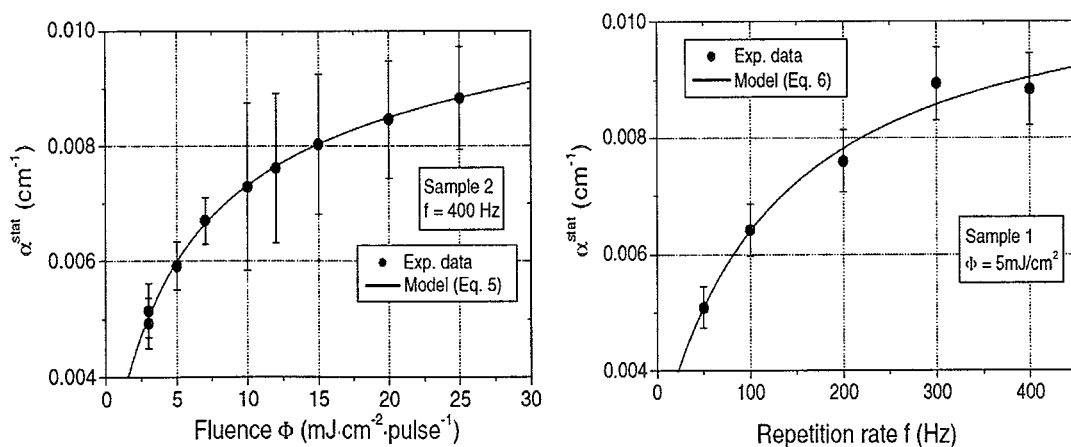


图 1.3 紫外石英稳态 193nm 吸收随能量密度 (a, Repetition 400 Hz) 和重复率 (b, Fluence $5\text{mJ}/\text{cm}^2$) 的变化

Fig 1.3 Stationary 193nm absorption coefficients change along with fluence (a, Repetition 400 Hz) and repetition (b, Fluence $5\text{mJ}/\text{cm}^2$) of UV fused silica sample.

不同于前两种方法,量热法通过直接测量样品吸收激光产生的温度上升以及激光停止照射后的温度下降得到样品的吸收情况。早在 1971-1973 年, T. C. Rich 和 D.A. Pinnow 等人使用该方法对光纤的红外损耗进行测量^{[37][38]}。在 1993 年,量热法方法被确定为一种光学元件吸收损伤测量的国际标准 (ISO 11551) 的方法^[39]。在 1996 年, E. Eva 和 K. Mann 使用量热法测量紫外光学窗口材料在 248nm 波长下的吸收 (图 1.4), 并观察到吸收随能量密度和照射剂量发生非线性的变化^{[40][41]}。在 2000 年, O. Apel 等人使用量热计装置观测 193nm 照射下氧化膜的非线性吸收^[42]。相比于前两种方法, 该方法最大的优势在于能够进行绝对测量, 同时装置简单, 灵敏度高, 对于熔融石英样品可测量 10^{-4} 量级的吸收率。但该方法需要测量一段光照时间内样品的温度变化, 时间响应相比与前两种方法更慢。

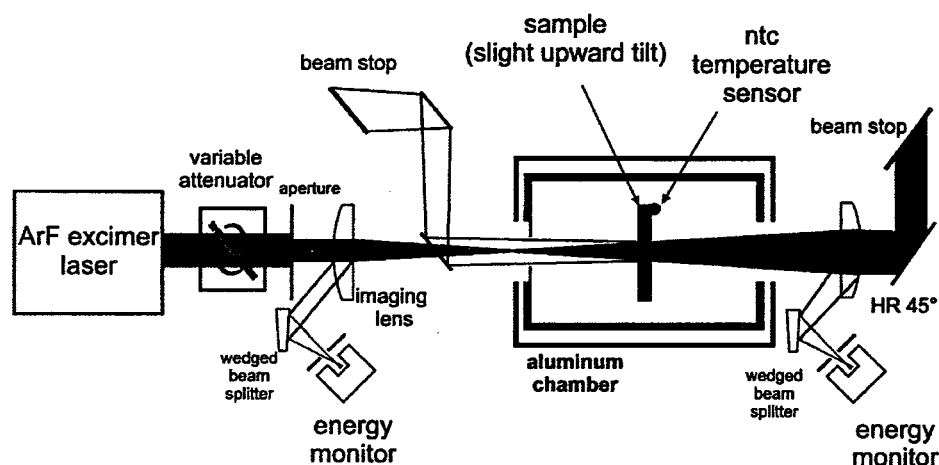


图 1.4 激光量热装置简图

Fig 1.4 Sketch of UV laser calorimeter

1.2.2 石英损伤研究及进展

熔融石英材料因其极宽的光学窗以及极高的损伤阈值被广泛应用于从紫外至红外的光学系统之中。无论是用于红外、可见还是紫外波段, 都需要对光学材料的损伤进行研究以了解材料的损伤阈值以及使用寿命。特别是随着近年来短波长光源的逐渐发展^[42], 研究紫外石英材料在 DUV 波段的损伤特性对相应光学元件的设计与研发具有非常重要的意义。

紫外光学材料的损伤机理根据激光照射条件的不同存在较大的差异。早在 1990 年, M. Rothschild 等人发现紫外石英材料在能量密度 mJ/cm^2 量级紫外光长

时间照射下会发生老化现象，主要表现为吸收、应力和折射率的不可逆变化^[43]。在 1994-1995 年，R. Schenker 等人在 216nm^[44]和 193nm^[45]长照射后的紫外石英中均观察到吸收率的提升和折射率的变化，其中吸收率的提升被认为由激光照射产生的色心导致。在 1998 年，E. Eva 等人使用量热法观察到长时间 193nm 照射下紫外材料 CaF₂ 吸收不可逆的上升^[46]。在 1999 年，V. Liberman 等人在使用能量密度 0.2-4mJ/cm² 193nm 激光长时间 (>10⁹ 个脉冲) 照射紫外石英和 CaF₂ 两种紫外光学材料后，发现所有材料的吸收均发生不可逆的增长，增长幅度在不同样品中有较大差异^[47]。在 2003 年，U. Natura 等人对熔融石英样品在 193nm 和 248nm 长时间低能量密度马拉松照射 (marathon exposure) 下的 H₂ 消耗、吸收率和折射率变化进行测量，并建立熔融石英在紫外光长时间照射的缺陷生成与退火模型来解释材料吸收和折射率的变化^[15]。在 2010 年，C. Mühlig 等人对马拉松测试方法进行了改进，通过提升双光子生成色心的效率缩短测试时间^[34]。

而能量密度超过损伤阈值 (通常在 J/cm² 量级) 的紫外光照下，紫外石英内的损伤会快速形成。在 2003 年，A. Salleo 等人对 355nm 脉冲激光照射下紫外石英中决定材料光学强度的表面损伤的机理进行研究，认为表面损伤与高能激光照射过程中表面形成的等离子体有关^[48]。在 2003-2004 年 C. W. Carr 等人发现激光波长变短会降低多光子激发所需光子数，导致熔融石英的损伤阈值越低^[49]，并通过等离子辐射估算激光损伤时的温度、压力和电子密度^[50]。在 2010-2011 年，K. Mann 和 F. Barkusky 等人对镀膜光学元件、熔融石英基片以及 CaF₂ 基片的紫外损伤阈值进行测量^{[51], [52]}，并对可能影响损伤阈值的因素进行讨论。

1.3 紫外石英缺陷研究

虽然目前对紫外熔融石英在 193nm 照射下光学性质改变的机理依然存在较大的争议，但研究结果均表明材料内的缺陷结构对其光学性质起关键的影响作用。除去材料本身含有的缺陷对材料光学性能的直接影响，在 193nm 激光照射过程中，材料中一些不稳定的张力结构能够发生断裂^[53]并可逆或不可逆地生成大量缺陷中心，该现象会进一步影响材料的光学性能。因此，理解熔融石英材料中缺陷的生成与退火过程是提升材料光学性能的关键。

1.3.1 缺陷检测技术及国内外现状

高灵敏度的缺陷检测方法是进一步研究缺陷与紫外石英的光学性质的基础。常见的缺陷手段有电子自旋共振 (electron spin resonance, ESR)、拉曼 (Raman) 光谱、紫外/红外吸收谱和荧光光谱。其中, 电子自旋共振通过缺陷结构在外加静磁场下的磁共振现象来观测缺陷, 因此可以分析顺磁性缺陷的结构特征或测量缺陷浓度^[54]。在 80 年代前, D. L. Griscom 等人通过该方法发现大量具有未成对电子的顺磁性缺陷如过氧自由基 (peroxy radical, POR)^{[55]-[57]}、非桥氧 (non-bridging-oxygen hole center, NBOHC)^{[58][59]}和 E' 缺陷^{[59][63]}。但该方法无法测量逆磁性的缺陷, 并且必须在低温下测量, 因此难以用于室温下材料缺陷含量的实时监测中。

光通过介质时, 介质结构振动和转动能够产生拉曼散射谱^[64]。由于拉曼谱的结构取决于分子的振动和转动特征, 与激发光源波长无关, 该方法可以直观地显示出具有拉曼活性结构的成分和含量。早在 70 年代, 拉曼方法已被用于观察熔融石英材料在应力下网络结构的变化, G. E. Walrafen、P. McMillan、Y. Hibino 等人观察到熔融石英和光纤材料拉曼峰随应力的变化, 认为由 Si-O-Si 键角和 Si-O 键长的变化导致^{[65]-[67]}。在 80 年代, B. Humbert 等人在熔融石英表面发现四元环张力环 D₁ (峰值位置 490-495cm⁻¹) 和三元张力环 D₂ (峰值位置~607cm⁻¹) 的特征拉曼峰^[68], M. Okuno 使用该方法对熔融石英从高密度状态弛豫时张力环结构的变化进行分析^[69]。在 90 年代, N. Shimodaira 等人进一步发现 D₁ 和 D₂ 环与熔融石英假想温度之间的关联^[70], A. Rahmani 和 P. Umari 等人对小型张力环的拉曼特征谱进行理论计算^{[71][72]}。在 2011 年, M. Dračinský 使用第一原理建立熔融石英和石英晶体的拉曼光谱模型^[73]。除去用于熔融石英结构分析, 拉曼光谱还被广泛应用于具有强拉曼活性缺陷的检测, 如氢相关缺陷 H₂ (峰值位置~4136cm⁻¹)、Si-H 峰值位置 (~2255cm⁻¹) 和 SiOH (峰值位置~3700cm⁻¹)^{[74]-[79]}。该方法具有灵敏度高、测量时间短等的点, 能够广泛用于熔融石英结构的分析, 但定量分析需要标定, 并且容易受到荧光干扰。

红外、紫外透过率谱是目前最常见的缺陷分析方法之一。由于不同的缺陷能级结构不同, 每种缺陷都具有自己的特征吸收峰。因此, 透过率谱中的特征吸收峰可直观地反映缺陷的种类信息, 当缺陷的摩尔吸收系数已知时, 可用于缺陷含量的定量分析。但当缺陷吸收较弱或吸收峰混叠的情况下, 使用该方法分析吸收

缺陷会变得较为困难。

表 1.1 熔融石英内常见缺陷的紫外吸收光谱

Table 1.1 Absorption bands of common defects in fused silica.

缺陷	峰值能量 [eV]	半高全宽 [eV]	吸收截面 [10^{-18}cm^2]	振子强度	参考
ODC I ($\equiv\text{Si-Si}\equiv$)	7.6	0.5	75.00	...	[80][81]
	3.1	0.3	...	1.60×10^{-7}	[82]
ODC II ($=\text{Si}\cdot$)	5.0	0.3	...	0.15	[83]
	6.8-7.0	0.4	...	0.10-0.30	[83][84]
$\text{E}^{\cdot}$ ($\equiv\text{Si}\cdot$)	5.8-6.3	0.8	...	0.20-0.40	[85]-[87]
	2.0	0.2	...	1.60×10^{-4}	[88][89]
NBOHC ($\equiv\text{SiO}\cdot$)	4.8	1.1	5.3	5.50×10^{-2}	[89]
	6.8	...	0.05-0.08	...	[90]
O_3	4.8	0.8	12.00	0.09	[91][92]
	1.97	0.2	...	5.00×10^{-4}	[57]
POR ($\equiv\text{Si-O-O}\cdot$)	5.2-5.4	1.2	5.20	0.06 ± 0.02	[92][93]
	7.6	0.6	103.00	0.65	[55][95]
	5.5	...	...	1.00×10^{-4}	[96]
POL ($\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$)				$0.40-6.00\times 10^{-3}$	[96]
	6.5-6.8	...	...		

根据能级理论，红外吸收峰一般由缺陷的振动转动能级决定，可用于分析 SiOH（峰值位置 $\sim 3673\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 4522\text{cm}^{-1}$ ）和 Si-H（峰值位置 $\sim 2250\text{cm}^{-1}$ ）缺陷的

含量^[94]。而紫外吸收峰的峰值位置和强度由缺陷的电子能级决定。表 1.1 给出常见的紫外吸收缺陷在 4.0-7.0eV 波段的吸收峰线型（峰值位置、半高全宽）、吸收截面和振子强度信息（吸收截面和振子强度越大，缺陷的吸收能力越强），并在缺陷名称后标注了缺陷的化学式，其中“≡”为硅原子与相邻氧形成的三个 Si-O 键，“=”为硅原子与相邻氧形成的两个 Si-O 键，“·”为未成对电子，“:”为一对电子对。另外，本论文表格中“...”项为未测得此项。

表 1.2 熔融石英内常见缺陷的紫外激发光谱

Table 1.2 UV excited PL (photoluminescence) bands of common defects in fused silica

缺陷	峰值能量 [eV]	半高全宽 [eV]	荧光寿命	参考
ODCII	4.2-4.4	~0.44	4ns	[97]
	2.7-2.8	~0.30	10.2ms	[82][98]
ODC (unknown)	3.1eV	...	...	[99]
GeODC	4.2~4.3	...	5.5~9ns	[81][100]
	3.0~3.2	...	100μs	[81][101]
NBOHC	1.9	0.16~0.18	15~20μs	[102]
POR	2.25	~0.2	300ns	[103]
E'δ	2.25	~0.4	25ns	[104]
STE	2.8~3.0	~2	7~10μs	[105][106]
O ₂	0.97	...	...	[107]
氢相关	2.35	...	12μs	[105]
SiOH 相关	3.7	~0.2	...	[108]

由于 193nm 光子能量较高, 部分缺陷能级内的电子会被激发并产生荧光, 因此还可通过测量荧光光谱实时监测 193nm 照射下荧光缺陷含量的变化情况。与吸收谱类似, 荧光发射谱仅与缺陷的能级结构有关, 因此光谱线形和寿命不受激发光源状态的影响, 具有较强的特征。表 1.2 中给出了文献中报导的熔融石英内常见缺陷荧光峰, 可以看到熔融石英材料的紫外激发荧光的波长分布范围特别广 (0.8-4.5eV, 274-1544nm), 然而实际从理论和实验上均得到确认的荧光峰仅有 ODCII (4.2-4.4eV, 2.7eV)、NBOHC (1.9eV) 和 O_2 (0.97eV) 的荧光峰, 其他荧光峰的来源仅为基于实验结果的假设。荧光光谱法具有灵敏度高、直观的优点, 随着近年来时间分辨光谱的发展, 使得混叠荧光光谱的分离成为可能, 但定量测量需要进行标定。考虑到荧光光谱中还存在大量未被解释的荧光峰, 该方法仍然具有较大的发展空间。

1.3.2 缺陷对光学性质影响及国内外现状

国内外学者使用这些缺陷测量方法对影响熔融石英吸收、折射率等光学性能的因素进行了大量研究。在 2001 年, Hosono 等人使用拉曼光谱和紫外透过率谱观察熔融石英网络结构对紫外吸收的影响^[53], 发现材料内大量的张力环结构使紫外吸收限红移, 另外, 紫外照射过程中这些张力结构的断裂会产生具有强紫外吸收的 E' 和 NBOHC 缺陷。在 2004 年, Natura 等人使用拉曼光谱法观察到掺 H_2 熔融石英在紫外光照下的 H_2 消耗, 认为紫外光照射过程中生成的断裂键与 H_2 结合导致 H_2 的消耗^[109]。虽然当前研究认为 193nm 吸收主要由 E' 缺陷产生^[12], 在 2011 年, Skuja 等人却发现在高 SiOH 含量熔融石英中, NBOHC 吸收可能占主导, 同时 E' 缺陷对吸收的贡献不足 1%^[90]。另外, Skuja 等人还观察到 NBOHC 在 193nm 光照下产生与 E' 缺陷类似的缺陷生成退火现象^[110]。因此, 目前对熔融石英材料在 193nm 照射下的透过率变化的解释仍存在较多争议。

除去透过率的变化, 在 193nm 照射下熔融石英的折射率改变和材料的损伤阈值也与缺陷有关。在 2003 年, Kühn 等人对低能量密度 193nm 激光照射下 ($<50\mu J/cm^2$) 的熔融石英样品折射率变化进行了分析, 发现材料中 SiOH 含量对 193nm 照射过程中折射率的下降起到关键的影响作用^[111]。在 2003-2013 期间, 以郑万国、J. Neauport、P. E. Miller、T. A. Laurence 等人为首的多个研究团队对紫外石英在高能紫外激光照射下的损伤机理进行进一步研究, 发现表面损伤阈值

与材料表面加工造成的污染^{[112][113]}和亚表面缺陷相关^{[114]-[119]}, 并发现一些可能与损伤相关的荧光缺陷^{[120]-[123]}。然而, 目前依然需要从机理上对这些实验现象进行进一步解释。

1.4 本论文主要研究内容

根据国内外对紫外石英的 193nm 光学性质的大量研究, 影响材料光学性质的关键因素为材料在工艺过程中或 193nm 照射下生成的缺陷。但紫外石英的缺陷的种类繁多, 影响材料光学性质的因素非常复杂, 导致当前仍有大量实验现象无法被解释。因此, 本论文通过紫外/红外吸收谱、荧光光谱以及激光量热法等多种无损型吸收测量方法, 对紫外石英中的缺陷成分进行系统分析与归纳, 并对缺陷与材料光学性质之间的关联进行研究, 从理论上对 193nm 照射下紫外石英光学性质的变化进行合理解释, 并对工艺上如何紫外石英光学性能进行讨论。

本论文一共分为 6 个章节来概述博士课题的工作, 安排如下:

第 1 章主要概括了国内外对紫外石英在 193nm 照射下光学性质变化的研究进展。对光学性质的测量以及材料内缺陷对光学性质的影响进行了介绍, 分析了目前的进展和不足。

第 2 章对紫外石英荧光测量缺陷方法进行讨论。设计荧光收集光路实现高信噪比的荧光测量, 并排除了 193nm 散射光的干扰。另外, 在数据处理方法上, 对荧光信号中短波长荧光造成的高阶衍射现象进行讨论并消除了该项的干扰。此外, 基于时间分辨方法提出了一种全新的寿命谱方法, 对混叠严重的荧光峰进行分离。使用上述方法对多种紫外石英样品的荧光信号进行分析, 归纳紫外石英样品中共有的荧光缺陷成分。并对激发能量进行估计。

第 3 章介绍了紫外石英吸收的测量方法。首先使用紫外透过率谱对材料中可能存在的紫外吸收缺陷进行分析。并使用量热计测量 193nm 弱吸收以评估材料的光学性质。对于红外透过率谱测量 SiOH 方法, 从数据处理上进行优化, 降低测量误差并大幅提升了测量范围。最后讨论了 SiOH 缺陷对材料紫外吸收的影响。

第 4 章使用荧光扫描方法, 对紫外石英损伤实验和热处理过程中缺陷的生成机理进行研究。使用荧光扫描技术对物理损伤和激光损伤两类损伤缺陷进行研究, 并对损伤相关的荧光缺陷进行分类。另外, 使用两种不同的高温热处理方法研究材料退火导致的结构变化与缺陷之间的关联。

第 5 章通过量子化学计算方法,首先从理论上计算紫外石英内缺陷的光学性质。将计算结果与文献中报导的常见缺陷吸收/发射谱的测量结果进行比较,评估计算误差。另外,由于工业上一般通过掺 H_2 工艺降低材料内缺陷含量并提升紫外石英的光学性能,使用量子化学方法分析对 193nm 吸收缺陷和 H_2 的退火反应。计算了 H_2 与常见 193nm 吸收缺陷的反应能量以及反应产物的稳定性。并使用理论计算结果对前四章的实验结果进行分析与讨论。

第 6 章全面地总结论文的工作,提出论文的创新点,并对该课题的后续工作提出建议。

第2章 荧光缺陷测量

2.1 引言

由于 193nm 光子能量较高 (6.4eV)，在 193nm 激光照射下紫外石英中部分缺陷结构能够被激发产生荧光，因此可通过荧光光谱方法直观地了解这些荧光缺陷在照射过程中的浓度变化情况。然而，由于紫外石英中的荧光缺陷数量较少并且结构复杂，实际测量的荧光信号信噪比较低、干扰大、荧光峰混叠严重、波长分布较广 (250-800nm)，导致信号的分析非常困难。在当前报导的大量关于熔融石英紫外激发荧光信号的研究中，仍有大量荧光信号的来源无法被解释或存在较大的争议。

本章结合目前熔融石英荧光缺陷测量的这些难点，从多方面对传统熔融石英的荧光信号的测量方法进行改进，以减少其它信号对测量信号的干扰并提升谱线的分辨能力。首先，从硬件上，通过合理的光路设计和控制方法提升收集荧光信号的信噪比，并降低 193nm 散射光对测量信号的干扰。其次，从算法上通过倍频消除方法实现更准确的荧光测量，并基于时间分辨的寿命谱方法对严重混叠谱线进行分离。最后，对多种紫外石英样品进行测量，对紫外石英的荧光缺陷类型进行归纳，并对这些荧光缺陷的激发特征进行测量分析。

2.2 荧光信号收集光路的硬件设计

2.2.1 荧光信号收集光路设计原理

本论文中荧光信号使用光栅光谱仪(iHR320, JOBIN YVON, 光栅刻线: 300 line/mm, 谱线分辨率: 0.79nm)对熔融石英材料的激发荧光进行测量，图 2.1 给出了设计的两套荧光收集光路的简图，由于空气对 193nm 激光有较强吸收并且能够与 193nm 激光反应生成臭氧、氮氧化物等有害气体，整个光路封装在 N_2 环境下以降低激光损耗并减少有害气体的产生。193nm 激光通过可调衰减片 (Variable attenuator) 和聚焦透镜组 (Lens 1) 照射至样品上产生激发荧光。激发荧光通过荧光收集透镜组 (Lens 2) 和耦合光纤 (Fiber) 进入光栅光谱仪，被反射镜 1 (Mirror 1) 反射至光栅 (Gratings) 上，经过光栅分光后，从反射镜 (Mirror 2) 投射至

增强型电荷耦合器件(ICCD)的探测面上。

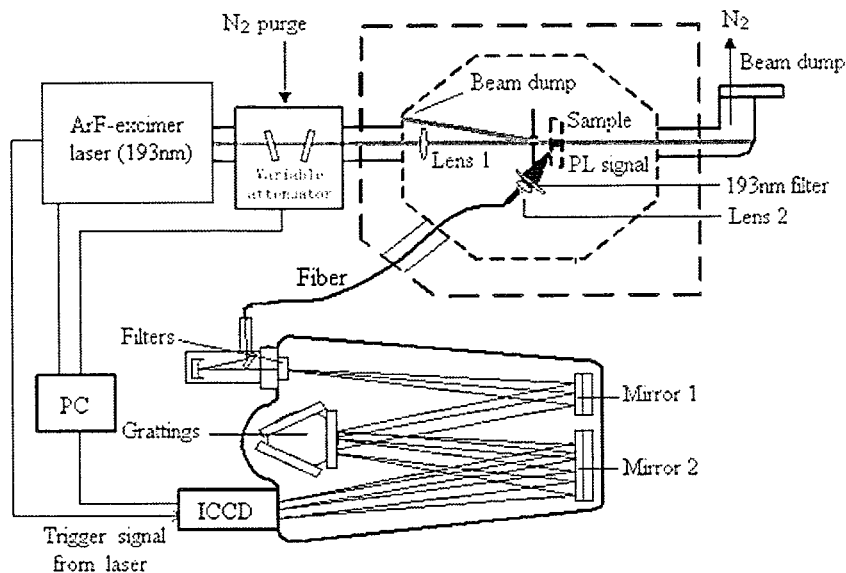


图 2.1 荧光收集光路的原理图

Fig 2.1 Schematic diagram of PL (photo luminescence) collection system.

根据不同的应用需求,对图 2.1 中光路结构进行改进,结果如图 2.2 所示.其中图 2.2 (a)的荧光收集光路安装在 193nm 量热计系统内,因此可以同时测量光学元件的 193nm 激发荧光和 193nm 吸收。而在图 2.2 (b)的荧光收集系统中,激发光源为聚焦光斑,同时样品架为可调三维架,因此可以通过调整样品的位置对样品的荧光分布进行扫描测量。

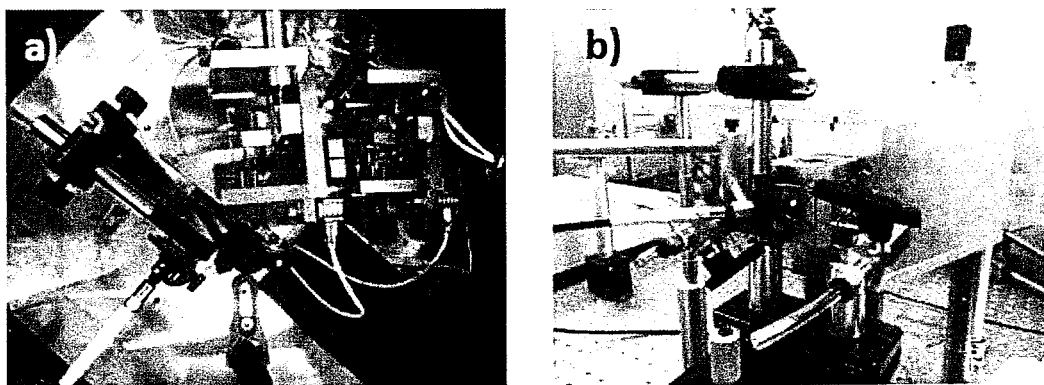


图 2.2 荧光-193nm 吸收测量系统 (a) 和激光扫描荧光系统 (b) 的实拍照片

Fig 2.2 Photographs of PL -193nm-absorption measurement system (a) and laser scanning PL system.

2.2.2 193nm 散射光干扰的抑制

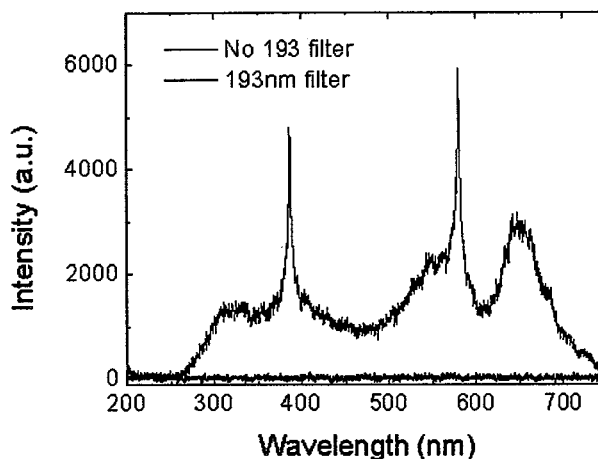


图 2.3 193nm 激光照射下（重复率 400Hz，能量密度 $5.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ ），在收集镜前未放置 193nm 滤波片（红线）和放置 193nm 滤波片（黑线）时测量到铝制金属片的信号（延时 $0.0\mu\text{s}$ ，曝光时间 $100.0\mu\text{s}$ ）

Fig 2.3 At 400Hz repetition and $5.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence 193nm laser irradiation, intensity spectra (delay $0.0\mu\text{s}$, gate $100.0\mu\text{s}$) collected from aluminum plate by PL collection systems without (red line) and with (black line) 193nm filter in front of PL collection lens.

由于荧光收集光路的光学元件主要由紫外石英构成，需要避免 193nm 激光在这些元件上激发产生的荧光信号。使用铝制金属片放置于样品架上进行测量以了解 193nm 散射光对荧光信号的影响，测量结果如图 2.3 所示。由于铝制金属片本身在 193nm 照射下并不能产生荧光，未放置 193nm 滤波片时测量到强度极高的信号即为 193nm 散射光和散射光激发荧光收集光路产生的荧光，其中 386nm 和 579nm 波长附近的尖峰由 193nm 在光栅上形成的高阶衍射造成，该现象将在下一小节中进一步讨论。当在光纤收集口前加入 193nm 滤波片后，可以看到该信号消失，说明干扰荧光主要由 193nm 散射光激发光程较长的熔融石英光纤产生。因此，在测量光路中，通过在收集系统的光纤前加装 193nm 滤光片可以有效地抑制 193nm 散射光在收集光路上激发产生荧光的干扰。

2.3 荧光信号的数据处理

2.3.1 高阶衍射干扰的消除

对于实测光谱信号，需要进行滤波降噪处理，并使用标准光源（氙灯-钨灯）

对光谱仪在不同波长的强度响应进行校准。在对光谱仪测量信号进行上述处理后, 还需要考虑高阶衍射信号的消除。光谱仪收集到的荧光信号中的高阶衍射, 由光栅的基本性质导致。当波长为 λ (单位: nm) 的光线照射入光栅时, 衍射方程为^[124]:

$$\sin \theta_1 + \sin \theta_2 = k_D \cdot n_G \cdot \lambda \cdot 10^{-6} \quad \dots (2.1)$$

其中, θ_1 和 θ_2 分别为光线的入射角和衍射角(单位: °), k_D 为衍射阶数(正整数), n_G 为光栅的刻线密度(单位: mm^{-1})。根据公式 2.1, 固定入射角后, 不同波长的荧光信号的衍射角不同, 因此会照射在探测器面上的不同位置。然而, 假设波长为 λ 的荧光信号的一阶($k_D=1$)衍射角为 θ_2 , 波长为 $\lambda/2$ 的荧光信号的二阶($k_D=2$)衍射角依然为 θ_2 。这说明在实测的荧光信号中, 波长为 λ 下测量到的荧光信号实际上有波长为 λ/k_D 的 k_D 阶衍射的信号叠加而成。由于 193nm 下激发的紫外石英信号的荧光波长范围为 250-800nm, 250-400nm 荧光信号的二阶衍射能够在 500-800nm 波段产生虚假的荧光信号。

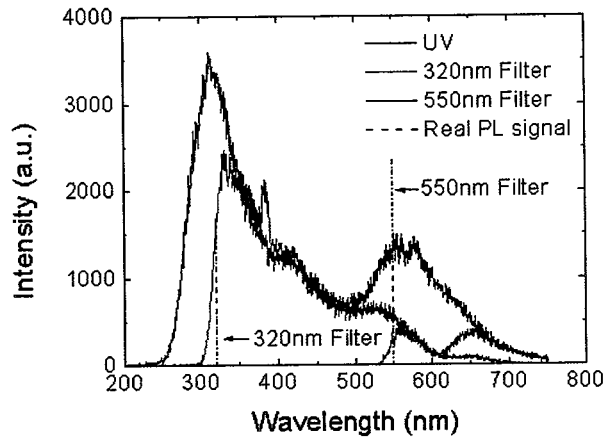


图 2.4 193nm 照射下(重复率 400Hz, 能量密度 $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$), 在光谱仪光栅前放置空窗口(UV)、320nm 长波通滤波片(320nm Filter)、550nm 长波通滤波片(550nm Filter)收集的紫外熔融石英样品时收集到的激发荧光信号(延时 $0.0\mu\text{s}$, 曝光时间 $100.0\mu\text{s}$)

Fig 2.4 At 400Hz repetition and $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence 193nm laser irradiation, PL intensity spectra (delay $0.0\mu\text{s}$, gate $100.0\mu\text{s}$) collected from UV fused silica with no filter(UV), 320nm long wave pass filter (320nm Filter) and 550nm long wave pass filter (550nm Filter) in front of optical grating in spectrograph.

为了解高阶衍射对实测信号的影响, 在光栅前安装不同滤波片对同一片紫外熔融石英样品的荧光信号进行测量, 结果如图 2.4 所示。在无滤光片的情况下,

500-800nm 波段可观察到一个明显的荧光峰。但在安装 320nm 长波通滤波片后，500-600nm 波段附近的荧光信号强度显著下降，仅剩下一个 650nm 附近的荧光峰。而在安装 550nm 长波通滤波片后，650nm 附近的荧光峰强度继续显著下降。因此，在 500-800nm 波段区域存在强度较高的 250-400nm 短波长荧光的二阶衍射信号，对实测荧光信号的线型分析和缺陷含量测量产生较大的影响，严重影响荧光缺陷类型和含量的分析。

虽然在扫描过程中，根据测量波长替换合适的长波通滤波片可消除短波段荧光信号高阶衍射的影响，但在实际测量过程中，这种方法会大幅增加测量时间，降低测量系统的响应时间。另外，频繁转动装载滤波片的机械轮可能会使转轮产生卡壳、错位等故障。因此，通过切换滤波片消除高阶衍射的方法并不适合实时、长时间的荧光扫描测量。

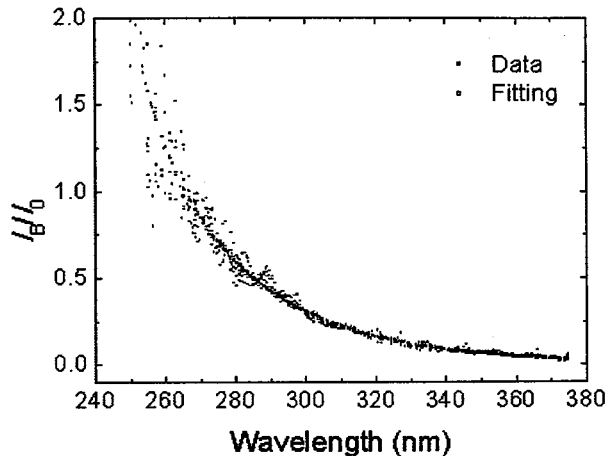


图 2.5 250-400nm 波段荧光二阶衍射荧光信号强度(I_2)与一阶衍射荧光信号(I_1)强度之比。其中红色为实际数据点，黑色为平滑数据点后得到的曲线

Fig 2.5 Ratio of second order diffraction PL intensity to first order diffraction PL intensity ranging from 250 to 400nm. Real data and corresponding smoothed line are shown in red point and black line.

本论文提出了一种基于数据处理的高阶衍射消除方法，利用低波长区域的荧光信号直接消除信号的高阶衍射，从而避免使用机械方法消除高阶衍射荧光信号的缺点。根据公式 (2.1)，高阶衍射的强度由原荧光信号强度和光栅的衍射效率决定。当测量光栅不变时，同一个波长下的二阶衍射的荧光信号与一阶衍射荧

光信号的强度之比为定值，不随照射样品的材料发生改变。因此，可通过替换滤波片实验测量得到该比值，并使用该比值和 250-400nm 波段短波长的荧光信号强度推导得到 250-400nm 荧光信号在 500-800nm 波段的二阶衍射强度，从而消除高阶衍射带来的干扰。

图 2.5 中红点为实测的 250-400nm 波段荧光的二阶衍射的荧光强度与一阶衍射荧光强度之比，根据数据点平滑后曲线如图中黑线所示。使用图 2.5 中数据对另一种紫外熔融石英样品中未使用滤波片测量得到的原始荧光信号强度谱(红色实线)进行处理，结果如图 2.6 所示。直接使用低波长的荧光信号强度谱消除高阶衍射后得到的荧光信号强度谱(蓝色虚线)，与使用切换滤波片法得到的荧光信号强度谱(黑色实线)完全吻合，相对误差<5%。该结果说明，使用数据处理方法也可有效地消除荧光光谱测量中产生的高阶衍射。由于该测量方法能够减少扫描光谱时间并简化光路结构，能够更好地应用于实时、长时间的荧光扫描中。

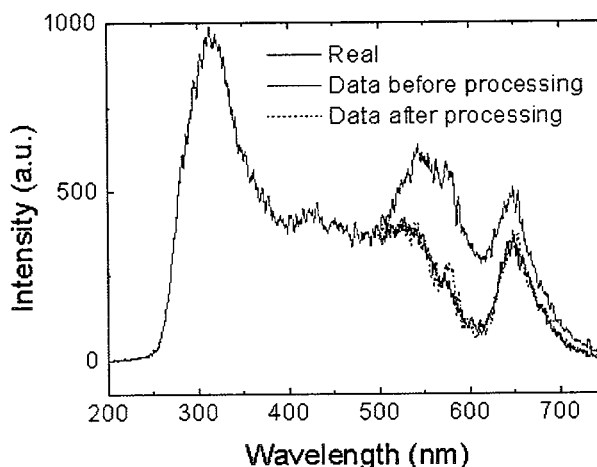


图 2.6 193nm 激光照射下（重复率 400Hz，能量密度 $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ ），不消除高阶衍射的原始数据（红色实线）、使用添加滤波片方法消除高阶衍射的数据（黑色实线）和使用算法消除高阶衍射数据（蓝色虚线）得到的熔融石英样品的激发荧光信号(延时 $0.0\mu\text{s}$ ，曝光时间 $100.0\mu\text{s}$)

Fig 2.6 At 400Hz repetition and $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence 193nm laser irradiation, PL intensity spectra (delay $0.0\mu\text{s}$, gate $100.0\mu\text{s}$) collected from UV fused silica without second order (red full line) diffraction remove and with second order diffraction remove by adding filter method (black full line) or data processing (blue dotted line).

2.3.2 寿命谱分离荧光峰

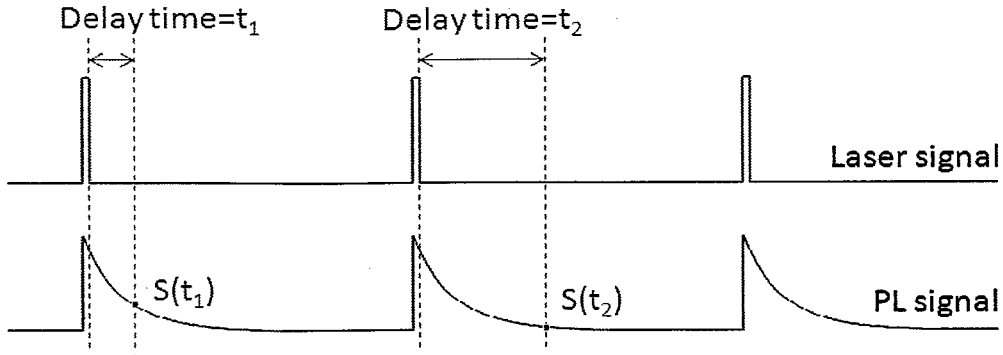


图 2.7 基于时间相关光子计数方法的时间分辨荧光光谱测量原理简图

Fig 2.7 The principle diagram for time-resolved spectra measurement by time-correlated photon counting method

在紫外石英荧光信号的分析中,最大难点在于各种缺陷产生的荧光峰容易发生严重混叠,导致实测信号分析困难。由于不同荧光缺陷的能级结构存在较大的差异,导致各缺陷产生的特征荧光峰具有不同的波长、线型以及荧光寿命,荧光分析研究中,常使用时间分辨方法基于各个荧光峰寿命的差异对混叠荧光谱线进行分离^[105]。其中,时间相关光子计数方法^[125]为常见的时间分辨荧光光谱的测量方法,原理图如图 2.7 所示。荧光探测器以激光脉冲光源的脉冲上升沿为触发信号进行测量,将各个激光脉冲的激发荧光信号一个个地累加起来,该过程称为光子计数过程。而在光子计数方法的基础之上,通过对探测器施加一个相对激光脉冲信号延时 t_d 的荧光信号,即可得到不同延时 t_d 下的一组时间分辨荧光信号 $S(t_d)$ 。该方法具有较高的灵敏度和信噪比,可对微弱的荧光信号进行测量。

假设各缺陷的荧光信号会以单指数进行衰减,实际测量到的荧光信号 $S(\lambda, t_d)$ 为各荧光峰衰减曲线的叠加值,随波长 λ 和时间 t_d 的变化如公式(2.2)所示^[126]:

$$S(\lambda, t_d) = \sum_{k=0}^{k=n} I_k(\lambda) \times \exp(-t_d / \tau_k) = I_0(\lambda) \times \exp[-t_d / \tau(\lambda)] \dots (2.2)$$

其中 n 为谱线数量, $I_k(\lambda)$ 和 τ_k 分别为第 k 条谱线的初始强度分布以及谱线寿命, I_0 为延时 $t_d=0$ 时荧光谱线随波长的强度分布。时间分辨方法通过求解公式(2.2)得到各谱线的初始强度和寿命信息。而准确分离各条谱线的关键在于确定混叠谱线的数量 n 以决定拟合参数的数量 $2 \times n$ 。常见的单波长时间分辨方法使用单指数拟合直接获得混叠谱线的数量、强度和寿命信息。然而,当荧光信号信噪比较低

的情况下,寿命接近的荧光信号的差异将会被噪声淹没,导致谱线的识别与分离非常困难。

基于以上问题,本论文提出了一种全新的基于时间分辨的寿命谱方法来分离混叠荧光峰。寿命谱为使用单指数衰减模型拟合不同波长荧光信号随时间的衰减寿命得到的寿命随波长变化的谱线 $\tau(\lambda)$ 。在不同波长,各谱线的强度权重不同,因此,拟合寿命 $\tau(\lambda)$ 会随波长发生变化,变化的趋势取决于各谱线的强度分布和寿命情况。其中,寿命谱平坦区域为谱线权重和寿命变化平缓区域,一般对应为各荧光峰的峰值区域,因此,可通过寿命谱平坦区域的数量确定荧光峰的数量 n 。将 n 值代入公式 (2.2) 中,使用多参数拟合可以分离得到各条谱线的初始强度和寿命。

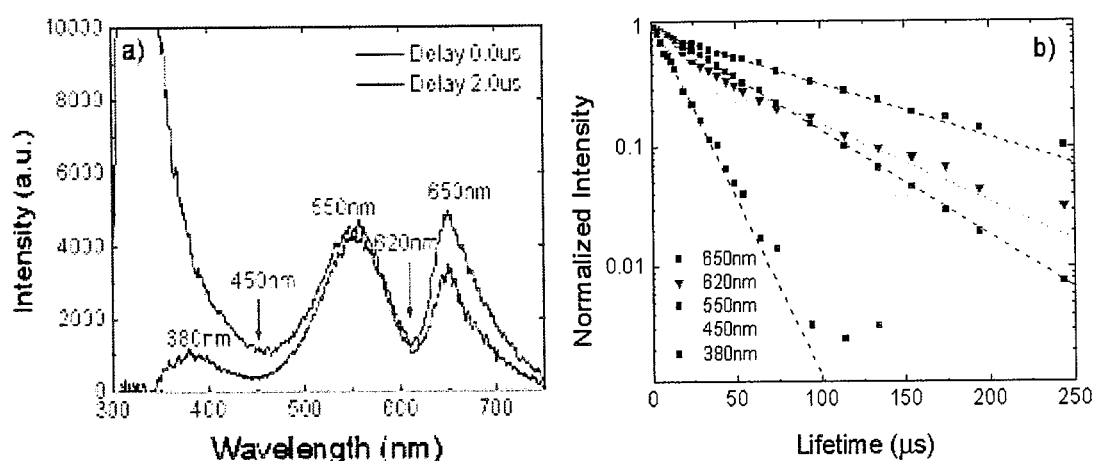


图 2.8 193nm 激光照射下 (重复率 400Hz, 能量密度 $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$), (a)紫外熔融石英样品荧光强度谱 (延时 $10.0\mu\text{s}$, 曝光时间 $100.0\mu\text{s}$), (b)不同波长下荧光强度随延时时间的衰减, 虚线为使用指数衰减模型对数据点的拟合曲线

Fig 2.8 At 400Hz repetition and $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence 193nm laser irradiation, (a) PL intensity spectra (delay time $10.0\mu\text{s}$, gate $100.0\mu\text{s}$) collected from UV fused silica, (b)decay of PL intensity at different wavelength with delay time, the dotted lines are exponential fitting for data points.

寿命谱相比于传统的单波长时间分辨分析方法具有更强的谱线分辨能力。由于寿命谱为全波长下的时间分辨方法,具有更多的数据点,因此该方法具有更强的抗噪性。使用传统的单波长时间分辨方法和寿命谱方法对相同一组实测的紫外熔融石英的时间分辨荧光数据进行分析(延时时间 $10.0\text{-}100\mu\text{s}$)。图 2.8 (a)给出了

待测样品在延时 $10\mu\text{s}$ 下的激发荧光强度谱。该荧光信号由肉眼可见的三条荧光带构成，峰值位置分别位于 650nm 、 550nm 和 380nm 。

首先使用单波长时间分辨方法对该三条荧光带的峰值位置和交叠位置进行分析，结果如图 2.8 (b)所示。其中，三个峰值位置点的荧光强度随时间的衰减为标准的指数衰减。而 620nm 和 450nm 这两个在混叠区域的点此随时间的衰减为双指数衰减，由相邻谱线的混叠导致。根据拟合结果，单波长时间分辨方法发现了三条寿命不同的荧光峰，峰值位置分别在 650nm (寿命 $\sim 14\mu\text{s}$)、 550nm (寿命 $\sim 53\mu\text{s}$) 和 380nm (寿命 $\sim 67\mu\text{s}$)。

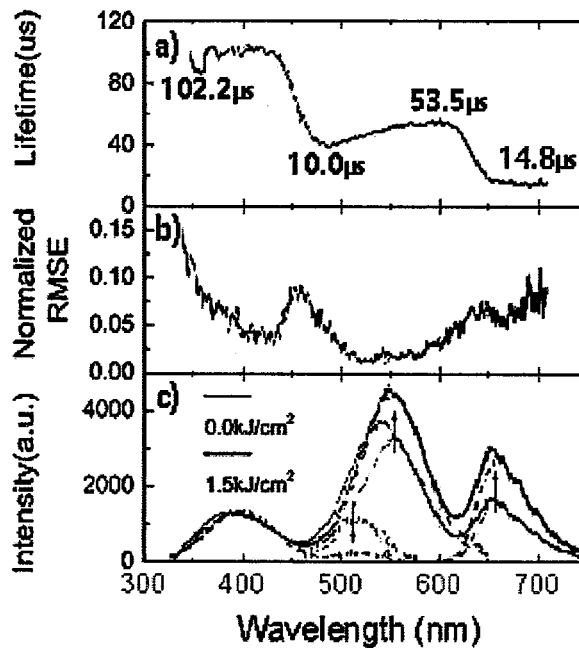


图 2.9 在 193nm 激光照射下（重复率 400Hz ，能量密度 $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ ），紫外熔融石英样品的寿命谱（延时 $10.0\text{--}200.0\mu\text{s}$ ，曝光时间 $100.0\mu\text{s}$ ）(a)，寿命谱对应的相对均方根误差 (b) 和照射前后的荧光强度谱（延时 $10.0\mu\text{s}$ ，曝光时间 $100.0\mu\text{s}$ ）(c)，其中实线为荧光强度谱，虚线为分离得到的各个荧光峰

Fig 2.9 At 400Hz repetition and $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence 193nm laser irradiation, lifetime spectra (delay $10.0\text{--}200.0\mu\text{s}$, gate $100.0\mu\text{s}$) (a), corresponding normalized root-mean-square error RMSE (b) and PL intensity spectra (delay $10.0\mu\text{s}$, gate $100.0\mu\text{s}$) before and after 193nm irradiation from UV fused silica. Full lines are experimental PL intensity spectra and dotted lines are resolved PL bands' intensity spectra.

图 2.9 (a)-(c)分别为使用寿命谱方法计算得到的寿命谱、相对均方根误差和谱线强度信息。在图 2.9 (a)的寿命谱上能够观察到四个寿命不同的平坦区域,说明该荧光信号由四条寿命不同的荧光峰构成。分离得到的各个荧光峰如图 2.9 (c)所示。根据表 1.2, 390nm 荧光峰(峰值 3.10eV, 半高全宽~0.45eV, 寿命 $102.2 \pm 2.3 \mu\text{s}$)由 Ge-ODC 产生, 650nm 荧光峰(峰值 1.90eV, 半高全宽~0.14eV, 寿命 $14.8 \pm 0.6 \mu\text{s}$)由 NBOHC 产生。另外, 在 550nm 的荧光带中发现了两条荧光峰, 峰值位置分别为 550nm(峰值 2.25eV, 半高全宽~0.34eV, 寿命 $53.3 \pm 1.5 \mu\text{s}$)和 516nm(峰值 2.39eV, 半高全宽~0.45eV, 寿命 $10.0 \pm 2.8 \mu\text{s}$)。虽然类似的绿色荧光峰(峰值位置 2.41eV, 寿命~7.5 μs)在^[131]中报导, 但依然无法解释实验观察到的两个绿色荧光峰的来源。

根据在图 2.9 (c)中长时间照射前后中荧光峰强度谱的变化, 550nm 附近的这条宽荧光带的峰值位置随照射剂量发生显著的红移, 说明该波段存在至少两条荧光峰。根据单波长时间分布谱的分离结果, 550nm 附近仅存在一条荧光峰无法很好地解释这一现象。而根据寿命谱的分离结果, 该现象可由激光照射下 550nm 荧光峰的强度增长和 516nm 荧光峰的强度下降进行解释, 进一步说明 550nm 和 516nm 并不来自于同一种缺陷。因此, 本文提出的寿命谱方法能够观察 550nm 和 516nm 峰这两条寿命相近但来源不同的荧光峰, 相比于单波长时间分辨方法具有更强的分辨能力。

2.4 SiO₂材料荧光信号测量

本论文对来自 Heraeus 和 Corning 公司的多种高纯 SiO₂ 样品的光学性质进行测量。在表 2.1 中给出了各样品的编号、公司、型号以及厂家提供的样品杂质含量信息。其中 FS1-FS5 为紫外石英, F6-F9 为红外石英(在 193nm 基本为全吸收), QC 为石英晶体。由于红外石英中含有极高的 ODC 类缺陷, 与紫外石英和石英晶体的荧光差异巨大, 仅对紫外石英的荧光性质和进行测量。首先, 使用寿命谱方法对紫外石英和石英晶体的荧光强度谱中混叠的荧光峰进行分离。并对不同样品的荧光峰之间的异同点进行总结归纳。最后, 使用不同波长的光源对各荧光峰的激发特性进行测量, 并估算不同荧光峰激发所需的能量。

表 2.1 本论文使用 SiO₂ 样品编号和杂质含量 (厂家提供)

Table 2.1 Label and impurities' content of SiO₂ samples analyzed in this paper (provided by venders).

编号	公司	型号	Al(ppm)	Fe(ppm)	K(ppm)	Na(ppm)	Cu(ppm)
FS 1		Spectrosil 2000	≤0.010	≤0.005	≤0.010	≤0.010	≤0.005
FS 2	Heraeus	Suprasil 711	≤0.010	≤0.005	≤0.010	≤0.010	≤0.005
FS 3		Suprasil 501	≤0.010	≤0.005	≤0.010	≤0.010	≤0.005
FS 4		Suprasil 401	≤0.010	≤0.005	≤0.010	≤0.010	≤0.005
FS 5	Corning	Corning 7980	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
FS 6		Infrasil 302	20	0.8	0.8	1	0.1
FS 7	Heraeus	HOQ 310	20	0.8	0.8	1	0.1
FS 8		Herasil 3	20	0.1	0.8	≤3	≤0.06
FS 9		Herasil 102	10	0.1	≤0.02	≤0.02	≤0.03
QC	Heraeus	Clear Quartz	10	0.1	≤0.02	2	≤0.03

2.4.1 SiO₂ 材料荧光峰种类分析

考虑到荧光信号的波动会导致寿命谱测量不准确,而且在预照射过程中材料中缺陷成分会产生较大的变化,对测试样品进行照射剂量~3.6kJ/cm²的预照射处理,使荧光信号的相对波动<5%。图 2.10 (a)和 2.10 (b)分别为熔融石英和石英样品在预照射前后的荧光强度谱。在预照射后,熔融石英样品中 200-500nm 波段的荧光强度发生不同程度的下降,而在 500-750nm 波段,除去 FS4 样品中 550nm 附近的荧光强度有显著的增长和红移,其他样品的荧光强度变化不大。

在预照射处理后,使用寿命谱对每一种样品在延时 0-200μs 时间分辨荧光信号进行谱线分离。在图 2.10 (c)中,给出了 FS 4 样品的各荧光峰的强度谱。除去 2.3.2 节中对于该样品寿命>10μs 荧光峰中的观察与分析结果,还观察到了峰值位置分别在 313nm 和 363nm 的两条寿命<2μs 荧光峰。而在石英晶体中(图 2.10 (d)),仅观察到峰值位置为 338nm 和 428nm 的两条荧光峰。

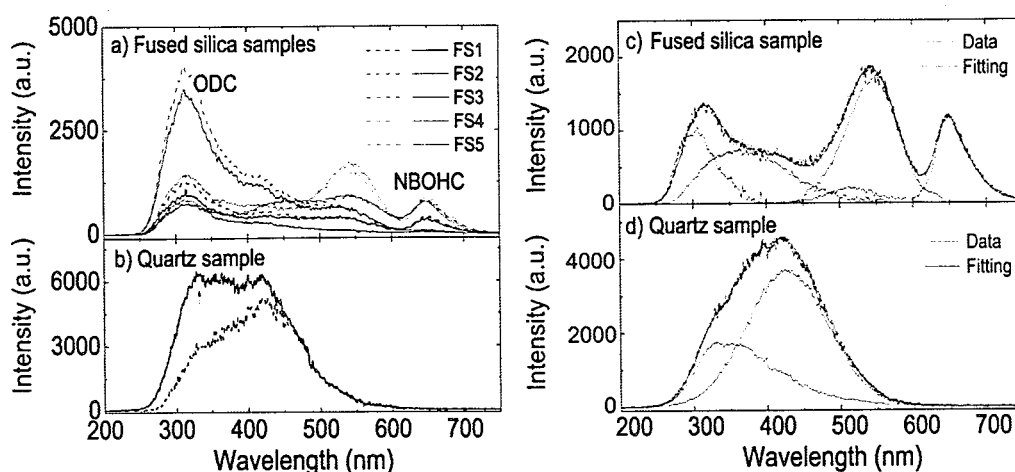


图 2.10 在 193nm 激光照射下（重复率 400Hz，能量密度 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ ），紫外熔融石英 (a) 和石英晶体 (b) (2mm 厚) 在激光预照射（照射剂量 $3.6\text{kJ}/\text{cm}^2$ ）前（虚线）后（实线）的荧光强度谱（延时 $0.0\mu\text{s}$ ，曝光时间 $100.0\mu\text{s}$ ）。以及使用照射稳定后的时间分辨荧光信号分离得到的紫外熔融石英样品 FS 4 (c) 和石英晶体 (d) 的荧光峰

Fig 2.10 At 400Hz repetition and $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence 193nm laser irradiation, intensity spectra (delay $0.0\mu\text{s}$, gate $100.0\mu\text{s}$) from UV fused silica samples (a) and quartz (b) (2mm thickness) before (dotted line) and after (full line) 193nm pre-irradiation process (dose $3.6\text{kJ}/\text{cm}^2$), and resolved PL bands' intensity spectra from FS 4 (c) and quartz (d).

熔融石英和石英晶体中 193nm 激发荧光带的线型和寿命的巨大差异由石英晶体的微观结构与熔融石英的不同所造成^[127]。其中，石英晶体为以 SiO_4 四面体为单元的有序网格结构，而熔融石英为无序的网格结构，材料结构的不同导致缺陷允许生长的自由度有很大的不同，因此熔融石英和石英晶体材料内荧光缺陷的结构存在巨大的差异。在熔融石英的荧光信号中，一般以 NBOHC 和 ODC 类缺陷发出的荧光信号为主导，而在石英晶体中，一般认为以 STE 发出的荧光信号占主导^[106]。但石英晶体中的 338nm 和 363nm 与 STE 特征荧光仍有较大的差异，依然无法判断这些荧光峰的来源。

表 2.2 给出了紫外石英样品中均能够观察到的荧光峰以及石英晶体中观察到的两条荧光峰的线型和寿命信息。在熔融石英样品中观察到的这 4 条荧光峰中，313nm 的荧光峰被认为由 ODCII 产生^[81]。650nm 荧光峰确认由 NBOHC 缺陷产生^[102]。363nm 荧光峰被认为与 ODCII 类缺陷有关^[128]但其具体结构未知^[129]。而

550nm 和 500nm 的荧光峰的成因仍有很大的争议,被认为可能与材料中的 Cu 杂质^[130]、POR^[103]和 E'缺陷^[104]等缺陷有关。但考虑到测量样品中 Cu 含量极低(<0.1ppm),该荧光不可能由 Cu 杂质产生。

表 2.2 熔融石英中共有荧光峰和石英晶体荧光峰的峰值位置、半高全宽以及寿命

Table 2.2 Peak position, FWHM and lifetime of each resolved 193nm (400Hz repetition rate, 10.0mJ/cm² fluence) excited PL band in fused silica and quartz samples.

样品	峰值位置		半高全宽	寿命
	(nm)	(eV)	(eV)	(μs)
熔融石英	313	3.95	0.82	0.6±0.1
	363	3.39	1.09	1.0±0.1
	550	2.25	0.34	44.5±3.5
	650	1.90	0.14	11.0±2.5
石英晶体	338	3.65	1.28	2.4±0.2
	428	2.88	0.88	29.7±2.2

另外,石英晶体中 338nm 和 428nm 荧光峰与第一章中给出的 STE 荧光峰的峰值位置和寿命也存在较大差距,其来源依然不明。考虑到熔融石英和石英晶体的荧光缺陷结构差异巨大无法比较,在接下来的研究中仅对紫外石英样品 FS 1-5 的光学性质进行讨论。考虑石英材料中,一些结构不同的缺陷难以大量地存在于同一区域(例如过氧型缺陷、氧缺陷型缺陷),而一些结构相似的缺陷能够大量地存在于同一区域(例如 E'、ODCI 和 ODCII^[81])。虽然材料中缺陷之间的关联可能非常复杂(例如 NBOHC,与材料中的 SiOH、张力 Si-O 键,以及 H₂ 等缺陷均有较大的关联),对于两种荧光缺陷是否存在直接关联,仍可引入相关系数 $|R(X_1, X_2)|$ 的绝对值来进行评价^[133]:

$$|R(X_1, X_2)| = \frac{\sum_{i=1}^m [X_1(i) - \bar{X}_1][X_2(i) - \bar{X}_2]}{\sqrt{\sum_{i=1}^m [X_1(i) - \bar{X}_1]^2 \sum_{i=1}^m [X_2(i) - \bar{X}_2]^2}} \quad \dots (2.3)$$

其中, X_1 和 X_2 为两种荧光缺陷在各样品中的荧光峰强度, m 为样品的数量, $\bar{X}_1$ 和 $\bar{X}_2$ 分别为 X_1 和 X_2 的均值。 $|R|$ 在 0-1 范围内, $|R|$ 值越接近 1, 说明两组参数之间的线性关联越强。

在本论文中,将 $|R| > 0.8$ 的两组参数为强线性关系。根据表 2.3 给出熔融石英

样品中共有荧光相互之间的 $|R|$ 值, 313nm 和 363nm 荧光峰具有直接的强线性关系。图 2.11 给出了这两条荧光峰强度在不同样品中的关系图, 该结果进一步证明这两种荧光峰可能来自于同类型的缺陷结构。

表 2.3 熔融石英中共有荧光相互之间的 $|R|$ 值

Table 2.3 $|R|$ values of common PL peaks' intensities after pre-irradiation process for fused silica samples. $1>|R| > 0.8$ are in bold print.

$ R $	$I_{313\text{nm}}$	$I_{363\text{nm}}$	$I_{550\text{nm}}$	$I_{650\text{nm}}$
$I_{313\text{nm}}$	1	0.98	0.22	0.43
$I_{363\text{nm}}$	0.98	1	0.38	0.42
$I_{550\text{nm}}$	0.22	0.38	1	0.47
$I_{650\text{nm}}$	0.43	0.42	0.47	1

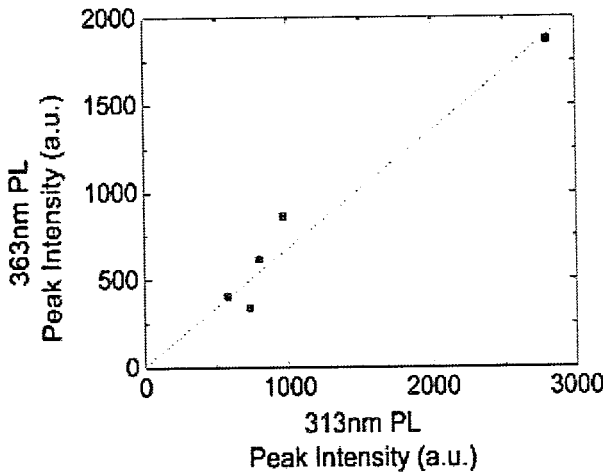


图 2.11 在 193nm 激光照射下 (重复率 400Hz, 能量密度 10.0mJ/cm²), 363nm 荧光峰强度与 313nm 荧光峰强度之间的比较, 其中虚线为对数据点的线性拟合曲线

Fig 2.11 At 400Hz repetition and 10.0mJ/cm² fluence 193nm laser irradiation, peak intensities from 313nm PL band versus 363nm PL band.

2.4.2 SiO₂ 材料荧光峰激发特性分析

为了解各荧光峰的激发特性, 在激光光源波长和重复率不变的情况下, 分析 SiO₂ 材料的激发荧光峰的峰值强度随能量密度的变化, 可得到该激发波长下各个荧光峰的激发特性。当激发光源能量密度为 F 时, 对于荧光缺陷内部能级从激发态 $|k\rangle$ 到基态 $|i\rangle$ 的跃迁, 单位体积 V_R 激发的荧光光子能量 n_{FI} 为^[134]:

$$n_{FL} = \frac{N_i \cdot A_k \cdot V_R \cdot B_{ik} \cdot F^n}{B_{ik} \cdot F^n + A_k + R_k}; \quad \dots (2.4)$$

其中, N_i 为基态缺陷浓度, B_{ik} 为 $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ 的受激跃迁概率, B_{ki} 、 A_k 和 R_k 分别为 $|k\rangle \rightarrow |i\rangle$ 的受激跃迁概率、自发跃迁概率和无辐射跃迁概率, 与缺陷的能级结构有关。而 n 取决于 $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ 的激发模式。当能量密度较低时, 分母中 $B_{ik}F^n$ 项可被忽略。如果 $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ 为单光子吸收, $n=1$; 如果 $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ 为双光子吸收的情况, $n=2$ 。当激光能量密度较低时, $B_{ik}F^n$ 项可忽略不计, 此时荧光强度与激光能量密度 F 的 n 次方呈正比。

另外, 由于不同缺陷的激发能量有很大的差异, 在不同波长的激发光照射下, 熔融石英材料中各荧光峰激发效率发生不同程度的改变, 从而导致在不同光子能量的激光照射下一些荧光峰会无法被观察到。同时, 激发光源光子能量的下降可能导致一些荧光峰的激发模式从单光子激发变为双光子激发。通过使用不同光子能量的光源对同一种熔融石英样品进行激发, 分析激发荧光峰强度随激发光能量密度变化关系, 可得到熔融石英中荧光缺陷对应的激发能量的范围。

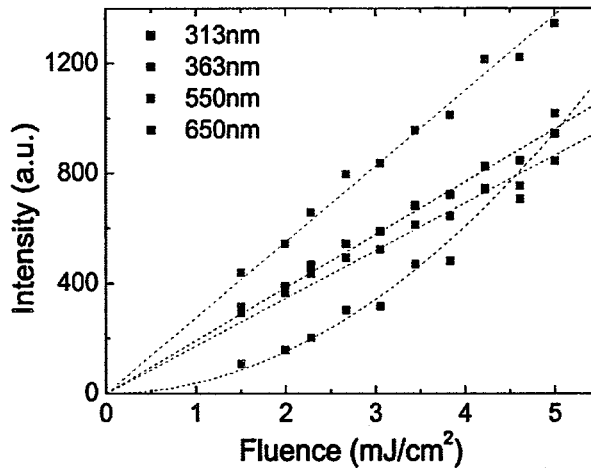


图 2.12 193nm 激光照射下 (重复率 400Hz), 紫外石英样品中常见荧光峰强度随能量密度的变化关系。虚线为使用多项式拟合对数据点进行拟合得到的曲线

Fig 2.12 At 400Hz repetition 193nm laser irradiation, laser fluence versus PL bands' peak intensities common observed from UV fused silica sample . The dotted lines are polynomial fitting for data points.

激发实验使用 193nm 准分子激光器(脉宽~8ns)和 Nd:YAG 激光器(脉宽~10ns)

作为激发光源。其中，Nd:YAG 激光器可通过倍频输出 266nm 和 355nm 激光，因此，使用两种光源可对紫外石英样品（Heraeus, FS 4）中各荧光缺陷在 193nm、266nm 和 355nm 下的激发特性进行分析。

图 2.12 给出在 193nm 照射下紫外熔融石英材料中常见的四条荧光峰强度随能量密度的变化曲线。由于激光能量密度较低，可使用多项式拟合对数据点进行拟合。可以看到除去 650nm 荧光峰，其它荧光峰强度随能量密度的增长线性增长，说明这些荧光峰在 193nm 照射下为单光子激发过程，激发能量小于 6.4eV。而 650nm 荧光峰随能量密度的增长为二次函数关系，说明该荧光在 193nm(6.4eV) 照射下为双光子吸收过程，激发能量高于 6.4eV。

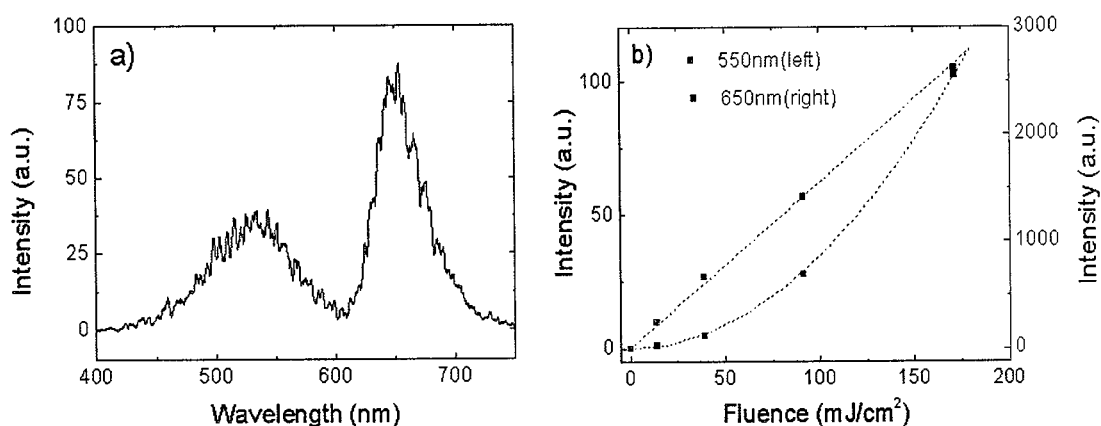


图 2.13 266nm 激光照射下（重复率 10Hz），a) 紫外熔融石英(Heraeus FS 4, 4mm 厚)在能量密度 38.8mJ/cm²下的荧光强度谱；b) 550nm（绿色，左边的 y 轴）和 650nm（红色，右边的 y 轴）荧光峰值强度随能量密度变化关系，其中虚线为对 550nm 和 650nm 荧光进行多项式拟合的曲线

Fig 2.13 At 10Hz repetition 266nm laser irradiation, a) PL intensity spectrum from UV fused silica sample at 38.8mJ/cm² fluence (Heraeus FS 4, 2mm thickness). b) Laser fluence versus peak intensity of 550nm (green, left y-axis) and 650nm (red, right y-axis). Dotted lines are polynomial fitting for these data points.

图 2.13 (a)为使用 266nm 脉冲激光器激发紫外熔融石英样品得到的荧光强度谱，在 266nm 激发下无法观察到 313nm 和 363nm 荧光峰，仅能观察到的 550nm 和 650nm 荧光带。该结果说明 313、363nm 和 500nm 荧光峰的激发能量高于 266nm 激光的光子能量(4.6eV)。266nm 激发下的 550nm(FWHM~0.44eV, 寿命~44.1μs)

和 650nm (FWHM~0.15eV, 寿命~14.8 μ s) 荧光峰的线型和寿命均与 193nm 激发下的测量结果接近(相对偏差均<5%), 说明 266nm 激发下的这两个荧光峰分别与 193nm 激发下的 550nm 和 650nm 荧光峰来源相同。

为了解 550nm 和 650nm 荧光峰在 266nm 激发下的激发特性是否发生变化, 对不同能量密度下的荧光峰强度的变化进行分析。图 2.13 (b)为紫外石英样品在 266nm 激光下 550nm 和 650nm 荧光峰强度随能量密度的变化关系。其中, 550nm 荧光峰强度随能量密度的增长为线性关系, 说明在 266nm 激发下 550nm 荧光的激发仍为单光子激发过程, 因此 550nm 荧光的激发能量小于 4.6eV。而 650nm 荧光峰强度随能量密度的增长依然为二次函数, 说明该荧光峰的激发能量>4.6eV。

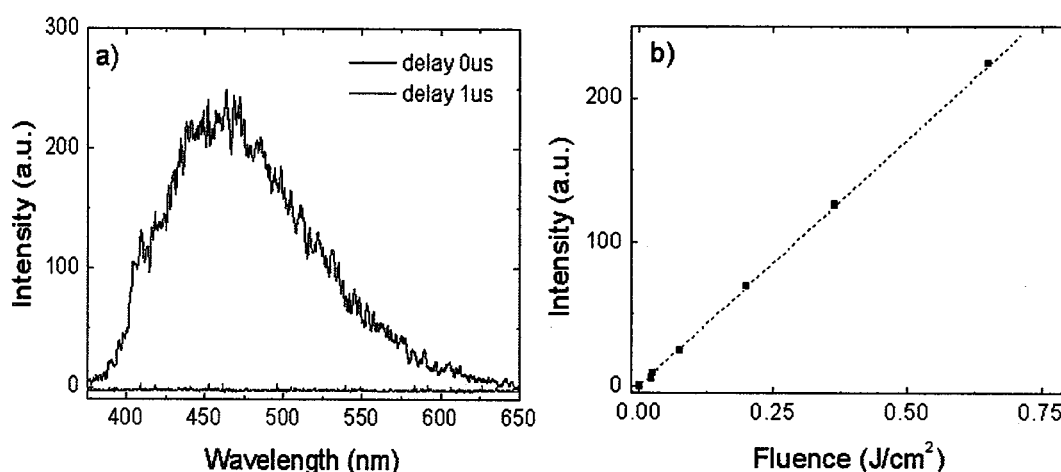


图 2.14 355nm 激光照射下 (重复率 10Hz), a) 紫外熔融石英(Heraeus FS 4, 4mm 厚)在能量密度 0.65J/cm²下的荧光强度谱; b) 460nm 荧光峰强度随能量密度的变化关系

Fig 2.14 At 10Hz repetition and 0.65J/cm² fluence 266nm laser irradiation, a) PL intensity spectrum from UV fused silica sample (Heraeus FS 4, 2mm thickness). b) Laser fluence versus peak intensity of 550nm (green, left y-axis) and 650nm (red, right y-axis). Dotted lines are polynomial fitting for these data points.

图 2.14 (a)为在 355nm 脉冲激光的激发下, 紫外熔融石英材料在不同延时条件下的激发谱。可以看到熔融石英在 355nm 激发下的荧光强度谱和在 193nm 和 266nm 激发下的荧光谱有很大的差异, 在延时为 0.0 μ s 时, 可观察到一条峰值位置约 460nm 的荧光谱线, 而当延时为 1.0 μ s 后, 无法观察到任何荧光信号, 并没有观察到 550nm 和 650nm 荧光信号。使用时间分辨方法对图中 460nm 荧光峰的

寿命进行分析, 该荧光峰的寿命为 0.03-0.04 μ s, 而在 193nm 和 266nm 激发的荧光峰中均未观察到同时拥有该线型和寿命的荧光峰。

图 2.14 (b)为 355nm 激发下观察到的 460nm 荧光峰峰值强度随能量密度的变化。可以看到激发荧光强度随激发能量密度的增长呈明显的线性关系, 说明该荧光峰的激发能量小于 3.5eV。在 193nm 和 266nm 照射下无法观察到该荧光可能是因为 193nm 和 266nm 波长光源的对该 460nm 荧光缺陷的激发效率较低。

因此, 根据不同激发光源下 SiO₂ 材料中各荧光峰强度随能量密度的变化情况, 可以对不同荧光缺陷的激发能量进行判断。在所有紫外石英样品均能够观察到的四个荧光峰之中, 313nm 和 363nm 荧光缺陷的激发能量介于 4.6eV(266nm) - 6.4eV (193nm)之间, 而 550nm 荧光缺陷的激发能量介于 3.5eV(355nm) - 4.6eV。而 650nm 荧光缺陷在 266nm 和 193nm 激发下均为双光子激发过程, 但在 355nm 下无法观察到, 说明该荧光峰的激发的能量区间为 6.9 -9.2eV。另外, 在 355nm 激发下, 还能够观察到一条峰值位置在 460nm 的荧光峰, 并具有较低的激发能量(<3.5eV)。

2.4 本章小结

本章通过优化荧光光路和改进光谱数据处理方法, 消除熔融石英荧光测量中的 193nm 散射光和短波长荧光的高阶衍射造成的严重干扰。并提出了一种基于时间分辨的寿命谱方法, 相比于传统的时间分辨方法有更强的谱线分辨能力。

在上述方法的基础之上, 对多种紫外石英样品的荧光信号进行测量, 并根据分离荧光峰的寿命和线型进行归纳整理, 在所有样品中发现了 4 条荧光峰。另外, 使用 193nm、266nm 和 355nm 波长脉冲激光对荧光峰的激发特性进行分析, 初步判断了各荧光缺陷的激发能量的范围。该结果对研究荧光缺陷如何影响材料的光学性能有较大的指导意义。然而, 除去 NBOHC 和 ODC 类缺陷产生的荧光, 仍有大量荧光的成因无法被解释。因此在后续工作中, 需要结合缺陷的激发、辐射能级特征对这些荧光的产生机理和对光学性能的影响进行进一步分析。

第3章 吸收特性测量

3.1 引言

在第一章中提到, 熔融石英的吸收特性能够提供材料缺陷的大量信息。在紫外波段, 熔融石英的吸收全谱可反映材料中各种紫外吸收缺陷的成分和含量等信息。同时紫外石英在 193nm 照射下的吸收特性会直接影响材料在 193nm 波长下的寿命和稳定性。而在红外波段下, 通过材料的红外吸收谱可测量 SiOH 的含量。

本章使用紫外分光光度法和激光量热法分别测量熔融石英紫外透过率谱以及 193nm 吸收。结合第二章的荧光测量技术, 对缺陷和吸收之间的关联进行分析与讨论。而红外透过率谱则通过傅立叶变换红外光谱进行测量。对于红外吸收谱测量 SiOH 含量时, 提出了一种使用 SiOH 的两个吸收峰同时测量的方法解决水吸收带干扰和 SiOH 峰饱和的问题, 从而大幅提升测量精度并扩展动态范围。另外, 结合荧光信号、材料透过率以及 SiOH 含量的测量结果, 对缺陷如何影响材料紫外吸收进行进一步讨论。

3.2 紫外吸收测量和分析

3.2.1 分光光度法

根据第一章中的讨论, 熔融石英中不同的紫外吸收缺陷在紫外波段存在不同的特征吸收峰。为此使用紫外分光光度计 (ML6500, 汉诺威激光中心, 德国) 对缺陷的特征吸收带进行测量, 并对缺陷的类型进行判断。分光光度法主要由光源、单色器、样品室以及检测器组成。其中, 光源为能够在紫外区域发射连续谱, 并具有较高稳定性的光源。单色器可将连续的光源分光形成中心波长可调的单波长光源。在样品室中放置样品进行吸收测量。本装置中使用的光源为氙灯。另外, 将测量系统抽真空以减少光源的衰减。

3.2.2 紫外透过率谱分析

图 3.1 为 FS 1-5 五种不同的紫外石英材料在 160-300nm 的紫外透过率谱。可以看到样品在 160nm ($\sim 7.7\text{eV}$) 附近的紫外透过率截止限有较大的差异。160nm 波长透过率的不同可能有以下几种原因: 1) 张力 Si-O 结构, 主要由张力三元环

和四元环构成,当张力环结构越高时,材料中紫外吸收限越向红移,同时在 154nm (~8.0eV) 波长附近的吸收更大^[53]。2) SiOH 结构,在波长<165nm (>7.5eV) 有较强的吸收^[7]。3)ODC 类缺陷,其中 ODCI 在 162nm (~7.6eV) 波长附近具有较强的吸收^[102]。然而,除去 160-180nm 波段的明显吸收带,这几种材料在 180-300nm 波段无法观察到明显 E'和 NBOHC 的特征吸收峰。

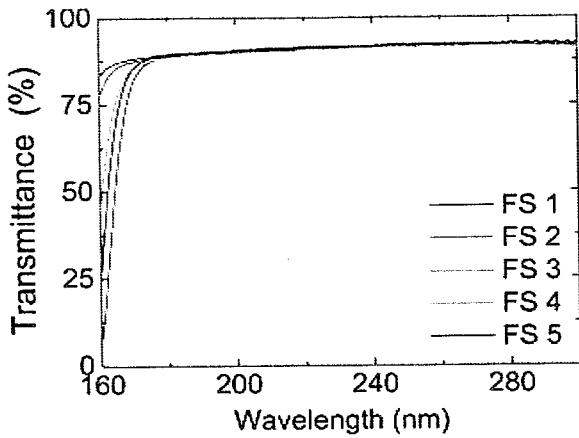


图 3.1 5 种紫外石英在 160-300nm 的透过率全谱

Fig 3.1 Transmittance spectra from 5 UV fused silica samples ranging from 160nm to 300nm.

3.3 193nm 吸收特性测量

3.3.1 激光量热法

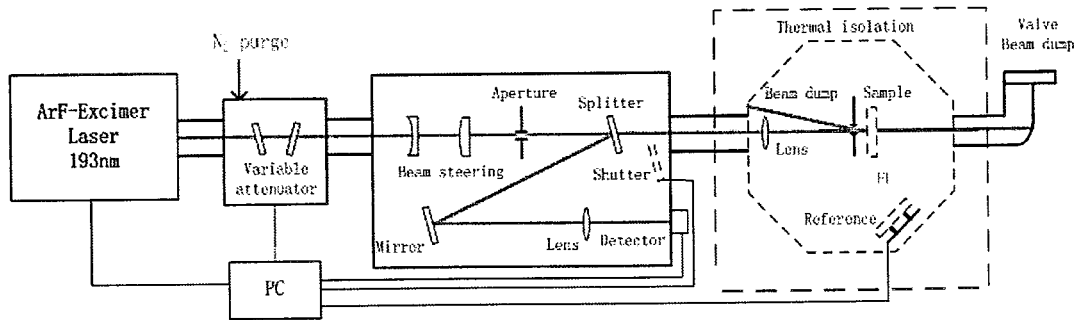


图 3.2 193nm 激光量热计装置光路简图

Fig 3.2 Sketch of 193nm laser calorimeter

量热法通过测量激光照射在光学样品上的温度变化确定样品的吸收率。图

3.2 中给出了本论文中使用的量热计光路图，由 193nmArF 准分子脉冲激光器 (Indystar 1000, Coherent, pulse width ~8ns)、可调衰减器、分光装置和量热计腔体构成。由于 193nm 激光在空气中强度会严重衰减并与空气反应产生臭氧、氮氧化物等有害气体，整个测量光路被封装于金属箱体中并使用高纯氮气作为保护气。193nm 激光通过可调衰减器和分光装置照射在样品上，通过样品上的温度传感器测量激光照射过程中的温度变化，而分束光用于实时监控激光照射在样品上的能量密度。量热计腔体为绝热腔，腔内还放置了一个未被照射的样品作为参考以消除环境温度漂移造成的影响。

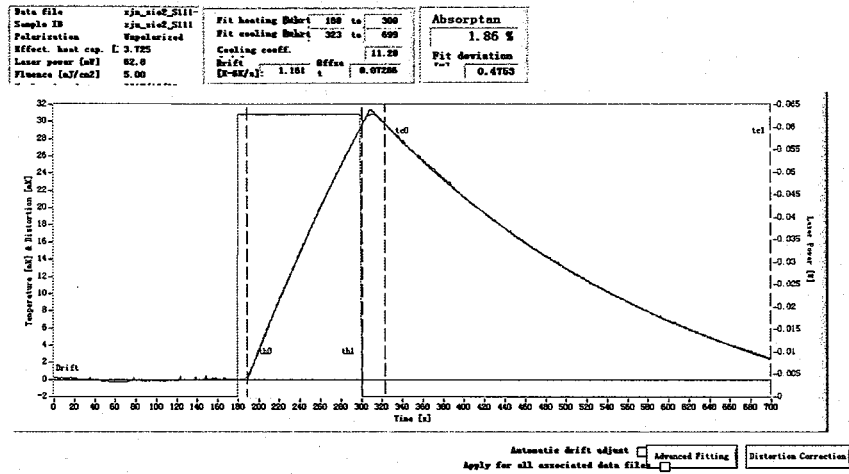


图 3.3 量热计装置测量到的紫外熔融石英样品在 193nm 激光照射下的温度变化

Fig 3.3 Temperature change of UV fused silica under 193nm laser irradiation measured by laser calorimeter.

图 3.3 为使用图 3.2 装置测量得到的典型熔融石英在 193nm 激光照射下的温度变化信号。可以明显地看到，样品表面温度在激光照射中显著上升，而在激光停止照射后，样品的温度呈指数级下降。根据热传导与热辐射原理，被测样品的温度变化 $\Delta T(t)$ 随时间 t 的变化为^[135]:

$$\frac{d\Delta T(t)}{dt} = \frac{\alpha P}{mC_{eff}} - \gamma \cdot \Delta T(t) \quad \dots (3.1)$$

其中， C_{eff} 为被测样品及夹具的有效热容量， α 为测量样品的吸收损耗， m 为被测样品的质量， γ 为被测样品的热损失系数， P 为激光功率(激光停止照射时 $P=0$)。求解上述公式，可以得到样品在 193nm 激光照射前($t \leq th_0$)、照射阶段($th_0 \leq t \leq th_1$)

以及冷却阶段($tc_0 \leq t \leq tc_1$)的温度变化 $\Delta T(t)$ 为:

$$\Delta T(t) = \begin{cases} 0; (t \leq th_0) \\ \frac{\alpha P}{m\gamma C_{eff}} [1 - \exp(-\gamma(t - th_0))]; (th_0 \leq t \leq th_1) \\ \Delta T(tc_0) \exp(-\gamma(t - th_0)); (tc_0 \leq t \leq tc_1) \end{cases} \quad \dots (3.2)$$

使用公式 3.2 拟合测量得到的温度曲线, 通过拟合得到的 $\frac{\alpha P}{m\gamma C_{eff}}$ 和值 γ , 代入样品的质量 m 、被测样品及夹具的有效热容量 C_{eff} 和激光功率 P , 可得到被测样品在激光功率 P 下的吸收率 α 。

3.3.2 紫外熔融石英 193nm 吸收特性

根据第一章的介绍, 紫外石英在 193nm 照射下, 由于材料的本征吸收、缺陷吸收、吸收缺陷的生成与退火过程的影响, 材料吸收会随激光的照射剂量、能量密度、重复率等参数发生变化。为了解这些参数如何对材料吸收造成影响, 先对同一种紫外石英样品 (Heraeus FS 4, 4mm 厚) 的 193nm 吸收特性进行测量。

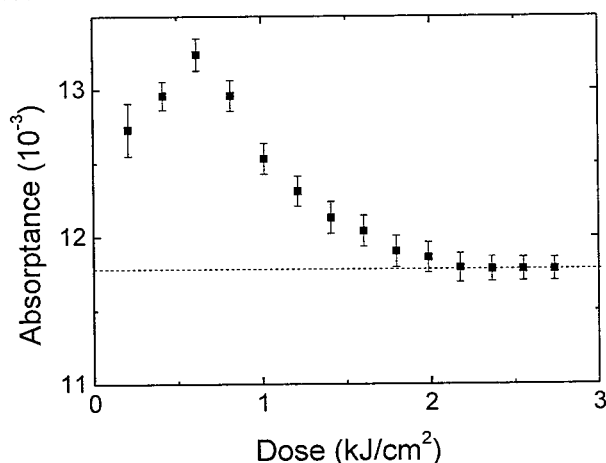


图 3.4 193nm 激光照射下 (400Hz 重复率, 4.0mJ/cm² 能量密度), 紫外熔融石英样品 (Heraeus FS 4, 4mm 厚) 的吸收率随照射剂量的变化

Fig 3.4 At 400Hz repetition and 4.0mJ/cm² fluence 193nm laser irradiation, absorption change of UV fused silica sample (Heraeus FS 4, 2mm thickness) along with irradiation dose.

图 3.4 为预照射下紫外熔融石英样品吸收随照射剂量变化图。可以看到在预照射过程中, 样品的吸收存在不可逆的变化, 吸收随照射剂量的增加先增长再下降, 最终达到稳定值。目前对预照射过程中吸收的变化有多种解释, 该过程被认

为与材料表面碳氢根污染物的分解^{[136][137]}、张力结构的破裂^[138]或 ODC 类缺陷在 193nm 激光照射下分解生成 E' 缺陷的过程^[35]相关。在预照射处理后，样品的吸收不随照射剂量发生明显改变，吸收率的变化<7%。在此基础上，对不同能量密度和重复率 193nm 激光照射下的熔融石英吸收进行测量。

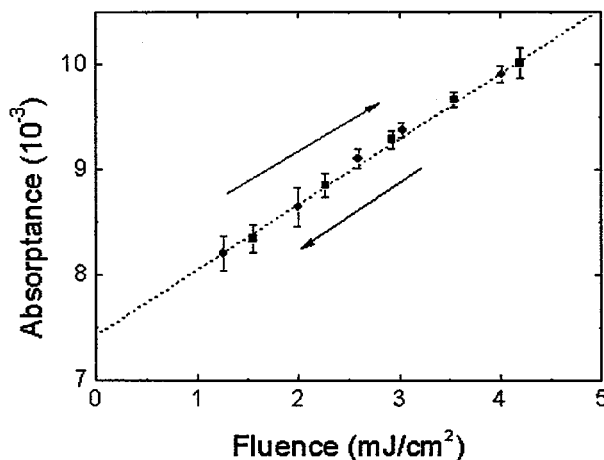


图 3.5 193nm 激光照射下（400Hz 重复率），经过预照射处理的紫外熔融石英样品（Heraeus FS 4, 4mm 厚），第一次测量(红色)和第二次测量(黑色)下吸收率随激光能量变化图，箭头表示每次测量时能量密度的变化方向，虚线为数据点的线性拟合曲线

Fig 3.5 At 400Hz repetition 193nm laser irradiation, absorption change of UV fused silica sample (Heraeus FS 4, 2mm thickness) along with fluence at first measurement (red) and second measurement (black). Arrows are directions of changes of measurements, dotted lines are linear fitting for data points.

图 3.5 为紫外石英样品在预照射处理后测量到的 193nm 吸收随激光能量密度的变化情况。两次测量的数据点均在一条直线上，说明预照射处理后的紫外石英样品在能量密度(1.5-5.0mJ/cm²)193nm 照射下的吸收不随照射剂量发生明显改变，同时吸收随能量密度的变化是可逆的。虽然熔融石英的吸收随能量密度的增长为非常复杂的非线性关系^[139]，但在能量密度 1.5-5.0mJ/cm² 的测量范围内，样品的吸收随能量密度的增长可以近似为线性关系。为了描述材料吸收的变化特征，使用线性拟合这些数据点，可以计算出样品在 193nm 照射下的表观单光子吸收系数 α_{193nm} 和表观双光子吸收系数 β_{193nm} ：

$$\alpha_{193nm} = a/l; \beta_{193nm} = b \cdot \tau_{LASER} / l; \quad \dots (3.3)$$

其中， a 为拟合曲线在 y 轴上的截距， b 为拟合曲线的斜率， l 为样品的厚度， τ_{LASER}

为脉冲激光器的宽度。计算得到的 Suprasil 401 样品的 193nm 表观单光子吸收系数和表观双光子吸收系数分别为： $\alpha_{193\text{nm}}=20.0\times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ， $\beta_{193\text{nm}}=18.0\times 10^{-9}\cdot\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。需要注意的是该值并不是材料本征的单光子吸收和双光子吸收值。由于缺陷吸收等因素的存在，表观吸收为材料的本征吸收和缺陷吸收等吸收的叠加。测量得到的 $\beta_{193\text{nm}}$ 远高于文献^[140]中 193nm 波长下熔融石英的双光子吸收系数（ $\sim 2\times 10^{-9}\text{cm}/\text{W}$ ），进一步说明材料的表征双光子吸收中，一大部分吸收由材料中的缺陷吸收造成。

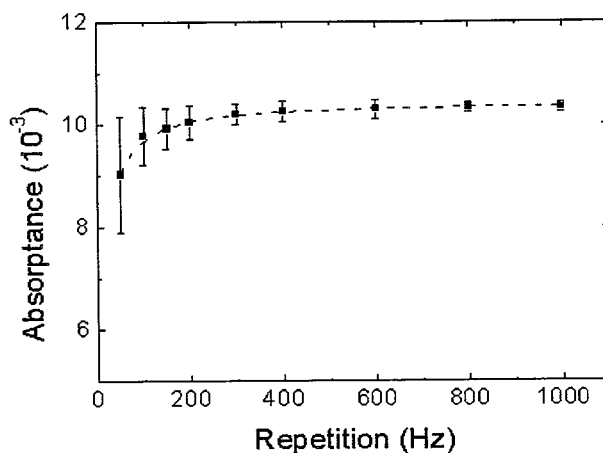


图 3.6 193nm 激光照射下（ $4.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ 能量密度），经过预照射处理的紫外熔融石英样品(Heraeus FS 4, 4mm 厚)的吸收率随能量密度变化图，虚线为测量点连线

Fig 3.6 At $4.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence 193nm laser irradiation, absorption change of UV fused silica sample (Heraeus FS 4, 2mm thickness) along with repetition . Dotted line is line of data points.

图 3.6 为能量密度一定时，不同重复率下样品的吸收值。可以看到样品吸收率随重复率的提升逐渐提升至稳定值。考虑到材料的本征单光子和双光子吸收率与激光重复率无关，材料吸收随激光重复率变化与材料中的缺陷吸收有较大的关联。另外，与吸收随激光能量密度的变化相似，吸收随重复率的变化也为可逆的过程。考虑到重复率的改变会导致相邻脉冲间隔时间的变化，同时吸收缺陷会发生与光照无关的退火现象^[141]，吸收率随重复率的变化可能与缺陷退火时间的改变有关。由于激光脉宽可忽略不计时，重复率为缺陷退火时间的倒数，重复率的提升会使缺陷退火时间缩短，导致材料内缺陷更容易累积，从而提升吸收率。而当重复率提升到一定程度后，重复率的继续提升对退火时间的影响会变小，因此增长趋势逐渐平缓。

3.3.3 熔融石英 193nm 吸收与缺陷的关联

使用激光量热法对五种来自 Heraeus 和 Corning 公司的紫外熔融石英材料的 193nm 系数进行测量, 并使用公式 (3.3) 计算材料的表观单光子和双光子吸收系数。表 3.1 为厂家给出的紫外石英样品中 H_2 含量和计算得到的 α_{193nm} 和 β_{193nm} 。可以看到不同紫外石英的 α_{193nm} 和 β_{193nm} 有较大的差异, 最大值与最小值之间相差几倍。根据对同一样品 193nm 吸收随重复率和能量密度变化的测量结果, 紫外石英在 193nm 的吸收由本征吸收和缺陷吸收构成。因此, 不同样品中 193nm 吸收的巨大差异极有可能由各样品中缺陷含量的差异造成。

表 3.1 5 种预照射处理后的紫外熔融石英中 193nm 表观单光子 (α_{193nm}) 和双光子 (β_{193nm}) 吸收系数

Table 3.1 apparent linear (α_{193nm}) and nonlinear absorption coefficients (β_{193nm}) at 193nm of 5 pre-irradiation treated UV fused silica samples.

Sample	H_2 Content ($10^{16}/cm^3$)	α_{193nm} ($10^{-3} \cdot cm^{-1}$)	β_{193nm} ($10^{-9} \cdot cm \cdot W^{-1}$)
FS 1	54	8.4 ± 0.6	7.6 ± 1.1
FS 2	33	11.3 ± 0.5	3.1 ± 0.6
FS 3	33	2.9 ± 0.5	6.5 ± 0.8
FS 4	2	20.0 ± 0.9	18.0 ± 2.6
FS 5	...	2.7 ± 0.4	12.0 ± 0.9

在第二章中, 我们对来自 Corning 和 Heraeus 公司的五种紫外石英样品 (FS 1-5) 的荧光信号进行测量分析, 在这些紫外石英样品中均能发现四种荧光峰。通过比较荧光测量结果和 193nm 激光量热计吸收结果, 可以了解紫外石英中荧光缺陷与 193nm 吸收之间的关联。考虑到多种紫外吸收缺陷在 193nm 波长附近存在吸收峰, α_{193nm} 和 β_{193nm} 可能与多种缺陷存在关联。但与第二章类似, 仍然可以使用相关系数分析紫外石英中共有的荧光峰是否与 α_{193nm} 和 β_{193nm} 之间存在直接的关联。在相关系数计算结果的基础上, 对与 193nm 吸收存在强关联的缺陷进行讨论。

表 3.2 熔融石英中预照射处理后的共有荧光峰强度与 193nm 表观单光子 (α) 和双光

子 (β) 吸收之间的 $|R|$ 值

Table 3.2 $|R|$ values between common PL peaks' intensities after pre-irradiation process and 193nm apparent linear (α) or nonlinear (β) absorption coefficients for fused silica samples.

$ R $	I_{313nm}	I_{363nm}	I_{550nm}	I_{650nm}
α_{193nm}	0.31	0.48	0.97	0.28
β_{193nm}	0.51	0.42	0.65	0.90

表 3.2 给出了这些紫外高纯熔融石英样品中四条常见荧光峰强度分别与 α_{193nm} 和 β_{193nm} 值的 $|R|$ 值。其中，高于 0.8 的 $|R|$ 值使用粗体标注，代表该荧光峰与吸收之间存在较强的相关性。在这些荧光峰中，仅有 550nm 和 650nm 峰强度分别与 α_{193nm} 和 β_{193nm} 呈较强的线性相关关系（相关系数 >0.9 ），说明在这些样品中这些缺陷可能与 193nm 吸收存在较强的直接关联。根据第 2 章中对荧光峰来源的讨论，650nm 荧光来源于非桥氧中心(NBOHC)。而 550nm 荧光的来源还存在较大的争议。

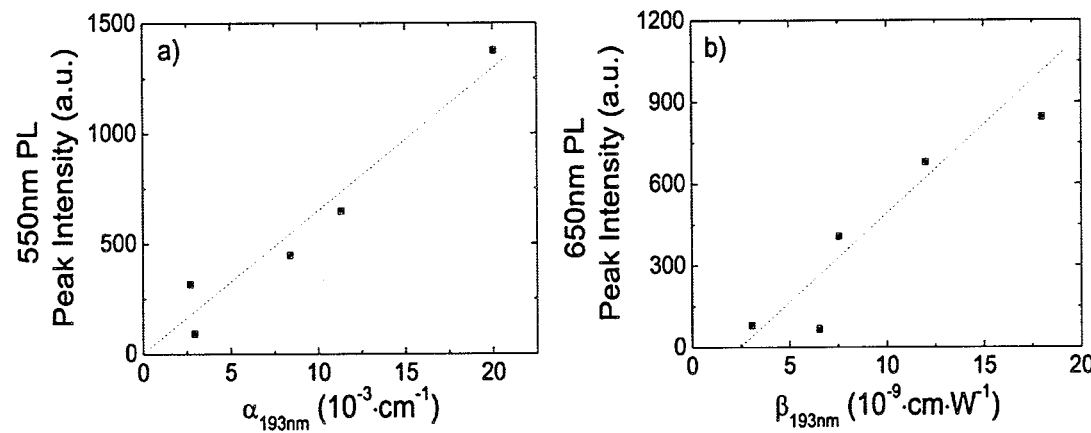


图 3.7 193nm 激光照射下（400Hz 重复率，5.0mJ/cm² 能量密度），(a) 550nm 荧光峰强度随 193nm 表观单光子吸收系数 α_{193nm} 的变化图。(b) 650nm PL 荧光峰强度随 193nm 表观双光子吸收系数 β_{193nm} 的变化图。虚线为对测量数据点的线性拟合线

Fig. 3.7 At 400Hz repetition and 5.0mJ/cm² fluence 193nm laser irradiation, (a) 550nm PL peak intensity versus 193nm apparent linear absorption coefficient α_{193nm} . (b) 650nm PL peak intensity versus 193nm apparent nonlinear absorption coefficient β_{193nm} . Dotted lines represent corresponding linear fits.

图 3.7 给出了二者与 193nm 吸收系数的关系图。其中 550nm 荧光峰强度与

$\alpha_{193\text{nm}}$ 呈正比例关系,说明这些样品中的 193nm 表观单光子吸收主要由 550nm 荧光缺陷造成。而 650nm 荧光峰强度与 $\beta_{193\text{nm}}$ 呈线性关系,当 650nm 荧光强度为 0 时,其非线性吸收为 $\beta_{193\text{nm}}=2.5\times 10^{-9}\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}$,该结果与^[140]中测量得到的熔融石英材料双光子吸收系数 ($\sim 2\times 10^{-9}\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}$) 一致,说明 193nm 表观双光子吸收系数主要由 650nm 荧光缺陷和材料的本征双光子吸收造成。而在高 650nm 荧光强度样品中(例如 FS 4),650nm 荧光对 $\beta_{193\text{nm}}$ 的影响已经远高于材料的本征双光子吸收。

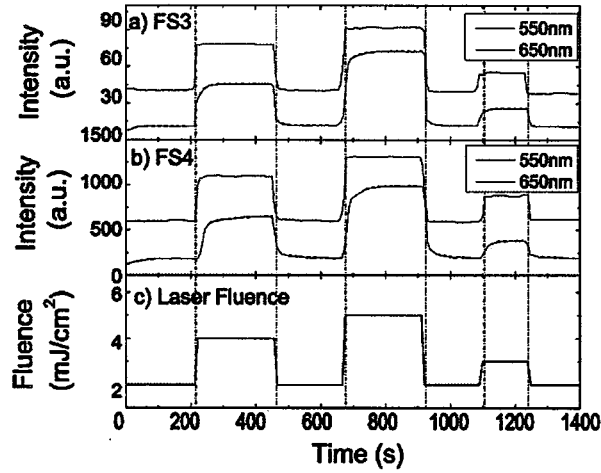


图 3.8 193nm 激光照射下(400Hz 重复率),紫外石英样品的 550nm (绿色)和 650nm (红色) 荧光峰峰值信号强度随照射时间的变化情况。其中 a)和 b)分别为 Heraeus 公司的两种不同熔融石英样品的荧光峰信号变化情况,虚线为使用速率方程拟合的曲线,而 c)为照射过程中 193nm 激光能量密度随照射时间的变化情况

Fig 3.8 At 400Hz repetition 193nm irradiation, peak intensity changes of 550nm (green) and 650nm (red) PL bands for FS 3 (a) and FS 4 (b) samples following fluence change (c).

Black dotted lines represent fits of intensity change of 650nm PL band.

为了进一步了解这些 193nm 吸收缺陷是否与快速损伤过程(RDP)相关,需要对紫外石英样品中 550nm 和 650nm 荧光缺陷在改变能量密度后的强度变化进行分析,结果如图 3.8 所示。其中 550nm 荧光峰强度在激光能量密度改变时迅速改变,而 650nm 荧光峰强度在激光能量密度改变时缓慢变化,经过几十秒后强度才稳定下来,与 RDP 过程导致的吸收变化幅值接近^[13]。另外,考虑到 550nm 和 650nm 的荧光寿命仅有几十个微秒,650nm 荧光峰的强度变化已经远高于荧

光寿命,说明 650nm 荧光峰的变化已经与能级结构的变化无关,而是由 NBOHC 缺陷的生成和退火现象导致。由于 650nm 荧光信号强度随激光能量密度的提升而提升,随激光能量密度的降低而降低,该荧光缺陷的生成与激光的照射过程紧密相关。考虑到 NBOHC 缺陷的生成与退火可能与氢相关缺陷有关,需要对材料中氢相关缺陷进行测量与比较,因此,对于 650nm 对应的 NBOHC 缺陷的生成与退火问题将在第 3.4 节中进行更为详细的讨论。

3.4 SiOH 缺陷含量测量和分析

3.4.1 Beer-Lambert 定律

由第一章的内容可知,紫外石英内的多种缺陷在紫外和红外波段存在特征吸收峰,通过测量分析熔融石英样品紫外、红外的吸收谱线,可以得到材料内缺陷的含量。根据 Beer-Lambert 定律^[142],当光束穿过被测样品时,材料在波长 λ 时的透过率 $T(\lambda)$ 与吸收缺陷浓度 C 之间关系可表示为:

$$T = T_0 \times \exp(-\alpha \times l) = T_0 \times 10^{[-A]}; A = C \times \varepsilon(\lambda) \times l \quad \dots (3.4)$$

其中, T_0 为材料的本征透过率,与散射、Fresnel 反射有关, l 为样品厚度 (cm), α 为吸收率, A 为吸光度, $\varepsilon(\lambda)$ 为缺陷在波长 λ 的摩尔吸光系数 ($L \times \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)。通过求解公式 (3.4),可以得到吸收光谱中特征吸收峰对应缺陷的浓度。

熔融石英在 $2000-5000\text{cm}^{-1}$ 红外吸收谱主要用于测量材料中 SiOH 含量 (吸收带峰值位置 3673cm^{-1} 和 4522cm^{-1})。将厚度 l 、摩尔吸光系数 ε 、材料密度 ρ ($\sim 2.2\text{g/cm}^3$) 和 OH 的相对分子质量 M ($\sim 17.0\text{g/mol}$) 代入公式 (3.4) 可以计算出样品 SiOH 的 ppm 浓度 C_{ppm} (单位 ppm):

$$C_{\text{ppm}} = 1000 \times M \times A / (\varepsilon \times l \times \rho) \quad \dots (3.5)$$

K. M. Davis 等人通过失重法测量得到 SiOH 中 3673cm^{-1} 和 4522cm^{-1} 峰的摩尔吸光系数分别为: $\varepsilon_{3673} = 77.50 \pm 1.5 L \times \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 和 $\varepsilon_{4522} = 1.53 \pm 0.03 L \times \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ^[94]。由于 3673cm^{-1} 的摩尔吸收系数更高, SiOH 含量通常使用 3673cm^{-1} 峰测量。而厚度 l 可通过直接测量或测量熔融石英网格在 $1700-2250 \text{cm}^{-1}$ 振动带获得样品厚度信息^[143]得到。但考虑到 Si-O 振动带吸收非常强,使用振动带方法测量样品厚度的方法一般用于几百微米厚度薄石英样品的厚度测量中。

3.4.2 傅里叶红外光谱法

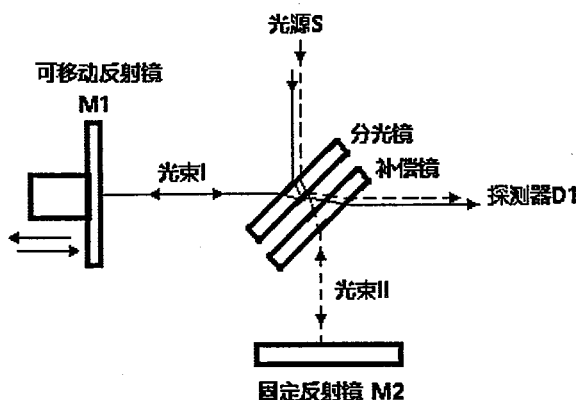


图 3.9 迈克尔逊干涉仪结构简图

Fig 3.9 Sketch of Michelson interferometer

熔融石英材料的红外透过率谱使用傅里叶变换红外光谱仪进行测量。傅里叶变换红外光谱仪的核心为使用迈克尔逊干涉仪分离宽谱光源的透过光谱，结构简图如图 3.9 所示。测量光源为一个宽谱光源，被分光镜分为两束光（光束 I 和光束 II），分别经过反射镜 M_1 和 M_2 最终到达探测器 D_1 。由于可移动反射镜 M_1 可进行往复运动，两束光在探测器 D_1 上会发生干涉，最终在探测器 D_1 上可形成周期性的信号。其中，中央干涉条纹的光强变化为干涉图。假设入射光的光强分布为 $I_i(\lambda)$ ，当光程差为 x 时，干涉图的光强 $I_o(x)$ 为^[144]：

$$I_o(x) = 2 \int_0^\infty I_i(\lambda) d\lambda + 2 \int_0^\infty I_i(\lambda) \cos(2\pi \cdot x \cdot \lambda) d\lambda \quad \dots (3.6)$$

根据公式 (3.6)，将光程差 $x=0$ 时，的干涉图光强代入公式 (3.6)，可得：

$$dI(x) = I_o(x) - I_o(0) / 2 = 2 \int_0^\infty I_i(\lambda) \cos(2\pi \cdot x \cdot \lambda) d\lambda \quad \dots (3.7)$$

其中， $dI(x)$ 为原入射光谱 $I_i(\lambda)$ 的傅里叶余弦变换函数，对 $dI(x)$ 进行傅里叶变换，可以得到原入射光谱的光强分布谱。相比于光纤光谱仪，基于傅里叶变换的分光方法具有扫描时间快，不会受到高阶衍射干扰的优点。

考虑到 SiOH 含量对熔融石英材料的紫外和红外吸收均有较大影响，对 9 种熔融石英样品样品 FS1-9 在 $2500-5000\text{cm}^{-1}$ 波数的透过率谱进行测量。样品来自 Heraeus 和 Corning 公司，Cu、Fe、Al 等金属离子含量均小于 20ppm（见表 2.1）。其中，FS 1-5 为紫外石英，FS 6-9 为红外石英。

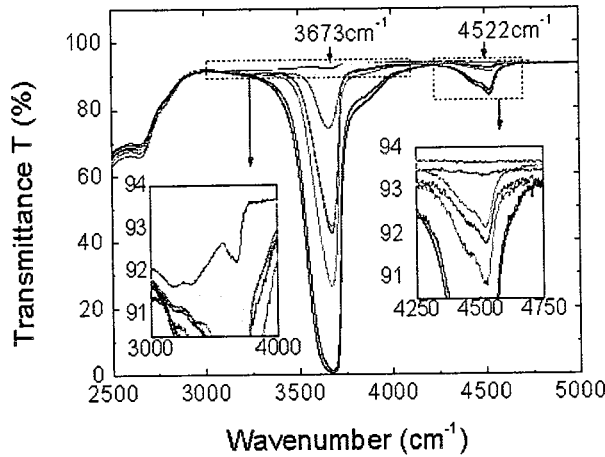


图 3.10 9 种 2.0mm 厚熔融石英样品在 2500~5000cm⁻¹ 波数 30 次测量平均后的透过光谱。样品按 SiOH 吸收峰强度由低到高分别为：FS 6、FS 7、FS 2、FS 3、FS 8、FS 4、FS 9、FS 5 和 FS 1

Fig 3.10 Transmittance spectra of 9 fused silica samples with 2.0mm thickness at 2500~5000cm⁻¹ wave number . The results show SiOH absorption bands in the following order: FS 6<FS 7<FS 2<FS 3<FS 8<FS 4<FS 9<FS 5<FS 1.

图 3.10 为使用傅立叶变换红外光谱法测量得到的这 9 种 2.0mm 厚样品在 2500-5000cm⁻¹ 波段的透过率谱线。其中 3673cm⁻¹ 和 4522cm⁻¹ 附近有两个非常明显的吸收带，即为 SiOH 的两个特征吸收带。此外，在 3673cm⁻¹ 附近，除了 SiOH 吸收峰，还可以观察到一个峰值位置~3190cm⁻¹ 的吸收带，该吸收带由水分子的振动产生^[132]。由于水分子吸收带与 SiOH 的 3673cm⁻¹ 吸收带相互混叠，直接使用 3673cm⁻¹ 峰测量低 SiOH 含量的熔融石英样品时，水分子吸收带的干扰会导致 SiOH 含量的测量结果远高于实测值，对测量结果产生严重影响。

另外，当测量 SiOH 含量较高的熔融石英样品时，3673cm⁻¹ 峰会产生明显的饱和现象，导致测量精度严重降低。图 3.11 为不同厚度的 FS 5 样品的红外透过率谱，可以看到当厚度大于 2.0mm 后，由于样品在 3673cm⁻¹ 波长的吸收极强，该波长下的吸收峰已经明显饱和并且无法对 SiOH 含量进行测量。类似地，在高 SiOH 含量的样品中，SiOH 含量测量的精度会明显下降。

因此，当直接使用 3673cm⁻¹ 吸收峰测量熔融石英材料的 SiOH 含量的情况下，过低或过高的 SiOH 含量都会使测量误差显著上升，导致这种测量方法仅适用于测量 SiOH 含量在 1-10³ppm 范围的样品。

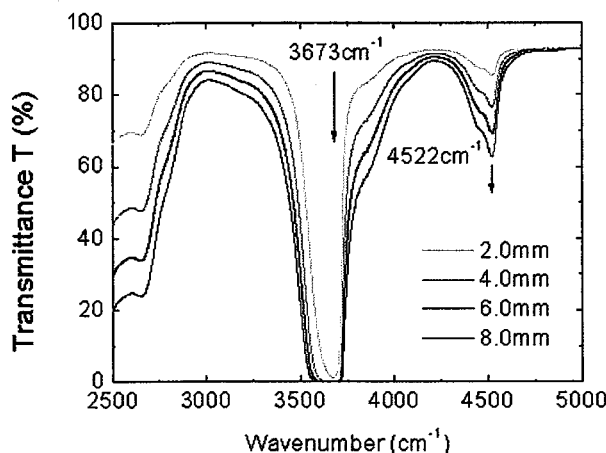


图 3.11 不同厚度 FS 5 熔融石英样品在 2500-5000 cm^{-1} 波数 30 次测量平均后的透射谱, 其中 6.0mm 和 8.0mm 厚的样品的 3673 cm^{-1} 峰已严重饱和, 无法使用该吸收峰对 SiOH 含量进行测量

Fig 3.11 Transmittance spectra of FS 5 samples with different thicknesses at 2500-5000 cm^{-1} wave number.

3.4.3 SiOH 含量的测量与优化

针对上述问题, 本文提出对传统的 SiOH 含量测量方法进行优化, 从而提高 SiOH 含量测量精度, 并扩展测量动态范围。为了提升弱 SiOH 含量样品的测量精度, 首先需要去除水吸收带的干扰。考虑到在图 3.10 中, 所有样品的 3000-3100 cm^{-1} 波段的水分子吸收带均未与 SiOH 吸收峰发生混叠, 因此可使用高斯拟合低 SiOH 含量样品在 3000-4000 cm^{-1} 波段的吸光度图谱可得到水吸收带的线型, 再利用该波段的透过率和水吸收带的线型外推得到混叠区域水分子的透射谱。

使用上述方法将图 3.10 中数据进行处理, 结果如图 3.12 所示。其中实线为实际测量的数据点, 虚线为外推得到的水吸收带的透过率谱。比较实验数据, 水吸收峰被较好地分离出来。扣除虚线后再使用 3673 cm^{-1} 计算吸光度可消除水吸收带的影响。

考虑到 SiOH 还存在 4522 cm^{-1} 的弱吸收峰, 同时该吸收峰未与其它缺陷的吸收产生混叠, 可用 4522 cm^{-1} 峰测量 SiOH 的结果评估水吸收带消除前后 3673 cm^{-1} 峰测量误差的变化情况。使用未去除水吸收带的 3673 cm^{-1} 峰、去除水吸收带的 3673 cm^{-1} 峰和 4522 cm^{-1} 峰测量低 SiOH 含量 (SiOH 含量~50ppm) Suprasil 501

样品的 SiOH 含量, 结果如下: 1) 直接使用未去除水吸收带的 3673cm^{-1} 峰计算 SiOH 含量 $C_{3673_S501}=52.5\text{ppm}$, 2) 使用去除水吸收带的 3673cm^{-1} 峰计算的 SiOH 含量 $C_{3673_S501}=50.9\text{ppm}$, 3) 使用 4522cm^{-1} 峰计算的 SiOH 含量 $C_{4522_S501}=49.6\text{ppm}$ 。因此, 相比于直接使用 3673cm^{-1} 峰进行计算, 使用去除水吸收带的 3673cm^{-1} 峰进行测量的 SiOH 含量降低了 $\sim 1.6\text{ppm}$, 相对于 4522cm^{-1} 峰的测量偏差下降了 $\sim 2.5\%$ 。考虑到水分子吸收带对 SiOH 含量更低的样品的测量影响更大, 对 SiOH 含量 $< 50\text{ppm}$ 的样品, 去除水分子吸收峰干扰后的相对测量误差, 相对于直接使用 3673cm^{-1} 峰测量的相对测量误差至少低 2.5% 。

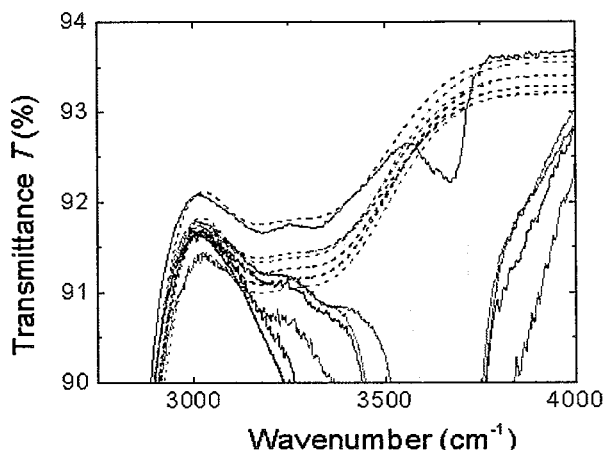


图 3.12 9 种样品 (2.0mm 厚) 在 $2750\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 波数的 (实线): 实测透过率谱, (虚线): 分离的水分子透过率谱

Fig 3.12 At $2750\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ wave number, transmittance spectra of experiment data (full line) and resolved water molecule (dotted line) from 9 fused silica samples with 2.0mm thickness.

对于高 SiOH 含量熔融石英样品的测量, 可使用 4522cm^{-1} 弱吸收峰进行 SiOH 含量测量可避免使用 3673cm^{-1} 峰测量造成的饱和现象。对 3673cm^{-1} 峰和 4522cm^{-1} 峰的测量结果进行误差分析以了解两种波长测量的适用范围。因此, 我们使用了 9 种不同 SiOH 含量的熔融石英样品, 对每种样品使用 3673cm^{-1} 峰和 4522cm^{-1} 峰进行 30 次测量并计算吸光度和 SiOH 含量的测量误差, 结果如表 3.3 所示。比较不同 SiOH 含量样品使用 3673cm^{-1} 峰和 4522cm^{-1} 峰测量的测量误差, 可以发现在高 SiOH 含量的 Spectrosil 2000 样品中, 3673cm^{-1} 峰的测量误差已经远高于 4522cm^{-1} 峰, 说明在该样品中使用 4522cm^{-1} 峰测量能够进一步提高测量精度。

表 3.3 9 种 2mm 厚熔融石英样品在 3673cm^{-1} 和 4522cm^{-1} 波数的吸光度 A 和计算的 SiOH 含量 C

Table 3.3 Absorbance A and corresponding SiOH content C at 3673cm^{-1} and 4522cm^{-1} wave number from 9 fused silica samples with 2mm thickness.

	A_{3673}	C_{3673} (ppm)	A_{4522}	C_{4522} (ppm)
FS 1	2.315 ± 0.032	1153.9 ± 16.0	0.046 ± 0.000	1174.3 ± 6.7
FS 6	0.005 ± 0.000	2.4 ± 0.1	...	...
FS 9	0.362 ± 0.001	180.6 ± 0.4	0.007 ± 0.000	186.8 ± 4.1
FS 2	0.027	13.3	...	...
FS 3	0.102	50.9	0.002	49.6
FS 4	0.546	272.2	0.011	274.6
FS 5	1.853	923.7	0.039	991.5
FS 7	0.024	12.1	...	...
FS 8	0.341	170.1	0.007	172.0

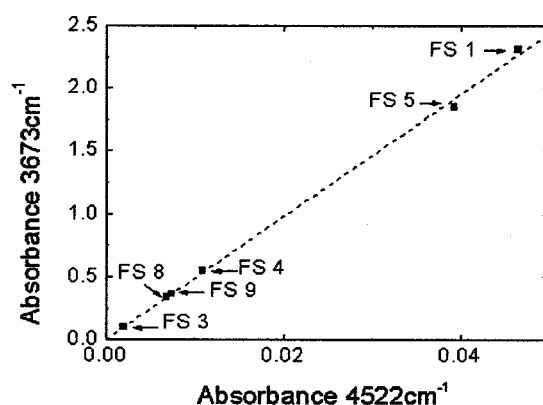


图 3.13 6 种熔融石英样品中, 3673cm^{-1} 和 4522cm^{-1} 峰吸光度呈线性关系

Fig 3.13 Linear relationship of absorbance at 3673cm^{-1} and 4522cm^{-1} from 6 fused silica samples

另外，在能够同时观察到 3673cm^{-1} 和 4522cm^{-1} 峰的样品中，两个吸收峰对应的吸光度呈线性关系（图 3.13）， 3673cm^{-1} 峰与 4522cm^{-1} 峰的吸光度之比为 50.0，与使用失重法计算得到的比值 50.6 吻合^[94]。该结果进一步证明这两个吸收峰均来自于 SiOH 缺陷，也说明 4522cm^{-1} 峰可用于替代 3673cm^{-1} 峰对 SiOH 测量。

基于以上结果，使用 Beer-Lambert 定律建立浓度均方根误差和测量透过率之间的理论模型。根据公式（3.4），假设透过率 T 的测量均方根误差为 dT ，测量得到的缺陷浓度 C 的均方根误差 dC 为：

$$dC = C \times dT / [T \times \lg(T)] = 10^{(\varepsilon \times l \times C)} \times dT / (\varepsilon \times l) \quad \dots (3.8)$$

假设 dT 只与测量仪器的误差有关，是一个固定值，测量得到缺陷浓度 C 的相对均方根误差大小 $|dC/C|$ 与样品的透过率 T 相关。

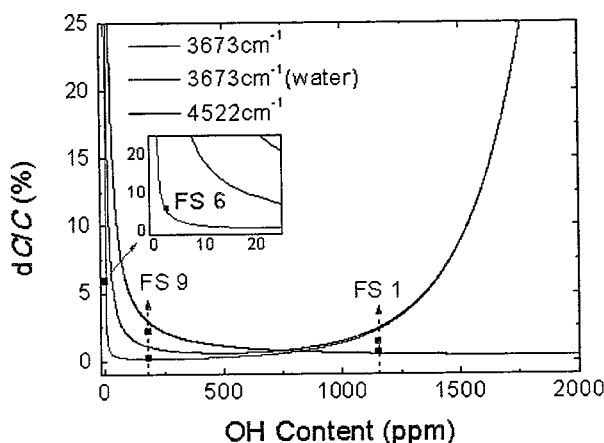


图 3.14 样品厚度 2.0mm 时，使用（红线）：去除水吸收带的 3673cm^{-1} 吸收峰、（蓝线）未去除水吸收带的 3673cm^{-1} 吸收峰，（黑线）： 4522cm^{-1} 吸收峰测量得到的相对均方根误差 $|dC/C|$ 随样品 SiOH 含量的变化模拟曲线，图上点为 FS 1, FS 6 和 FS 9 样品在 3673cm^{-1} （红）和 4522cm^{-1} （黑）吸收峰 30 次测量的实测相对误差

Fig 3.14 Relative RMSE (Root mean square error) $|dC/C|$ of Si-OH content measured by 3673cm^{-1} bands without water band (red), 3673cm^{-1} bands with water band (blue) and 4522cm^{-1} band (black) versus SiOH content of fused silica samples with 2.0mm thickness, and relative RMSE calculated with 30 times measurements for FS 1, FS 6 and FS 9 samples with 2.0mm thickness at 3673cm^{-1} (red) and 4522cm^{-1} (black).

图 3.14 显示厚度 $l=2.0\text{mm}$ 时，使用未去除水吸收带的 3673cm^{-1} 峰（蓝色）、去除水吸收带的 3673cm^{-1} 峰（红色）和 4522cm^{-1} 峰（黑线）测量 SiOH 含量的

相对误差随 SiOH 含量变化的模拟曲线, 与实际测量数据点吻合。因此, 测量熔融石英样品时, 对 SiOH 含量低于交点的样品使用去除水吸收带的 3673cm^{-1} 峰测量, 对 SiOH 含量高于交点的样品使用 4522cm^{-1} 峰测量, 比直接使用 3673cm^{-1} 峰测量相对误差更低, 精度更高。当样品厚度 $l=2\text{mm}$ 时, 去除水吸收带的 3673cm^{-1} 峰的测量误差曲线与 4522cm^{-1} 峰的测量误差曲线交点横坐标 $\sim 817\text{ppm}$ 。此时以相对误差 33.3% 作为检测的上下限, 使用传统的直接使用 3673cm^{-1} 峰测量方法的检测范围为: 6.0-1810.0ppm。而使用去除水吸收带的 3673cm^{-1} 峰和 4522cm^{-1} 峰优化的测量方法的检测范围至少为: 0.4-10000.0ppm, 远大于未优化时的测量范围。

3.4.4 SiOH 对熔融石英紫外光学性质的影响

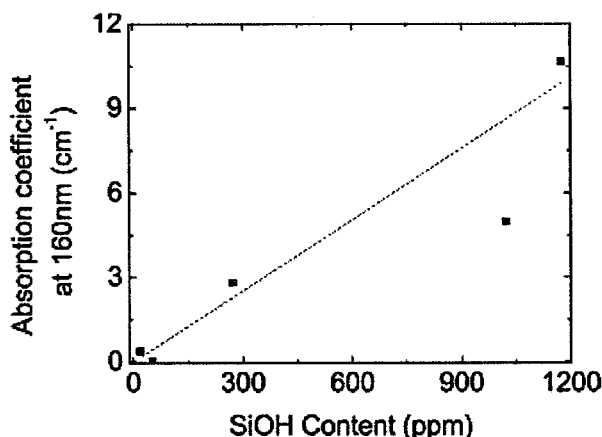


图 3.15 五种紫外熔融石英样品 (FS 1-5) 在 160nm 吸收系数随 SiOH 含量的变化图, 其中虚线为线性拟合曲线

Fig 3.15 160nm absorption coefficient from 5 fused silica samples (FS 1-5) versus SiOH content. The dotted line is a linear fit.

基于上一节介绍的傅里叶变换红外光谱法, 可对紫外熔融石英样品 (FS 1-5, 2mm 厚) 中 SiOH 含量进行测量并分析 SiOH 缺陷对材料紫外光学性质的影响。首先根据这五种样品的透过率谱分析 SiOH 缺陷是否能够对缺陷的紫外吸收造成直接的影响。使用 Beer-Lambert 定律对材料各个波长的吸收系数进行计算, 发现 $\sim 160\text{nm}$ 波长下的材料吸收系数随 SiOH 含量呈较强的线性关系, 由 SiOH 缺陷的吸收带导致 (峰值位置 $< 165\text{nm}$) [7]。该现象说明在这几种样品中, $\sim 160\text{nm}$ 的紫外吸收主要由 SiOH 而不是 ODC 和张力键导致。但是, 由于实验条件的限制,

无法测量到该吸收带的峰值位置。

另外, 考虑到 SiOH 在 193nm 照射下能够产生 NBOHC 缺陷, 而 NBOHC 与 193nm 吸收存在显著的关联, 还需要对 SiOH 是否与参与 NBOHC 缺陷生成与退火过程进行讨论。根据紫外透过率谱, 所有实验样品的 NBOHC 缺陷含量较低, NBOHC 主要通过 193nm 照射过程导致的 Si-O 和 SiO-H 键断裂产生, 并存在三种退火方式: 1) 与氧原子结合生成 POR^[145]; 2) 与氢原子生成 SiOH^[146]; 3) 与氢分子生成 SiOH^[146]。由于氧原子在 300℃ 以上的温度才能够在熔融石英网格中自由移动并与 NBOHC 发生反应^[145], 室温下 NBOHC 退火与氧原子无关。而根据 K. Kajihara 对氢原子和氢分子在不同温度下与 NBOHC 反应的研究^[147], 在温度低于 200K 时, 氢原子与 NBOHC 的反应占主导, 而在温度高于 200K 时, 在低氢含量和高氢含量样品中, 氢分子与 NBOHC 的反应均占主导。另外, 考虑到光谱仪扫描荧光所需时间为 2s, 而氢分子与熔融石英材料内缺陷的反应在 1s 之内^[146], 说明实验中难以准确测量到氢原子与熔融石英中 NBOHC 反应产生的荧光下降现象。因此, 只对 NBOHC 的与氢分子退火进行讨论。

根据以上结论, 对产生 650nm 荧光的 NBOHC 缺陷建立与 H₂ 相关的退火模型来分析实验现象。在能量密度 F 下, 假设 NBOHC 缺陷的生成速率为 $k_1(H)$ (为能量密度 F 的幂函数, 与激发所需的光子数 n_e 有关), H₂ 与 NBOHC 反应的退火速率为 k_{H_2} (该值与 H₂ 在材料中的扩散速率有关^[141]), NBOHC 缺陷的含量 C_{NBO} 在 193nm 激光照射下随时间的变化为:

$$\frac{dC_{NBO}(t)}{dt} = k_1(F) - k_{H_2} \cdot [(C_{NBO}(t) + a(t)) / 2 + (C_{H_2} - a(t))] \cdot C_{NBO}(t); k_1(F) \propto F^{n_e} \dots (3.9)$$

速率方程 (3.9) 中, 第一项为 NBOHC 的生成速率, 第二项为 NBOHC 与材料中 SiOH 在 193nm 照射下生成 H₂ 的反应速率, 第三项为 NBOHC 与材料中掺杂氢分子的反应速率。而 NBOHC 的 650nm 荧光峰强度与荧光缺陷含量成正比, 因此可根据公式 (3.9) 分析探测到的荧光峰信号强度 $I_{650nm}(t, F)$ 随时间 t 和能量密度 H 的变化。

根据样品中 H₂ 含量的不同, 可对公式 (3.9) 的求解进行一定的简化。在高 H₂ 含量的样品中 (FS 1-3), NBOHC 的退火以 NBOHC 和掺杂 H₂ 的反应为主。因此, 公式 (3.9) 中第二项可忽略, 此时可求得样品中 650nm 荧光强度 $I_H(t, F)$ 随时间 t 和能量密度 H 的变化为:

$$I_H(t, F) = S_H(F) \cdot [1 - c \cdot \exp(-k_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot t)]; S_H(F) \propto k_1(F) / (k_{H_2} \cdot C_{H_2}) \dots (3.10)$$

而在低 H_2 含量的样品中 (FS 4-5), NBOHC 的退火以 NBOHC 和 193nm 照射下 SiOH 分解生成的 H_2 的反应为主。因此, 公式 (3.9) 中第三项可忽略, 此时可求得样品中 650nm 荧光强度 $I_L(t, F)$ 随时间 t 和能量密度 F 的变化为:

$$I_L(t, F) = S_L(F) \cdot [1 - 2 \cdot S_L(F) / (\exp(-2 \cdot S_L(F) \cdot k_{H_2} \cdot t) - 1)]; S_L(F) \propto \sqrt{k_1(F) / k_{H_2}} \dots (3.11)$$

使用上述公式对测量得到的数据点进行拟合, 结果如图 3.8 中黑色虚线所示。根据拟合结果, 可得到 NBOHC 的生成速率 $k_1(F)$ 和 NBOHC 与 H_2 反应的退火速率 k_{H_2} 。比较同一样品在不同能量密度下拟合值, $k_1(F)$ 与能量密度的二次方呈正比, 进一步说明 NBOHC 的生成过程可能与双光子吸收过程相关。

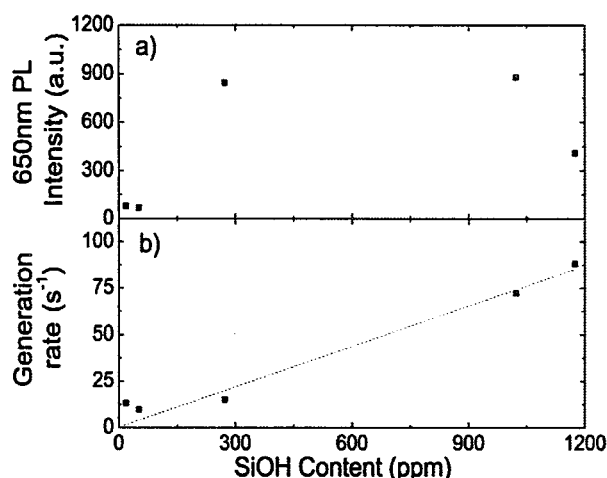


图 3.16 193nm 激光照射下 (400Hz 重复率, $5.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ 能量密度), 650nm 荧光峰强度 (a) 和 650nm 荧光缺陷生成速率 (b) 与材料 SiOH 含量之间关联, 其中虚线为线性拟合曲线

Fig 3.16 At 193nm irradiation with 400Hz repetition and $5.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence, SiOH content dependences of 650nm PL intensity (a) and Generation rate (b). Dotted line in (b) is linear fitting for data points.

将不同样品中测量得到的 NBOHC 缺陷的荧光强度和生成速率与 SiOH 和 H_2 含量比较, 结果如图 3.16 (a) 所示。首先可以看到材料 650nm 荧光本身与 SiOH 含量关联不明显, 但在低 SiOH 含量的样品中, 650nm 荧光的含量几乎可忽略不计。而在 NBOHC 的生成速率与 SiOH 含量的关系图中 (图 3.16 (b)), 二者呈

显著的线型关系($|R|=0.95$)。该结果说明这些紫外石英样品中 NBOHC 的生成主要由 SiOH 中 O-H 键断裂产生。

根据第 2 章中对 NBOHC 荧光激发能量的测量结果, NBOHC 激发能量在 6.9-9.3eV, 与 SiOH 在 193nm(6.4eV)照射下双光子分解过程吻合。考虑到这些紫外石英材料中并没有观察到明显的 NBOHC 的 4.8eV 吸收峰, 193nm 激光照射这些样品后观察到的 NBOHC 荧光主要由 SiOH 双光子分解生成的 NBOHC 造成, 而不是通过材料中 NBOHC 能级的直接激发产生。

另外, 考虑到 H_2 与 NBOHC 的反应速率主要受到 H_2 扩散速率的限制^[141], 根据高 H_2 含量样品的退火速率, 可估算 H_2 在室温下的扩散速率(在 $\sim 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 量级)。该值与文献测量得到的 F_2 激光器(7.9eV)激发掺氢石英中 H_2 的扩散速率($10^{-11} \sim 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)吻合^[110]。该结果进一步证实了 NBOHC 的退火主要与 H_2 相关的猜想。

结合以上实验结果, 在荧光缺陷中, 550nm 和 650nm 荧光缺陷对 193nm 吸收有较强影响。其中, 650nm 荧光缺陷 NBOHC 在 193nm 照射下由 SiOH 光解生成, 并表现出明显的 H_2 退火现象。该现象说明 SiOH 可能对紫外石英的 193nm (特别是传统的高 SiOH 含量 III 型紫外石英)吸收产生较大影响, 在高能量密度的 193nm 光照射下需要考虑 SiOH 分解导致的 193nm 吸收率提升。然而, 对于 550nm 荧光缺陷的结构对 193nm 吸收的影响, 仍需要进行进一步的研究与分析进行解释。

3.5 本章小结

本章首先使用紫外分光光度计测量不同紫外石英样品的紫外透过率谱, 并分析可能存在的缺陷成分, 但由于紫外石英样品的缺陷吸收较弱, 仅能观察到 160nm 附近的强紫外吸收峰。在此基础上, 使用灵敏度更高的激光量热法, 对紫外石英样品的 193nm 吸收进行进一步的测量。通过对紫外石英在不同照射剂量、能量密度和重复率的 193nm 激光照射下的吸收率测量, 观察到紫外石英在 193nm 照射下吸收率变化有以下特征: 1) 预照射过程中, 材料的透过率会发生不可逆的显著变化最终到稳定值; 2) $1.5\text{-}5.0 \text{mJ/cm}^2$ 能量密度照射下, 激光的吸收随能量密度线性可逆地增长, 因此可使用表观单光子和双光子吸收系数描述该现象(其中, 表观吸收系数包含材料的本征吸收系数和缺陷吸收值); 3) 能量密度

不变时,吸收率随重复率的提升而可逆地提升。结合荧光测量结果,发现 550nm 和 650nm 荧光缺陷分别与材料的 193nm 表观单光子和双光子吸收系数有较强的关联。同时 650nm 荧光缺陷表现出明显的生成与退火特征,退火速率在秒量级。

另外,本章使用傅里叶变换红外光谱法对材料内的 SiOH 含量进行测定。通过 SiOH 的两条红外吸收峰优化测量方法,降低了测量误差并大幅扩展测量范围。在该测量方法的基础上,讨论了 SiOH 对材料紫外光学特性的影响。发现在这些样品中,160nm 波长附近的吸收主要由 SiOH 导致。同时,NBOHC 的生成主要由 193nm 双光子吸收导致的 SiO-H 键断裂产生。由于 SiOH 常作为减少熔融石英材料中断裂键的有益结构掺杂于紫外石英中,这些结果对改善熔融石英材料的紫外光学性能有非常重要的意义。然而,对于 550nm 缺陷成因和其影响 193nm 吸收的机理仍需进一步的分析研究。

第4章 损伤、热处理对紫外石英光学性质的影响

4.1 引言

本章对紫外石英在损伤和热处理下缺陷的生成机理进行研究。使用荧光扫描技术分析缺陷与物理、激光损伤的关联。并使用退火炉加热和 CO_2 激光加热两种加热工艺,分析了不同热处理工艺下紫外石英材料的光学性质和缺陷结构的变化。由于热处理工艺为改善紫外石英光学性能的常见工艺,这些实验结果可让我们进一步理解紫外石英中部分未知缺陷的生成机理,对紫外石英光学材料的工艺优化提供重要的数据参考。

4.2 熔融石英损伤与缺陷的关联

因其极低的紫外吸收和极高的激光损伤阈值,除去用于 193nm 光刻系统,紫外石英材料还被广泛应用于紫外高能激光系统中^[149]。然而,材料表面工艺造成的杂质和亚表面缺陷会导致损伤阈值的降低^{[150][151]},导致光学系统整体性能下降。而在长时间高能激光照射下,这些损伤点相比于未损伤区域会发生更为严重的恶化^[152],损伤面积会进一步扩大,严重影响光学元件的寿命。因此,熔融石英材料被激光击穿并产生损伤点后,损伤点附近能够产生大量不稳定的结构。通过比较损伤前后熔融石英材料的缺陷成分变化,能够了解微观缺陷与材料宏观损伤之间的关联,并对这些缺陷的生成机理进行解释。

4.2.1 损伤点的产生

熔融石英材料的损伤分为物理损伤和激光损伤两种。其中,物理损伤主要由材料断裂形成的裂纹和压力导致的应力结构组成。而在高能聚焦激光照射下,激光损伤由材料表面高温($120\text{GW}/\text{cm}^2$ 1064nm 激光照射熔融石英时,其表面温度高达 12000K ^[153])汽化导致冲击波产生^[154]。

本论文对物理损伤和激光损伤两种不同类型的损伤过程中生成缺陷的类型进行分析。损伤实验使用了3种样品(紫外石英样品:FS 4和FS 5为;石英晶体QC,厚度均为2mm)。物理损伤点通过金刚石钻头(棱长2.0mm正四面体)以 $0.048\text{N}\cdot\text{s}$ 动量(负荷0.75N)撞击材料表面形成。激光损伤通过1064nm激光

束（脉宽为~10ns，能量密度 $16.3\text{J}/\text{cm}^2$ ）聚焦在样品表面击穿形成，对样品照射3个脉冲，并在所有样品中观察到损伤点。使用相差干涉显微镜观察损伤点形貌，并使用聚焦 193nm 激光光斑（光斑直径 $60\mu\text{m}$ ，能量密度 $57.8\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，重复率 400Hz）对损伤区域进行扫描，观察样品表面不同损伤区域的荧光信号。

4.2.2 损伤点的荧光变化

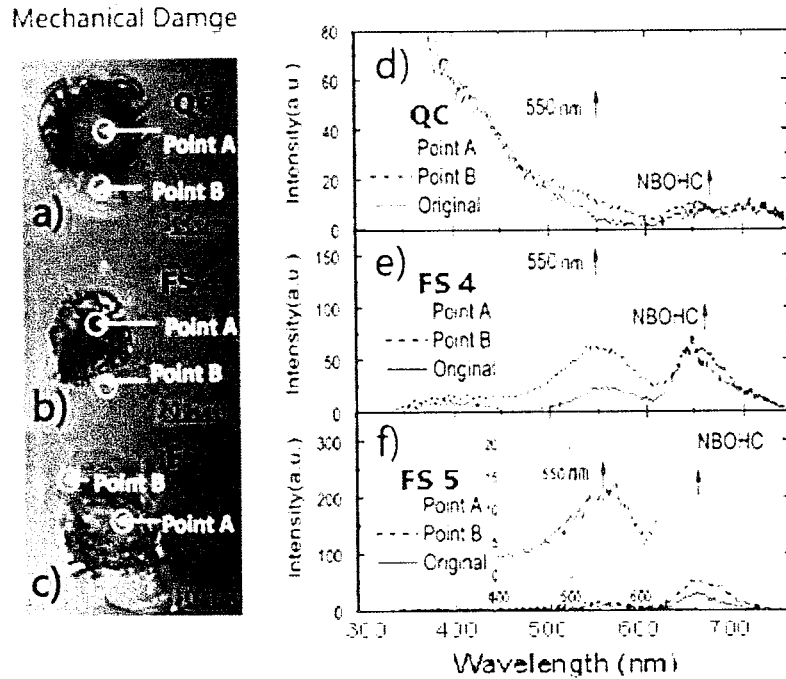


图 4.1 三种样品中，使用相差干涉显微镜观察到物理损伤点形貌（a-c，红色标尺为 $200\mu\text{m}$ ）以及损伤前（Original）和物理损伤点不同位置上（Point A, Point B）的 193nm 激发荧光光谱（d-f，能量密度 $57.8\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，重复率 400Hz，荧光信号延时 $10.0\mu\text{s}$ ）

Fig 4.1 Mechanically induced damage sites (a-c) from 3 SiO₂ samples observed by a differential interference microscope (red-bar scale: $200\mu\text{m}$). PL intensity spectra (d-f) before (Original) and after mechanical damage at different positions of these damage sites excited by focused 6.4eV excimer laser spot (repetition rate 400Hz; fluence $57.8\text{mJ}/\text{cm}^2$; spot diameter: $60\mu\text{m}$) are measured at $10.0\mu\text{s}$ delay time.

图 4.1 (a)-(c)和图 4.2 (a)-(c)分别给出了不同样品上物理损伤和激光损伤的形貌图，损伤点直径均在几百个微米量级。其中，物理损伤点和激光损伤点均由凹坑和凹坑周边的裂纹区域组成。裂纹区由损伤坑形成过程中挤压而成，具有较多

张力结构。然而，与物理损伤机理不同，激光损伤过程中损伤中心由于高温会发生融化并产生冲击波^[155]，因此二者在中心区域的损伤结构可能有较大的差异。另外，激光损伤点在凹坑附近还存在深度较浅的凹痕。

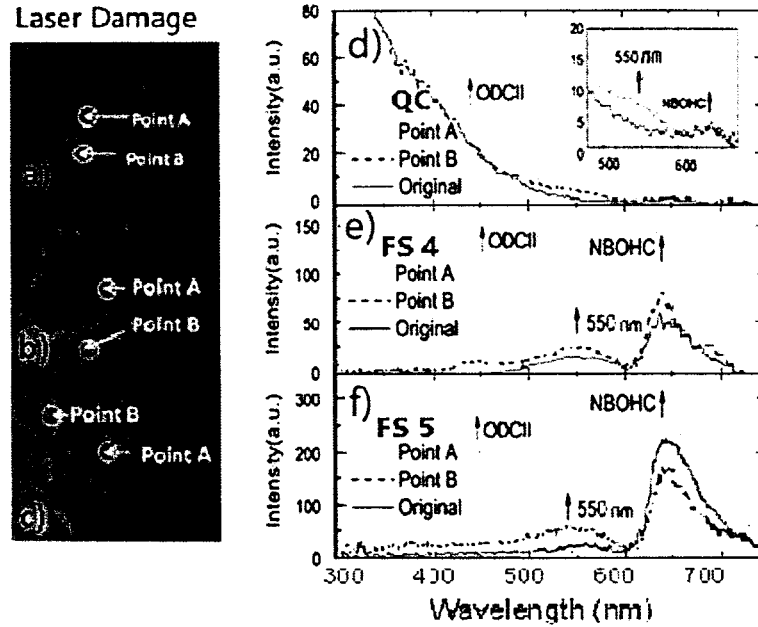


图 4.2 三种样品中，使用相差干涉显微镜观察到激光损伤点形貌（a-b，红色标尺为 200 μm ）以及损伤前（Original）和物理损伤点不同位置上（Point A, Point B）的 193nm 激发荧光光谱（d-f，重复率 400Hz，能量密度 57.8mJ/cm²，荧光信号延时 10.0 μs ）

Fig 4.2 Laser induced damage sites (a-b) from from 3 SiO₂ sample observed by a differential interference microscope (red-bar scale: 200 μm). PL intensity spectra (d-f) before (Original) and after laser induced damage at different positions of these damage sites excited by focused 6.4eV excimer laser spot (repetition rate 400Hz; fluence 57.8mJ/cm²) are measured at 10.0 μs delay time.

考虑到损伤区域的缺陷类型在距离损伤点不同的区域可能有较大的差异，使用扫描荧光收集装置观察损伤点上不同位置对应的荧光强度谱，如图 4.1 (d)-(f) 和图 4.2 (d)-(f)所示。在物理损伤点中，损伤区域(Point A)相比于损伤前(Original)，550nm 和 650nm 荧光峰强度均有明显增长。由于石英晶体样品中不含有 SiOH 和 H₂ 等氢相关缺陷，550nm 和 650nm 荧光缺陷的产生与氢无关。比较两种荧光峰在损伤区域不同位置上的荧光强度，发现 550nm 荧光的分布范围比 650nm 更广，在无明显 650nm 荧光增长的损伤边缘区域也能观察到 550nm 荧光峰。说明 550nm

荧光缺陷并非由物理损伤过程中的 Si-O 键的断裂产生。

而在激光损伤点中，除去 550nm 和 650nm 这两条荧光峰的增长，还能观察到 450nm 荧光峰强度的显著增长，该荧光峰由 ODCII 的 $T_1 \rightarrow S_0$ 跃迁产生^[156]。由于激光损伤过程中伴随着高温^[153]，ODCII 仅在激光损伤点的中心区域观察到，说明 ODCII 由 SiO₂ 网格在高温下的融化产生，而 550nm 缺陷和 NBOHC 由气化冲击波导致 SiO₂ 网格的扭曲和断裂产生。

4.3 退火炉热处理实验

高纯度的 SiO₂ 在从液态冷却至固态过程中，内部原子的排列方式会随着退火温度和时间发生缓慢变化以趋向于更稳定的结构，这种现象被称作结构弛豫现象，此时熔融石英材料的物理性质会受到热历史的影响。但当热处理温度远低于熔融石英的软化温度时（~1730℃），材料的网格结构并不会发生明显改变，但材料内部分缺陷的含量会发生改变，因此，温度低于软化温度的热处理时材料内缺陷的变化一般被忽视。但考虑到温度<1200℃的热处理工艺被广泛应用于熔融石英材料的热退火、掺氢工艺以及掺氧工艺等应用中，本小节主要对低于软化温度的热处理下材料内缺陷成分、缺陷含量以及光学性质的影响进行研究。

4.3.1 热处理前后透过谱、吸收变化

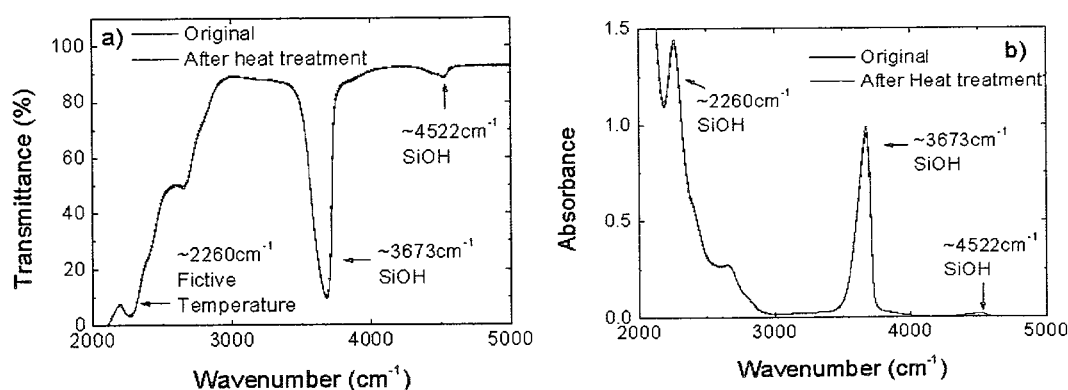


图 4.3 紫外石英样品在热处理前（黑色）和热处理后（红色）2000-5000cm⁻¹ 波数的透过率谱(a)和吸光度谱(b)

Fig 4.3 2000-5000cm⁻¹ transmittance (a) and absorbance (b) spectra from UV fused silica sample before (black) and after (red) heat treatment.

热处理实验使用石英材料的管式炉对样品进行加热。为防止热处理中样品可能与环境中的水蒸气以及氧气发生反应，加热过程中使用高纯 N_2 气作为保护气（流速 2L/min）。材料以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度上升至 700°C ，在 700°C 下加热 24h，加热结束后自然冷却到室温（ 25°C ）。加热样品为 FS 4 熔融石英基片，样品厚度为 4mm 厚，直径为 25mm。

图 4.3 分别为热处理前后，样品在 $2000\text{-}5000\text{cm}^{-1}$ 波数的红外通过率谱和吸光度谱。其中， 3673cm^{-1} 和 4522cm^{-1} 峰对应为 SiOH 的两个吸收峰^[94]。使用 3673cm^{-1} 吸收峰分别计算热处理前后样品的 SiOH 含量 C_O 和 C_H ，结果分别为 $C_O=237.7\text{ppm}$ 和 $C_H=245.7\text{ppm}$ ，相对偏差 $<3\%$ 。根据对材料中 SiOH 测量误差的讨论，热处理前后的 SiOH 含量的变化在测量误差范围之内，说明在该温度热处理过程中，SiOH 含量的变化已经小于测量误差。而 2260cm^{-1} 附近红外吸收峰对应为熔融石英网络结构振动峰，该吸收峰的峰值位置 σ_P (单位： cm^{-1}) 可用于计算熔融石英样品的假想温度 T_f (单位：K)^[157]：

$$T_f = 4.42 \times 10^4 / (\sigma_P - 2228.0) \quad \dots (4.1)$$

熔融石英的假想温度定义为熔融石英当前网络结构对应的热平衡温度，由于该参数与 SiO_2 网络结构密切相关，能够反映材料的密度、折射率以及热膨胀系数等物理特性。使用公式 (4.1) 对材料在热处理前后的假想温度 T_f 进行计算，其中热处理前假想温度为 $1.26 \times 10^3\text{K}$ ，热处理后假想温度为 $1.27 \times 10^3\text{K}$ ，说明 700°C 热处理对熔融石英样品的假想温度以及网络结构在的影响并不明显。

图 4.4 为热处理前后材料的紫外透过率谱。热处理后的样品在 160nm 波长 ($\sim 7.7\text{eV}$) 附近的透过率有所下降，但在 175-275nm ($4.5\text{-}7.0\text{eV}$) 的透过率反而发生微弱上升，该现象说明热处理后材料中的缺陷成分和缺陷含量发生明显改变。在波长 $<176\text{nm}$ ($>7.0\text{eV}$) 波段，理论上能够产生明显吸收峰的缺陷有张力键、ODC 类缺陷以及 $\equiv\text{SiOH}$ 。但由于该波段的吸收峰线形并不完整，无法判断该区域透过率的下降由哪些缺陷造成。根据红外透过率谱的测量结果，SiOH 含量的变化可忽略不计，说明该区域的吸收变化不太可能由 SiOH 含量的增加导致。

在 176-274nm ($4.5\text{-}7.0\text{eV}$) 波段，理论上能够产生明显吸收峰的缺陷有 E' 、ODCI、以及 NBOHC 缺陷。对退火前后的吸收峰进行差分，可得到峰值位置约为 209nm (5.8eV)，半高全宽为约 0.75eV 的差分信号，该信号的线型与 E' 缺陷

的吸收峰线型（峰值 5.79eV，半高全宽，~0.9eV^[85]）吻合，说明热处理后材料在 176-274nm 波段透过率的上升由 E' 缺陷的退火导致。

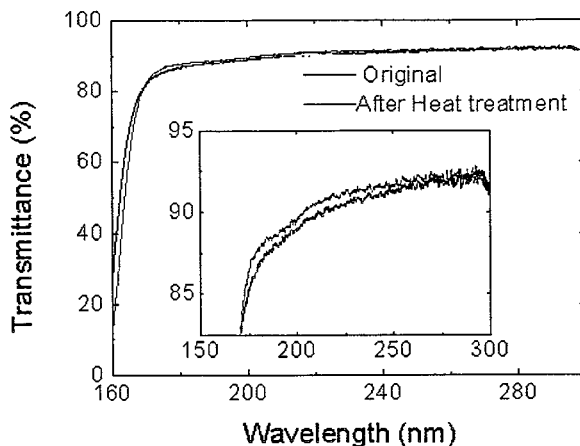


图 4.4 热处理前（黑色）后（红色）紫外石英样品在 160-300nm 的紫外透过率谱

Fig 4.4 160-300nm UV transmittance spectra from UV fused silica sample before (black) and after (red) heat treatment.

为了进一步理解材料在热处理过程中光学性质的变化，使用激光量热法测量三种不同状态下样品的 193nm 吸收，结果如图 4.5 所示。由于测量过程中 193nm 激光的照射剂量 $< 0.4 \text{ kJ/cm}^2$ ，远小于高能量密度的 193nm 照射处理下的照射剂量 (82.7 kJ/cm^2)，在 193nm 吸收测量过程中 193nm 照射对缺陷含量的影响相比与高能量密度的 193nm 照射处理的影响可忽略不计。对三种样品的表观单光子吸收系数 $\alpha_{193\text{nm}}$ 和双光子吸收系数 $\beta_{193\text{nm}}$ 进行计算。其中初始样品、热处理后样品和热处理并使用强 193nm 激光照射后的 $\alpha_{193\text{nm}}$ 值分别为： $\alpha_0 = 40.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha_H = 13.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\alpha_{H193\text{nm}} = 70.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 。而初始样品、热处理后样品和热处理并使用强 193nm 激光照射后的样品的 $\beta_{193\text{nm}}$ 值分别为： $\beta_0 = 10.9 \times 10^{-9} \text{ cm/W}$ 、 $\beta_H = 5.6 \times 10^{-9} \text{ cm/W}$ 和 $\beta_{H193\text{nm}} = 6.1 \times 10^{-9} \text{ cm/W}$ 。可以看到热处理后样品的 193nm 的双光子吸收和单光子吸收系数均明显下降，与紫外分光光度计观察到的变化趋势一致。然而，对热处理后样品进行 193nm 照射后，虽然样品的双光子吸收系数并没有发生明显改变，单光子吸收系数却发生显著增长。考虑到热处理过程中 SiOH 含量变化并不大，热处理后样品在 193nm 照射下 $\alpha_{193\text{nm}}$ 值的提升更可能与 E' 缺陷的增长有关。

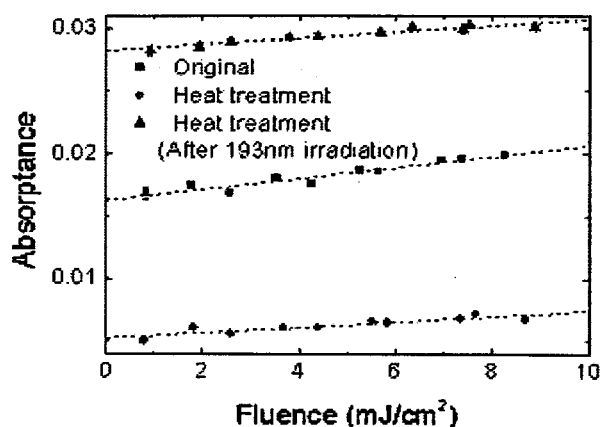


图 4.5 193nm 激光照射 (400Hz 重复率), 未经热处理(黑色)、经过热处理(红色)和热处理并进行高能量密度 (能量密度 $31.8\text{mJ}/\text{cm}^2$) 193nm 激光照射处理(蓝色), 三种状态的紫外石英样品 193nm 吸收随能量密度的变化曲线。其中, 虚线为使用线性拟合数据点的拟合线

Fig 4.5 At 400Hz repetition 193nm irradiation, absorption of 3 states of UV fused silica sample without heat treatment (black), with heat treatment (red) and with both heat treatment and $31.8\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence 193nm laser irradiation (blue) versus laser fluence.

4.3.2 热处理前后荧光变化

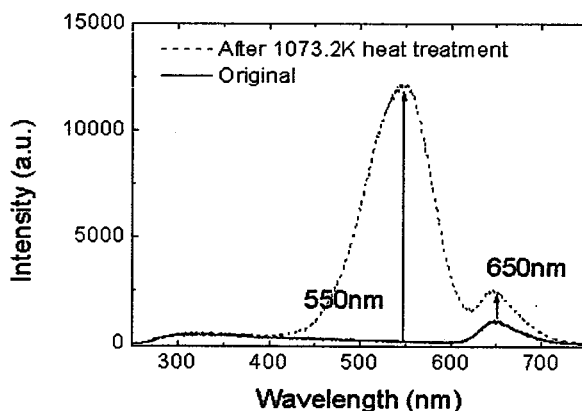


图 4.6 193nm 激光照射下 (重复率 400Hz, 能量密度 $12.1\text{mJ}/\text{cm}^2$), 热处理前 (黑色) 后 (红色) 紫外石英样品的激发荧光强度谱。箭头为热处理后荧光变化的趋势

Fig 4.6 At 400Hz repetition and $12.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ fluence 193nm laser irradiation, PL intensity spectra from UV fused silica sample before (black) and after (red) heat treatment. The arrow shows the trend of PL bands' intensity.

为进一步了解热处理过程中紫外石英材料中缺陷成分以及含量的变化情况，使用荧光光谱法对样品在热处理前后的荧光图谱进行分析。图 4.6 显示了 193nm 照射稳定后样品在热处理前后的 193nm 激发荧光强度谱。可以看到 250-400nm 的荧光强度变化可忽略不计，而 550nm 和 NBOHC 的荧光峰（650nm）强度有明显的增长。为了确认强度增长的 550nm 和 650nm 荧光峰是否与热处理前的 550nm 和 650nm 荧光峰来源相同，对热处理前后 550nm 和 650nm 荧光峰的半高全宽和寿命进行测量。在 550nm 荧光峰中，热处理前的半高全宽约为 82nm，寿命约为 41.6 μ s，热处理后的半高全宽约为 87nm，寿命为约 41.2 μ s。在 650nm 荧光峰中，热处理前的半高全宽约为 49nm，寿命约为 13.6 μ s，热处理后的半高全宽约为 41nm，寿命为约 14.3 μ s。因此，热处理后的材料中观察到的 550nm 和 650nm 荧光峰的来源分别与热处理前 550nm 和 650nm 荧光峰来源相同。

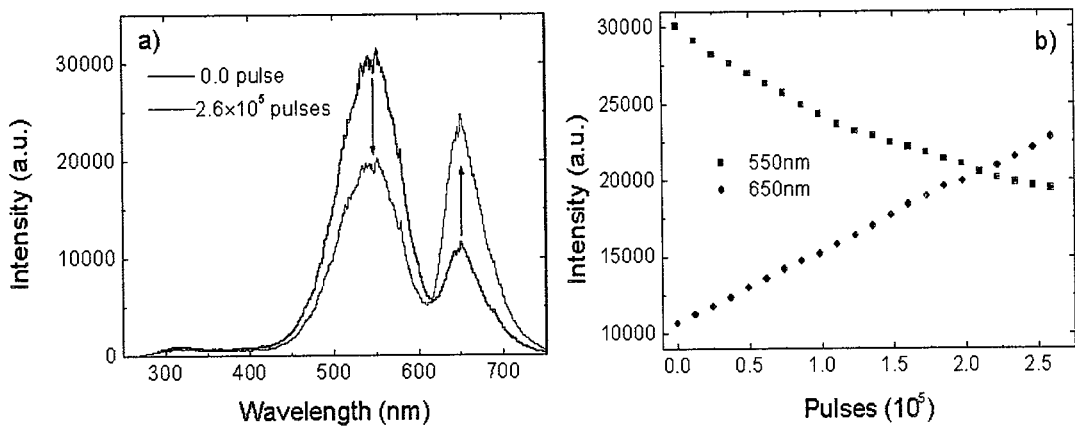


图 4.7 193nm 激光照射下（重复率 200Hz，能量密度 31.8mJ/cm²），(a)热处理后的紫外石英样品（Heraeus FS 4，4mm 厚）荧光强度谱变化。(b)550nm，650nm 荧光峰峰值强度随脉冲数变化

Fig 4.7 At 200Hz repetition and 31.8mJ/cm² fluence, PL intensity spectra from UV fused silica sample (Heraeus FS 4, 4mm thickness) before and after laser irradiation (a), and peak intensity changes of 550nm and 650nm bands along with laser pulses (b).

另外，在较高能量密度的 193nm 激光（重复率 200Hz，能量密度 30mJ/cm²）预照射下，仅有 550nm 和 650nm 荧光峰的强度会明显的不可逆变化。图 4.7 分别显示了 193nm 照射前后荧光强度谱的变化以及照射过程中 550nm 和 650nm 荧

光峰强度随照射脉冲数的变化情况。其中，250-400nm 荧光信号在照射过程中没有明显改变，而 550nm 荧光峰在照射过程中明显下降，NBOHC 产生的 650nm 荧光峰在照射过程中明显提升。考虑到在该过程中，SiOH 含量无明显变化，而 193nm 吸收显著增长，650nm 荧光和 193nm 吸收的增长分别由材料 Si-O 键的断裂生成 NBOHC 和 E' 缺陷导致。

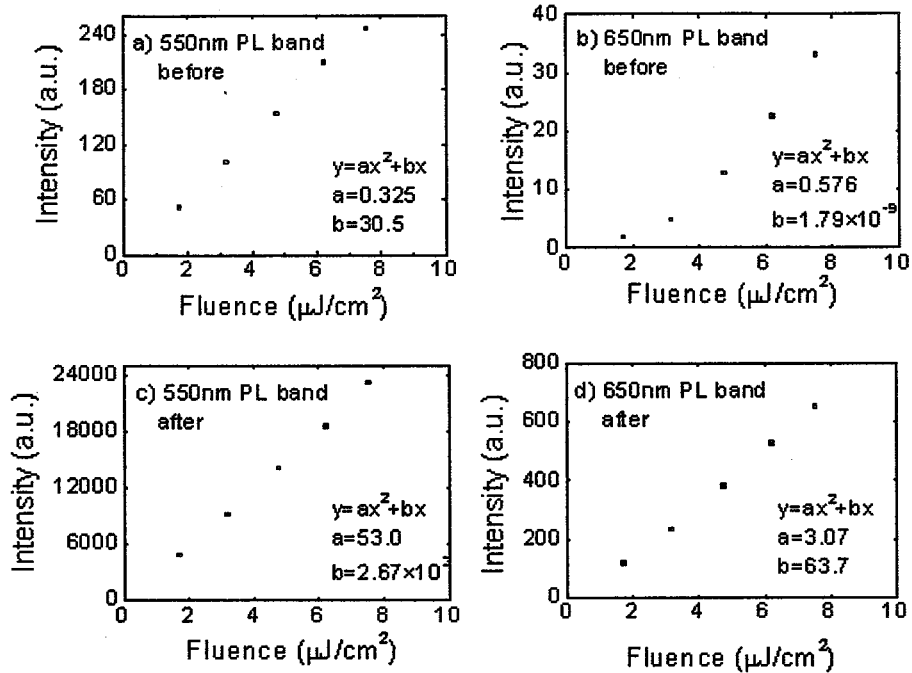


图 4.8 在 193nm 激发下（重复率 400Hz），热处理前(before heat treatment)和热处理后(after heat treatment)紫外石英样品 550nm 和 650nm 荧光峰强度随能量密度的变化曲线，虚线为使用二次函数拟合的曲线

Fig 4.8 At 400Hz repetition 193nm laser irradiation, 550nm and 650nm PL bands' peak intensity versus laser fluence from UV fused silica sample before and after heat treatment.

The dotted lines are fitting for data points using quadratic function.

图 4.8 为 193nm 照射稳定下 550nm 和 650nm 荧光峰强度随能量密度的变化图。为了分析各谱线的激发模式，使用二次函数拟合测量数据点。在拟合方程中，二次函数项“a”为荧光峰的双光子激发项，而一次函数项“b”为单光子激发项。在 550nm 荧光峰中，热处理前后双光子激发项 a 和单光子激发项 b 均发生显著增长（增长~100 倍）。在 650nm 荧光峰中，a 仅有微小增长，而 b 值发生大幅增长，导致经过热处理后，650nm 荧光峰的激发从双光子吸收为主导变为单光子吸收为

主导。

4.3.3 热处理前后材料内缺陷变化讨论

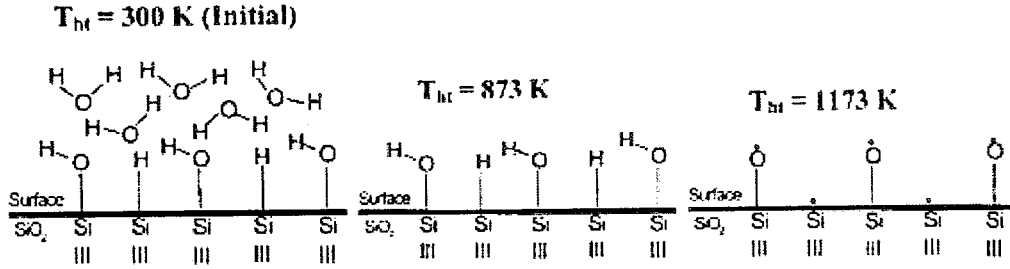
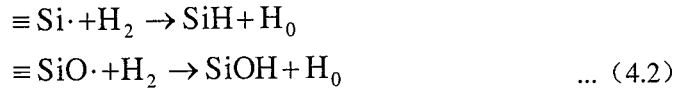


图 4.9 热处理下 SiO_2 表面 OH 结构的变化

Fig 4.9 OH structure arrangement during heat treatment on surface of SiO_2 sample

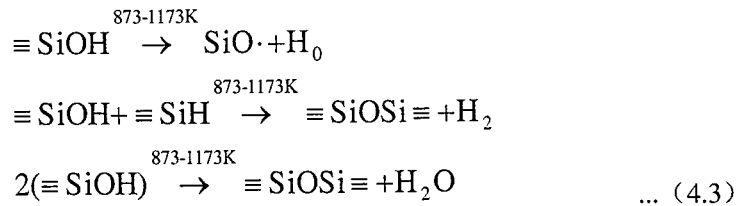
根据0-1200K温度热处理下纳米 SiO_2 颗粒和熔融石英管中缺陷变化的研究结果^{[158]~[161]}, 可得出热处理下 SiO_2 材料表面结构变化的3个关键温度(图4.9):

1) 300K。低于此温度时材料内OH结构无明显变化品, 而本征 H_2 能够逸出并与材料内的缺陷发生反应:



2) 873K。低于此温度时材料表面吸附的水分子已被完全移除, 但材料表面的SiOH结构能够较稳定地存在。

3) 1173K。当温度高于此温度时, 材料表面吸附的水分子和SiOH结构均能够被完全移除。在873-1173K时, 材料内相邻的SiOH和SiH能够断裂并与一些缺陷发生反应:



因此, 根据以上研究结果和实验现象, 可以推测在700℃(973K)实验温度和 N_2 环境的长时间热处理过程中, 紫外石英样品主要会发生以下变化:

1) 材料中 H_2 含量的下降。由于NBOHC退火与 H_2 有关, 对热处理前后NBOHC荧

光的退火速率进行估算。在热处理前,材料中NBOHC的退火速率约为 0.03s^{-1} ,而热处理后材料的退火速率约为 0.025s^{-1} 。该结果说明材料中 H_2 含量发生明显的降低。另外,根据公式(4.2), H_2 导致的 E' 缺陷的退火可能造成紫外透过率谱中193nm波段透过率的上升。

2) 材料表面 SiOH 和水相关缺陷的移除和张力 Si-O 键的生成。虽然根据实验结果,紫外石英的整体网络结构和 SiOH 含量在 700°C 下均无明显变化,但在实验中能够看到NBOHC缺陷含量的增长,说明在样品表面仍然有一定的 SiOH 结构的退火生成NBOHC。另外,根据193nm吸收谱测量结果,对热处理后的样品进行高能量密度的193nm照射,193nm吸收和650nm荧光均显著增长,该现象进一步说明热处理过程中材料中有少量 SiOH 退火并生成了在193nm照射下容易断裂的不稳定的张力 Si-O 结构(能在193nm光照下断裂产生 E' 缺陷和NBOH)。

3) 550nm荧光缺陷的生成。虽然550nm荧光的来源未知,但根据实验现象可对其成因进行推测。在损伤实验中,550nm荧光被认为由材料网络的扭曲有关,同时类似绿色荧光($\sim 510\text{nm}$,辐射寿命 $61\sim 66\mu\text{s}$,激发光波长 266nm) 在 980°C 温度热处理后的 SiO_2 粉末中曾被报导^[162], 并被认为是与烧结过程中张力结构的产生有关^[163], 因此,该缺陷可能与材料中的张力结构相关。由于193nm照射能够分解这些张力结构,对热处理后样品进行193nm激光照射会导致缺陷的退火,该现象与550nm荧光缺陷的退火现象吻合。

4.4 CO_2 激光加热

由于表面加工工艺的影响,熔融石英的表面区域相对于体区域可能存在更多的缺陷结构。这些缺陷结构主要由抛光粉污染和亚表面缺陷构成,在紫外区域有明显的吸收峰,并且严重影响高能紫外照射下材料的击穿阈值。为了改善熔融石英光学元件的表面光学质量,通常使用湿法化学刻蚀法^[164]、等离子体刻蚀法^[165]和 CO_2 激光($10.6\mu\text{m}$)加热方法^[166]等方法对材料表面进行再加工以减少这些表面缺陷的含量。在这些方法中, CO_2 激光加热法对消除材料表面的缺陷具有最为显著的效果,甚至可消除直径长达 0.5mm 的表面损伤点^[167]。

高功率 CO_2 激光消除表面缺陷的原理在于高功率 CO_2 激光照射在熔融石英表面能够产生极高的温度,从而融化熔融石英表面的缺陷结构并形成新的 Si-O 键使裂纹融合^[168]。R. M. Vignes 等人通过 CO_2 激光照射下熔融石英样品表面温

度变化的理论模型以及实验发现^[169]，在功率~1.65W，0.39mm 光斑直径的连续 CO₂ 激光器加热 5s 后，熔融石英样品的照射区域表面温度可高达 1840K，但在高能激光加热区域周边会出现明显的应力。而根据文献对应力区域的理论分析和损伤实验的研究结果^[170]，新产生的应力区域中存在大量应力相关的缺陷，反而会降低材料的损伤阈值。

因此，在本小节中，使用 CO₂ 激光器对紫外石英样品进行热处理，并使用荧光扫描方法测量热处理前后的缺陷变化。通过分析 CO₂ 激光加热前后材料缺陷成分的变化，能够了解 CO₂ 激光加热对材料表面缺陷的影响，从而对熔融石英材料表面缺陷的抑制有进一步的理解。

实验使用 CO₂ 连续激光器对高纯熔融紫外石英样品(Heraeus FS 4, 4mm 厚)进行加热。激光光斑为直径 1.6mm 的圆形光斑。使用不同辐照度(105.0-390.9W/cm²)和照射时间在样品上不同的点进行照射，对照射前后照射区域的 193nm 激发荧光分布进行扫描。

4.4.1 CO₂ 激光加热温度估算

CO₂ 激光加热工艺的关键在于激光加热在样品表面产生的温度，因此，准确估算 CO₂ 激光照射在样品表面产生的温度分布，对理解材料在激光加热过程中结构和缺陷的变化有重要的意义。当光斑直径为 a_{LASER} 的 CO₂ 激光长时间照射(远大于热扩散时间 $\tau_{th} \sim 0.5 \times a_{LASER}^2 / D = 300ms$) 热扩散率为 D (熔融石英样 $D \sim 0.008cm^2/s$) 的样品时，距离照射中心点 r 的样品表面的温升 $\Delta T(r)$ 简化为^[171]:

$$\Delta T(r) = \frac{a_{Laser} I_{abs} \sqrt{\pi}}{2k} e^{-\frac{r^2}{2a^2}} J_0\left(-\frac{r^2}{2a^2}\right) \quad \dots (4.4)$$

其中 I_{abs} 为样品吸收的辐照度，而 k 为热导率(在熔融石英材料中 $k \sim 0.020W/cm \times K$)。而 J_0 为 0 阶修正贝塞尔函数。

使用上述公式可对长时间照射稳定后($t > 10s$)熔融石英表面温度的分布进行估算。图 4.10 为不同激光辐照度照射稳定后样品表面的温度分布。在图中标明了熔融石英材料的转化温度和融化温度(参考^[171])。其中，转化温度为高温熔融石英材料冷却过程中从高弹态转化为玻璃态的温度，其密度、膨胀系数、热导率在经过该温度后会发生剧烈变化，而融化温度为材料融化所需的温度^[172]。因此，在低于转化温度、介于转化温度和融化温度之间、高于融化温度的三种温度

范围下, 熔融石英表面结构的变化和缺陷生成种类可能会存在较大的差异。当激光加热的辐照度为 $390.9\text{W}/\text{cm}^2$ 时 (此时估算的加热点中心温度 $\sim 2400\text{K}$) , 加热过程中能够在加热点中心看到明显的黄色融化点, 与理论估算结果完全吻合。

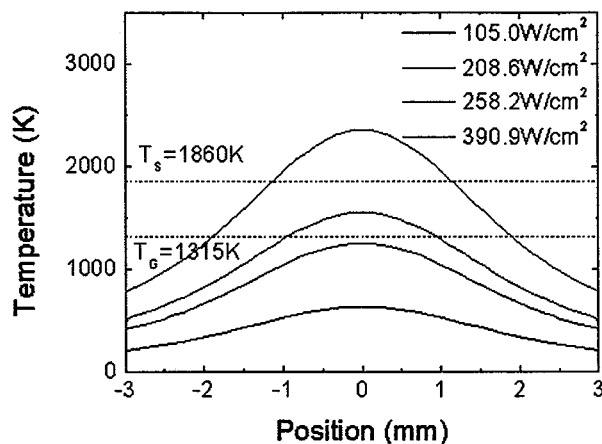


图 4.10 使用公式 (4.4) 估算不同辐照度照射稳定后熔融石英表面温度随照射中心点距离的分布。其中, 虚线为熔融石英的转化温度 T_g 和融化温度 T_s (参考^[171])

Fig 4.10 Surface temperature distribution from fused silica at steady states calculated by Eq. 4.4. Dotted lines are transition temperature T_g and melting temperature T_s from^[171].

4.4.2 CO_2 激光加热前后样品荧光强度分布

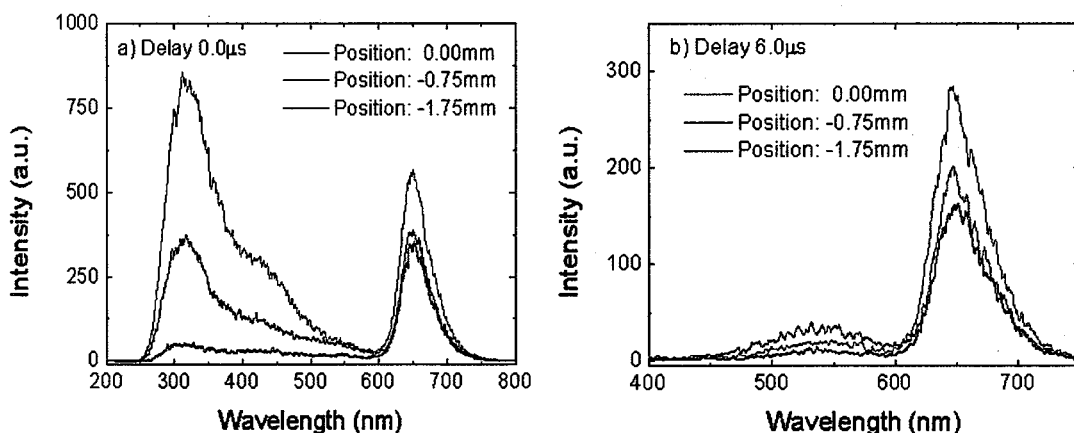


图 4.11 $208.6\text{W}/\text{cm}^2$ 辐照度 CO_2 激光照射 10s 后, 距照射中心点 (Position=0.0mm) 不同位置和延时下 (a: $0.0\mu\text{s}$, b: $6.0\mu\text{s}$) 紫外石英的 193nm 激发荧光谱 (重复率 10Hz, 能量密度 $66.5\text{mJ}/\text{cm}^2$)

Fig 4.11 After $208.6\text{W}/\text{cm}^2$ irradiance CO_2 laser irradiation, 193nm (repetition 10Hz, fluence $66.5\text{mJ}/\text{cm}^2$) excited PL intensity spectra from UV fused silica at different distance

from CO₂ laser irradiation center (Position=0.0mm) with 0.0μs(a) and 6.0μs(b) delay time.

考虑到 CO₂ 激光器加热在熔融石英材料表面能够产生温度场分布, 使用 193nm 聚焦激光光(焦点 60μm)对照射点上不同位置的荧光分布进行扫描, 对照射点上不同位置的 193nm 激发荧光缺陷成分和含量进行检测。

图 4.11 为使用 208.6W/cm² 辐照度 CO₂ 激光器加热 10s 后, 距照射中心点不同位置熔融石英的荧光光谱。在 0.0μs 延时下, 不同加热区域的 193nm 激发荧光信号均由 200-500nm 的连续荧光信号和 650nm 荧光峰构成。而在 6.0μs 延时下, 不同加热区域的 193nm 激发荧光信号均由 550nm 和 650nm 荧光峰构成。距离 CO₂ 激光器加热中心区的不同位置的各荧光峰强度存在较大的差异。

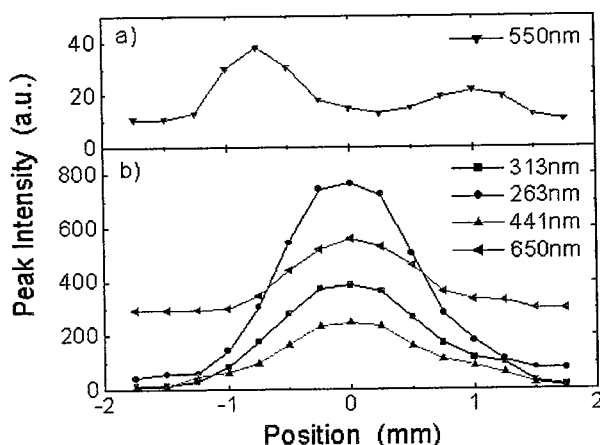


图 4.12 208.6W/cm² 辐照度 CO₂ 激光照射 10s 后, 紫外石英的 193nm 激发(能量密度 66.5mJ/cm², 重复率 10Hz)荧光峰的峰值强度在不同位置的变化, 其中, 坐标为 0 的点为 CO₂ 激光照射中心点

Fig 4.12 After 208.6W/cm² irradiance CO₂ laser irradiation, peak intensity changes of 193nm excited (repetition 10Hz, fluence 66.5mJ/cm²) each PL band from UV fused silica along with distance from CO₂ laser irradiation center(Position=0.0mm).

为了进一步了解各个荧光峰强度的变化趋势, 使用寿命谱方法对荧光峰信号进行分离, 结果如图 4.12 所示。CO₂ 激光加热前后样品的荧光信号主要由 313nm、363nm、441nm、550nm 和 650nm 荧光峰构成。在这几种荧光峰中, 313nm、363nm、441nm 和 650nm 荧光峰在距离激光照射中心点 1mm 范围内强度有较显著的增长, 且越靠近中心点强度越强。其中 441nm 荧光峰在加热前无法观察到, 但在加热

区域能够观察到明显的荧光信号。而 550nm 荧光出现的最大值的位置位于损伤中心区的两边，为其它荧光峰强度增长较弱的区域。

根据估算的熔融石英表面温度， $208.6\text{W}/\text{cm}^2$ 辐照度下激光照射中心区域的温度已经非常接近熔融石英的转化温度，因此这些区域的熔融石英网格结构能够通过结构弛豫发生较大的改变，网格结构的改变能够生成大量 STE、ODC、NBOHC 等缺陷，导致 441nm (STE)、313nm (ODCII)、363nm (未知 ODC) 和 650nm (NBOHC) 荧光峰在这些区域强度显著增长。而 550nm 荧光缺陷的生成机理与其它几种荧光缺陷有明显的差异，说明该缺陷并不是通过高温导致的网格结构改变产生。当激光加热温度高于应力温度时，实验样品在室温环境下迅速冷却，该过程中材料的粘度会迅速增长导致应力无法除掉，但当温度高于软化温度时，应力可通过材料的内结构的弛豫消除掉^[173]。因此，当激光加热温度高于应力温度 ($\sim 1100\text{K}$ ^[173]) 并低于软化温度时，加热区会产生较强的应力。而 550nm 荧光峰强度峰值位置正与高应力分布的区域吻合，进一步证实该缺陷与熔融石英的应力结构有较大的关联。

4.4.3 不同照射参数下 CO_2 激光加热对材料缺陷的影响

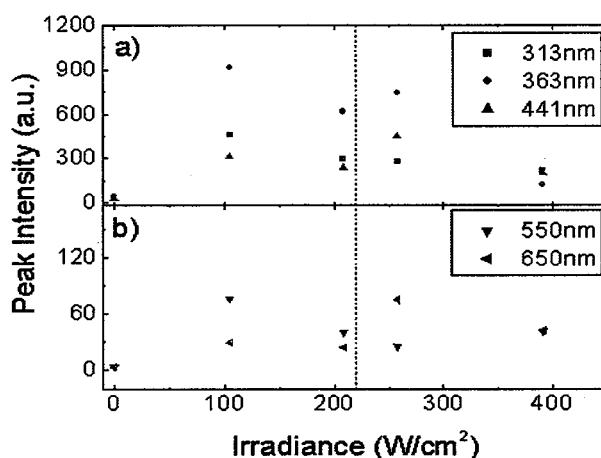


图 4.13 10s 照射时间下 CO_2 激光照射后，激光照射区域的 193nm 激发(重复率 10Hz, 能量密度 $0.4\text{mJ}/\text{cm}^2$) 紫外石英荧光峰的峰值强度随 CO_2 激光辐照度的变化，虚线为转变温度对应的激光辐照度

Fig. 4.13 After 10s CO_2 laser irradiation, peak intensity changes of 193nm excited (repetition 10Hz, fluence $66.5\text{mJ}/\text{cm}^2$) each PL band from UV fused silica along with CO_2 laser irradiance. Dotted line is the irradiance corresponding to T_g .

考虑到不同照射参数的 CO_2 激光加热可能对材料表面缺陷成分的影响, 使用不同辐照度和照射时间对同一块样品上不同区域进行 CO_2 激光加热处理。热处理后, 使用直径 2mm 的 193nm 激光(能量密度 $0.4\text{mJ}/\text{cm}^2$, 重复率 10Hz)对 CO_2 照射中心区域进行荧光缺陷分析。

图 4.13 为 10s 照射时间下, CO_2 激光在不同辐照度下样品的激发荧光峰强度。相比于未经过 CO_2 激光照射点的荧光信号, 激光加热点上所有荧光峰信号强度均有不同程度的增强。比较不同辐照度下熔融石英材料的 193nm 激发荧光峰强度, 其中 313nm 和 363nm 荧光峰强度随 CO_2 激光辐照度的增强整体有明显下降的趋势, 而其它荧光峰强度随辐照度的增强整体仅有微弱的下降。另外, 图中虚线为照射中心是转变温度时对应的 CO_2 激光辐照度。当 CO_2 激光辐照度从低于虚线值提升到高于虚线值后, 除去 550nm 荧光峰, 其它荧光峰强度均有一定程度的提升, 说明当加热温度高于转化温度时, 材料更容易产生 STE、ODC、NBOHC 等缺陷。

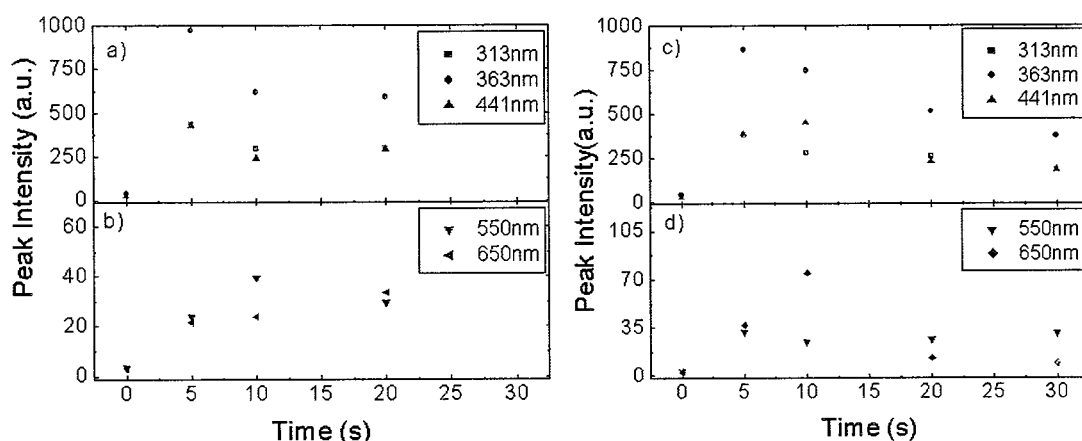


图 4.14 $208.6\text{W}/\text{cm}^2$ (a -b)和 $258.2\text{W}/\text{cm}^2$ (c -d)辐照度 CO_2 激光照射后, 激光照射区域的 193nm 激发(能量密度 $0.4\text{mJ}/\text{cm}^2$, 重复率 10Hz)紫外石英荧光峰的峰值强度随 CO_2 激光照射时间的变化

Fig. 4.14 After $208.6\text{W}/\text{cm}^2$ (a -b) and $258.2\text{W}/\text{cm}^2$ (c -d) irradiance CO_2 laser irradiation, peak intensity changes of 193nm excited (repetition 10Hz, fluence $66.5\text{mJ}/\text{cm}^2$) each PL band from UV fused silica along with irradiation time of CO_2 laser.

由于熔融石英材料在不同温度下的结构变化可能有一定的差异。使用加热中心温度低于转变温度和高于转变温度两种照射条件, 对熔融石英缺陷进行 CO_2

激光加热处理, 并分析加热时间对材料缺陷的影响, 结果如图 4.14 所示。在 $208.6\text{W}/\text{cm}^2$ 和 $258.2\text{W}/\text{cm}^2$ 两种不同的辐照度处理中, 313nm、363nm、441nm 和 550nm 荧光峰强度值变化值均在一个数量级。而在 650nm 荧光峰中, $258.2\text{W}/\text{cm}^2$ 辐照度下的点的荧光强度比 $208.6\text{W}/\text{cm}^2$ 辐照度下的点高出 2-3 倍。说明辐照度的增强主要对 NBOHC 缺陷的生成影响较大。另外, 由于 CO_2 激光加热时间的增长会使熔融石英内 ODC、NBOHC 以及 550nm 荧光缺陷产生退火^[166], 所有荧光峰的峰值强度随照射时间呈先增长, 再下降的趋势。

4.5 本章小结

本章通过损伤实验和两种不同的热处理实验, 对实验过程中熔融石英缺陷的生成机理进行了研究。实验结果表明在荧光缺陷中, ODC 类缺陷、NBOHC 和 550nm 荧光缺陷与熔融石英的损伤有较大关联。其中, ODC 类缺陷的含量增长与高温热处理中相关, 仅能够在激光损伤和 CO_2 激光加热中观察到明显的增长, 而 NBOHC 和 550nm 荧光缺陷在所有损伤过程中均能够观察到明显的增长。根据不同的损伤机理, NBOHC 可通过热处理过程或物理损伤过程中材料结构中的 SiO-H 断裂或 Si-O 键断裂过程产生, 而 550nm 荧光缺陷则与材料中的应力结构有关。该结果对熔融石英中损伤机理的研究和热处理工艺中对材料缺陷的控制有一定的参考意义。然而, 对于 550nm 未知荧光缺陷, 仍然需要更进一步的损伤和热处理研究以了解该缺陷的形成机理。

第5章 量子化学计算熔融石英内缺陷的物理化学特性

5.1 引言

量子化学方法是一种基于量子力学理论精确计算单个或多个分子微观性质的方法。通过计算目标结构的电子能级,可得到结构的特征吸收谱、特征发射谱、折射率等光学信息。随着计算机运算能力的飞速发展,其研究空间尺度和计算精度也显著提升,该方法开始被逐渐应用于材料的特征分析中。

紫外石英材料内的各种缺陷结构对光学性质的影响极大。在实验上,一般通过测量紫外石英材料的红外吸收谱、紫外吸收谱、荧光谱、拉曼谱和电子顺磁共振谱等方法分析缺陷与这些光学性质之间的关联。但由于熔融石英材料中的缺陷构成非常复杂,仍有大量具有典型光学特征的未知缺陷。例如 550nm 荧光,与 193nm 表观线性吸收存在较强的关联,然而,目前仍无法对该缺陷的吸收机理进行解释。而量化计算根据缺陷的构型,能够定性甚至定量地计算并预测缺陷模型的吸收和激发情况,因此,本章以熔融石英的结构为出发点,对熔融石英中常见以及可能出现缺陷结构的光学性质(吸收谱、荧光发射谱)和化学性质(稳定性)进行计算,并与实验测量数据进行比较与讨论。

5.2 计算方法与模型构建

5.2.1 计算方法

量子化学是基于量子力学的计算方法,而量子力学是能够反映出微观粒子运动规律的理论。多原子体系可被认为是一个由多个电子和原子核构成的系统。通过求解体系的薛定谔(Schödinger)方程的本征值和本征函数,即可得到体系的基本的物理信息(例如体系的密度、硬度、电磁或光学信息)。多体系下电子(质量为 m) 的薛定谔函数如下^{[174][175]}:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}\Psi; \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \quad \dots (5.1)$$

其中 ψ 为电子的波函数,而 $\hat{H}$ 为体系的哈密顿算符, $\hat{V}$ 为势能算符。在最简单的

分子体系氢分子离子 (H_2^+) 中, 需要考虑体系中唯一的电子与两个氢原子核之间的相互作用, 假设电子距离两个原子核的距离分别为 r_1 和 r_2 , 两个原子核相距为 r_N , 此时需要求解的电子的不含时薛定谔方程为^[175]:

$$-\frac{\hbar}{2m}(\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_N})\Psi_e = E_e \Psi_e \quad \dots (5.2)$$

其中 e 为电子电荷数, ϵ_0 为介电常数, E_e 和 ψ_e 分别为需要求解的电子态能量和波函数。而在更为复杂的体系, 随着参数的增加, 求解薛定谔方程会更为困难。因此, 量子化学当前的技术难点在于如何求解这些复杂的薛定谔方程。

为简化计算量, 一般采用价电子近似和绝热近似对体系进行简化。价电子近似简化认为靠近原子核的电子被比较牢固地束缚在原子核附近(定域的), 因此性质非常稳定, 对体系的电学和光学性质影响非常小^[176]。在这种近似下, 外层轨道中可离域的价电子对体系的电学和光学性质影响较大。因此, 可将体系简化为原子核+束缚电子和价电子进行分析。而在绝热近似中, 认为原子核质量远大于电子, 原子核的运动速度远低于电子(低于电子 3 个数量级)^[177], 因此, 可将体系中原子核的动能近似为零。

不同计算方法对薛定谔方程的求解方法的简化程度不同, 常见的计算方法有 Hartree-Fock (HF) 方法、后 HF 方法 (post HF method)、自洽场近似法 (self-consistent field method, SCF) 以及密度泛函理论 (Density function theory, DFT) 等计算方法。其中, HF 方法基于 Hartree-Fock 原理的方法, 将多电子体系简化为各个相互之间无关联的单电子运动^{[178][179]}。但因其完全忽略了电子之间的相互作用, 应用于一些体系时具有较大的计算误差。后 HF 方法在 HF 方法的基础之上使用微扰理论考虑了电子之间的相关作用, 相比于 HF 方法具有更高的精度, 但也具有更大的计算量^{[180][181]}。自洽场近似法是一种通过迭代方法求解薛定谔方程的方法, 该方法可用于计算一些很极端情况的体系^{[182][183]}。而密度泛函方法一般基于 Kohn-Sham DFT 方程^{[184]-[186]}, 通过电荷密度来研究多电子复杂体系的方法, 将多体问题简化为无相互作用的电子在一个等效势场中运动的问题, 其中, 等效势场包含了外部势场和电子间相互影响。在相同级别计算下, 该方法的计算耗时较小, 是当前常用于非金属固体材料的电子能级计算的方法之一^[187]。

目前一般使用量子化学软件来实现高效率、程序化的计算。本论文中使用的

量子化学软件为 ORCA^[188]。由于该软件没有高精度自洽场近似法计算模块（例如 CASSCF），本论文使用最为常见的密度泛函方法（B3LYP 方法）计算模型。

在确定计算算法的基础上需要对基组进行选择。基组是用来用于描述体系波函数性质的函数。对于 B3LYP 计算方法，一般使用高斯型基函数的基组。基组的大小将直接影响计算结果精度和计算机运算时间。基组越大，计算精度越高，但继续提升基组的数量并不会对计算精度产生显著提升，反而会导致运算时间显著增大。因此，选择合适基组能使计算机运算效率达到最优。本论文使用的基组为 6-311G 系列基组，是最为广泛使用的基组之一，使用 6 个高斯函数收缩成基函数去描述各个内层原子轨道，用 1 个收缩度为 3 的高斯基函数和 2 个未收缩的高斯基函数描述各个价层轨道。为了准确计算原子轨道在分子成键下的变形，加入极化函数提升计算精度。另外，阴离子体系的相关计算中，基组加入弥散函数改进计算的精度。

5.2.2 基于熔融石英结构特征的缺陷结构建模

根据 Zachariasen 提出的无规网络学说，组成熔融石英的最基本单元为硅原子与四个临近氧原子形成的硅氧四面体（ SiO_4 ），以硅氧四面体的顶角氧原子（称作桥氧）相互连接形成无对称性和周期性的无规则网络结构^[189]。根据这些特征，使用 SiO_4 为基础单元建立熔融石英材料内缺陷结构模型，使用氢原子饱和模型边界氧原子化学键^[191]。考虑到自然形成的 O-H 键相邻的硅原子与 Si-O 键上硅原子的电荷有一定的差异，需要将这些边缘 O-H 键的键长进行调整。M. V. Ginhoven 等人对不同 O-H 键长时邻近硅原子的电荷进行分析，发现当 O-H 键键长为 $0.8\text{\AA}$ 时，边界的硅原子的 Mulliken 电荷与 SiO_2 网格中的硅原子一致^[192]。因此，在模型构型构建和优化过程中，边界 O-H 键固定为 $0.8\text{\AA}$ 。

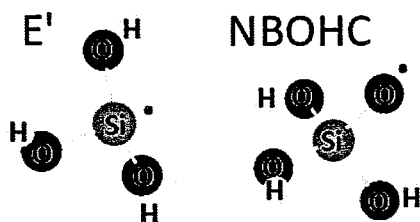


图 5.1 E' 和 NBOHC 的模型简图。其中，“·”为未成键电子

Fig 5.1 Sketch of E' and NBOHC centers. “·” is the dangling bonds.

熔融石英中的点缺陷主要分为三类：断裂键、氧相关缺陷以及氢相关缺陷。断裂键结构由 SiO_2 网络结构的断裂产生，具有未成对的单电子。图 5.1 为常见的断裂键缺陷 E' 缺陷($\equiv\text{Si}\cdot$)和 NBOHC ($\equiv\text{SiO}\cdot$)的模型简图，二者可通过 Si-O 键的断裂成对地产生^[53]。另外， NBOHC 还可由 SiO-H 键断裂生成^[146]。由于 E' 和 NBOHC 其在紫外区域均有较强的吸收带，这两种缺陷的光学性质和产生机理被广泛地研究，可用于评估理论计算的精度。

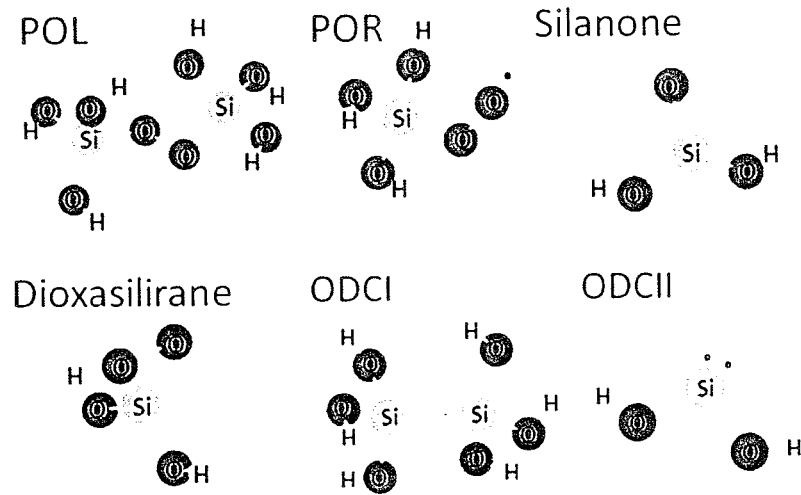


图 5.2 POL、POR、Silanone、Dioxasilirane、ODCI 和 ODCII 四种种过氧型缺陷和两种缺氧型缺陷结构的模型简图。其中，“:”为“一对电子对”

Fig 5.2 Sketch from 3 kinds of oxygen-deficiency-related defects (POL, POR, Silanone and Dioxasilirane) and 2 kinds of oxygen-excess defects (ODCI and ODCII). “:” is the electron-pair.

氧相关缺陷主要分为过氧缺陷、缺氧缺陷以及特殊的 Frenkel 缺陷对等不同的类型。对于完美的 SiO_2 网络，硅原子和氧原子的数量比为 1:2，而过多或过少比例的氧则会使网络中产生过氧型缺陷和缺氧型缺陷（图 5.2），氧原子的错位则会产生 Frenkel 缺陷^[148]。在过氧型缺陷中，最为常见的缺陷结构为过氧链，可通过熔融石英网络中的 O_2 分子溶解入 SiO_2 网络中产生^[193]过氧链 $\text{POL}(\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv)$ 和过氧自由基 $\text{POR}(\equiv\text{Si-O-O}\cdot)$ 。除了含有过氧链的缺陷结构，在 SiO_2 网络中还可能存在 $=\text{Si}=\text{O}$ (Silanone)和 $=\text{Si}=\text{O}_2$ (Dioxasilirane)等过氧型缺陷^[190]，然而，这些缺陷的特征光谱在实验上仍无法被确认。缺氧缺陷（ODC）与

过氧缺陷相反，由网络结构缺少氧原子导致。在缺氧缺陷中，最为常见的缺氧缺陷为 ODCI ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$) 和 ODCII ($=\text{Si}\cdot$)，二者能和 E' 缺陷相互转换^[81]。而在 Frenkel 缺陷对中，氧原子的位错会导致过氧型缺陷(O-O 键)和缺氧型缺陷(Si-Si 键)结构成对地出现，一般通过辐射导致的氧原子离开格点位置产生，常出现于 Si-O 键较弱的区域（如材料表面）。

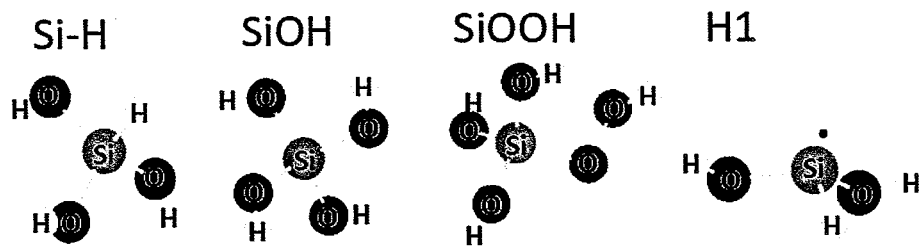


图 5.3 SiH、SiOH、SiOOH 和 H1 四种氢相关缺陷结构的模型简图。其中，使用红字标记的氢原子为缺陷结构中的氢原子，而黑字标记的氢原子为用于饱和边界的氢原子

Fig 5.3 Sketch from 4 kinds of hydrogen-related defects (SiH, SiOH, SiOOH and H1) . The hydrogen atoms in defects are labeled in red, while the hydrogen atoms for saturate oxygen atoms are labeled in black.

在紫外石英中，会掺入 SiOH 和 H₂ 以改善材料的光学性能，因此在材料中还会存在大量与氢相关的缺陷。由于 H₂ 能与材料中 E'、NBOHC、POR 和 ODCII 等缺陷发生反应，会生成 $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 以及 $\equiv\text{SiH}\cdot$ (H1)等缺陷结构。图 5.3 给出了这四种缺陷的模型简图。为了使模型更好地模拟这些缺陷的结构，对缺陷结构内的氢原子（图中红字）形成的 O-H 键的键长进行优化，而其它边界氢原子的键长仍进行固定处理。

5.3 缺陷的吸收光谱计算

通过量子化学方法，可计算熔融石英中这些缺陷的吸收谱信息。根据 Franck-Condon 原理^[194]，电子跃迁过程中，分子中各个原子的位置可近似为不变的。因此，缺陷基态结构已优化的基础上，使用含时密度泛函理论（TDDFT, Time-dependent density function theory）计算缺陷的各个电子能级，可得到从基态能级跃迁到激发能级所需的能量和振子强度。其中，跃迁能量为能级跃迁所需的

能量，一般对应为吸收峰的峰值位置，而振子强度则反应了跃迁的概率，强度越强则说明跃迁更容易发生，当强度<0.0001 时，跃迁处于禁阻状态。

4.3.1 四种常见电中性缺陷的吸收光谱计算

在熔融石英材料中，E'缺陷、NBOHC、ODCI 和 ODCII 为熔融石英材料中最常见的电中性点缺陷，有大量实验研究并测量了这些缺陷的吸收谱和发射谱。因此，可使用文献中实验测量得到的吸收和发射谱数据与量子化学计算的结果进行比较，以评估计算精度。

表 5.1 E'缺陷、NBOHC、ODCI 和 ODCII 的吸收光谱

Table 5.1 Absorption bands of E' center, NBOHC, ODCI and ODCII

缺陷	跃迁	跃迁能量 [eV]	振子强度	实测吸收峰 能量 [eV]	实测振子强度 f	参考	
E' ≡Si·	D ₀ →D ₁	5.91	0.0935	5.78-6.30	f=0.20	[85]-[87]	
	D ₀ →D ₂	5.92	0.0921				
	D ₀ →D ₃	6.28	0.0314				
	D ₀ →D ₄	6.28	0.0325				
	D ₀ →D ₁	0.41	0.0000				...
NBOHC ≡SiO·	D ₀ →D ₂	2.08	0.0005	2	f=0.0006	[88]-[90]	
	D ₀ →D ₃	4.76	0.0484	4.8	f=0.055		
	D ₀ →D ₄	5.72	0.0157				
	D ₀ →D ₅	6.39	0.0101	6.8	...		
	D ₀ →D ₆	6.47	0.0036				
	D ₀ →D ₇	6.58	0.0143				

续表

缺陷	跃迁	跃迁能量 [eV]	振子强度	实测吸收峰 能量 [eV]	实测振子强度 f	参考
ODCI Si-Si	$S_0 \rightarrow S_1$	6.39	0.0154	...	...	[80][81]
	$S_0 \rightarrow S_2$	6.75	0.1981	...	...	
	$S_0 \rightarrow S_3$	6.78	0.0869	...	...	
	$S_0 \rightarrow S_4$	6.87	0.0500	...	...	
	$S_0 \rightarrow S_5$	7.49	0.0351	7.6	$f=0.36$	
ODCII	$S_0 \rightarrow S_1$	4.80	0.1031	4.95-5.05	$f=0.13\sim0.15$	[82]-[84]
=Si:	$S_0 \rightarrow S_2$	6.76	0.1384	6.8-7.0	$f=0.1\sim0.3$	

表 5.1 给出了这四种缺陷 0.0-7.5eV 的激发能计算结果。对于第一激发能大于 7.5eV 的缺陷，只计算了缺陷的第一激发能。能级使用大写 S、D 和 T 标注，分别对应为缺陷结构的单重态、二重态和三重态，并使用下角标数字 n 标明能级对应的是第 n 激发态。例如 D_0 为二重态的基态， S_1 为单重态的第一激发态。比较计算值与实验测量结果，计算能量偏差 $<0.2\text{eV}$ ，振子强度也在一个数量级，说明计算结果和文献中实验测量数据非常吻合。另外，根据振子强度，收系数由强到弱分别为：ODCII $>$ E' $>$ ODCI~NBOHC。

5.3.2 电中性缺陷的吸收光谱预测

考虑到熔融石英材料中仅有少量缺陷的激发、吸收光谱的来源已被确认，可使用量子化学计算对材料内可能存在的缺陷结构的吸收谱，从而了解影响 193nm 吸收的缺陷结构。表 5.2 给出了 4 种过氧型缺陷和 4 种氢相关缺陷的吸收带。其中 4 种过氧型缺陷在 193nm 波长附近的吸收均较弱（振子强度 $\sim 10^{-4}$ ）。而 $\equiv\text{SiOH}$ 和 $\equiv\text{SiH}$ 结构的最低激发态能量远大于 193nm 光子能量（6.4eV），对 193nm 的吸收影响不大，但 H1 缺陷和 $\equiv\text{SiOOH}$ 在 193nm 附近则存在明显的吸收峰。

表 5.2 4 种过氧型缺陷和 4 种氢相关缺陷的吸收光谱

Table 5.2 Absorption bands of 4 kinds of oxygen-excess-related defects and 4 kinds of hydrogen related groups

缺陷	跃迁	跃迁能量[eV]	振子强度	缺陷	跃迁	跃迁能量[eV]	振子强度
POL ≡SiOOSi ≡	S ₀ →S ₁	5.61	0.0003	≡SiOH	S ₀ →S ₁	8.16	0.0161
	S ₀ →S ₂	6.81	0.0027				
	D ₀ →D ₁	0.55	0.0000	≡SiOOH	S ₀ →S ₁	5.39	0.0009
POR ≡SiOO·	D ₀ →D ₂	5.27	0.0518				
	D ₀ →D ₃	5.8	0.0015	≡SiH	S ₀ →S ₁	8.86	0.0248
	D ₀ →D ₄	6.56	0.0001				
=Si=O	D ₀ →D ₅	6.74	0.0004		D ₀ →D ₁	4.94	0.0419
	S ₀ →S ₁	5.82	0.0554		D ₀ →D ₂	5.40	0.0618
	S ₀ →S ₂	6.09	0.0190		D ₀ →D ₃	5.81	0.0204
=Si=O ₂	S ₀ →S ₃	6.48	0.0004	H1 =SiH·	D ₀ →D ₄	6.47	0.0078
	S ₀ →S ₄	7.1	0.0032		D ₀ →D ₅	6.66	0.0284
	S ₀ →S ₁	3.32	0.0011		D ₀ →D ₆	7.12	0.0969
	S ₀ →S ₂	5.08	0.0030		D ₀ →D ₇	7.52	0.0368
	S ₀ →S ₃	5.75	0.0000				
	S ₀ →S ₄	6.34	0.0000				

因此,结合表 5.1 和 5.2 吸收谱的计算结果,在紫外石英可能存在的缺陷结构中, E'、NBOHC 和 ODC 类缺陷在 193nm 波长附近存在非常明显的吸收带。而相比之下,过氧型缺陷和氢相关缺陷在 193nm 附近的吸收不明显。另外,计算结果表明 SiOH 缺陷在 8.16eV (~151nm) 附近存在一个强吸收峰,从理论上解释了 SiOH 缺陷对石英材料的 160nm 透过率的影响。

5.4 缺陷的激发光谱计算

与吸收谱的计算类似,通过 TDDFT 计算缺陷的激发态构型可得到激发光谱。根据 Kasha 规则^[195],激发态之间的能量差一般较小,大部分荧光由最低激发态返回基态的跃迁产生。然而,当更高的激发态与第一激发态能量差较大、高激发态返回基态的振子强度远大于第一激发态泛函基态的振子强度、或者第一激发态返回基态存在较强的内转换(非辐射跃迁)等情况时,该规则并不适用,在实验中依然会观察到来自第二激发态返回基态产生的荧光^[196]。

除了相同电子态之间的跃迁,还需考虑不同电子带之间的跃迁。虽然在吸收谱中,不同电子态的吸收跃迁是禁阻的,但是在发射谱中,电子在激发至跃迁允许的高能量的激发态后,可通过无辐射跃迁转移到这些禁阻的能带上并产生磷光。例如 ODCII 中,电子从基态 S_0 激发到单重态的第一激发态 S_1 后,可通过无辐射跃迁弛豫到三重态的第一激发态 T_1 ,并从 T_1 弛豫 S_0 产生磷光。

此外,由于熔融石英内的顺磁性缺陷中存在未成对的电子,这些缺陷可能通过束缚或丢失电子形成结构更稳定的带电缺陷。例如 POR 束缚电子产生的 $\equiv\text{SiOO}^\cdot$ 结构,甚至能够稳定存在于 650℃ 的高温中^[153],需要考虑这些带电缺陷对材料光学性质的影响。

因此,本文的激发谱计算内容为: 1) 电中性缺陷的第一和第二激发态至基态的能级跃迁, 2) 三重态的第一激发态 T_1 到基态能级跃迁(仅限于单重态缺陷), 3) 带电缺陷得到或失去电子的能量分析。

5.4.1 四种常见缺陷的激发光谱计算

表 5.3 给出了 E'、NBOHC、ODCI 和 ODCI 四种缺陷激发光谱的能量和振子强度。其中 E' 缺陷的激发态返回到基态的能量为负值,说明高能级到低能级的弛豫过程可通过无辐射弛豫完成,因此无法产生荧光。而 NBOHC 缺陷和 ODC

类缺陷均能够产生峰值位置不同的激发光谱。其中，NBOHC 能够产生 1.90eV 的荧光，与实测的 650nm 荧光峰吻合，ODCII 能产生 4.53eV 荧光和 2.74eV 的磷光，其中 4.53eV 与实测 313nm 荧光吻合，该结果与实验报导的了 NBOHC 和 ODCII 的发射谱信息吻合^[7]，计算的跃迁能量与实验测量结果的误差在 0.2eV 内。另外，计算结果表明 ODCI 能够产生 3.35eV 的荧光，该荧光峰与实验中观察到的 363nm 荧光峰吻合。由于文献中报导~3.5eV 荧光峰被认为是一种未知的氧缺陷^[129]，3.35eV 荧光很可能由 ODCI 产生。而 313nm 和 363nm 荧光峰强度为线性关系，则与 ODCI 和 ODCII 在 193nm 照射下的相互转化有关。

表 5.3 E'缺陷、NBOHC、ODCI 和 ODCII 的发射光谱

Table 5.3 Emission bands of E' center, NBOHC, ODCI and ODCII

缺陷	跃迁	跃迁能量 [eV]	振子强度	实测吸收峰 能量 [eV]	实测寿命	参考
E'	D ₁ →D ₀	-0.09	0.0935	...	...	...
≡Si·	D ₂ →D ₀	-0.59	-0.0002	...	...	...
NBOHC	D ₁ →D ₀	0.41	0.0000	...	...	...
≡SiO·	D ₂ →D ₀	1.80	0.0004	1.88~1.90	τ=10~20μs	[81]
ODCI	S ₁ →S ₀	3.35	0.0920	3.1-3.5eV	...	[99][129]
≡Si-Si≡	T ₁ →S ₀	-1.20	0.0000	...	...	
ODCII	S ₁ →S ₀	4.53	0.0907	4.3~4.4	τ=4ns	[82][97][98]
	S ₂ →S ₀	2.18	0.0004	...	...	
	T ₁ →S ₀	2.74	0.0000	2.7~2.8	τ=10.2ms	

5.4.2 缺陷的激发光谱预测

表 5.4 和电中性缺陷的激发谱。结合电中性缺陷吸收谱和激发谱的计算结果。在这些缺陷中，仅有=Si=O 和=SiO₂ 缺陷能够在 193nm 照射下产生 250-800nm 范

围内的荧光，且激发模式均为单光子吸收。

表 5.4 4 种过氧型缺陷和 4 种氢相关缺陷的发射光谱

Table 5.4 Emission bands of 4 kinds of oxygen-excess-related defects and 4 kinds of hydrogen related groups

缺陷	跃迁	跃迁能量[eV]	振子强度	缺陷	跃迁	跃迁能量[eV]	振子强度
POR	$D_1 \rightarrow D_0$	0.55	0.0000	H1	$D_1 \rightarrow D_0$	0.02	0.0000
$\equiv\text{SiOO}\cdot$	$D_2 \rightarrow D_0$	0.02	0.0000	$\equiv\text{SiH}\cdot$	$D_2 \rightarrow D_0$	1.83	0.0007
	$S_1 \rightarrow S_0$	0.13	0.0000		$S_1 \rightarrow S_0$	0.01	0.0000
POL	$S_2 \rightarrow S_0$	0.78	0.0001	$\equiv\text{SiOH}$	$T_1 \rightarrow S_0$	-1.19	0.0000
$\equiv\text{SiOOSi}\equiv$	$T_1 \rightarrow S_0$	-1.72	0.0000				
	$S_1 \rightarrow S_0$	1.55	0.0025		$S_1 \rightarrow S_0$	0.31	0.001
$=\text{Si}=\text{O}$	$S_2 \rightarrow S_0$	2.24	0.0034	$\equiv\text{SiH}$	$T_1 \rightarrow S_0$	-1.50	0.0000
	$T_1 \rightarrow S_0$	0.53	0.0000				
	$S_1 \rightarrow S_0$	0.07	0.0000		$S_1 \rightarrow S_0$	1.02	0.0002
$=\text{SiO}_2$	$S_2 \rightarrow S_0$	1.79	0.0024	$\equiv\text{SiOOH}$	$S_2 \rightarrow S_0$	1.12	0.0001
	$T_1 \rightarrow S_0$	0.44	0.0000		$T_1 \rightarrow S_0$	0.26	0.0000

表 5.5 为带电缺陷得到或失去电子的能量情况表。其中，电离能为分子失去电子所需的能量，电离能越大说明分子的电离越困难。而亲和能为分子得到电子体系降低的能量，亲和能越大说明分子更容易束缚电子。除去 E' 缺陷，其它三种顺磁性缺陷 NBOHC、POR 和 H1 均能形成较为稳定的带负电荷缺陷。其中 NBOHC 缺陷有最强的电子亲和能，在束缚一个电子后能够并释放 2.21eV 能量，这一过程可能会辐射产生峰值位置~550nm 的绿色荧光。另外，POR 和 H1 也能

够形成稳定结构并释放少量能量(<1.0eV), 但使用 200-800nm 波段的光谱仪无法观察到。另外, 这些带负电荷的缺陷失去电子所需能量均小于 6.4eV, 说明在 193nm 照射下这些带负电荷缺陷能够被电离恢复成为电中性缺陷。

表 5.5 E'(≡Si·)、NBOHC(≡SiO·)、POR(≡SiOO·)和 H1(≡SiH·)缺陷以及对应带电缺陷的电离能(IE)和电子亲和能(EA)

Table 5.5 Ionization energy and electron affinity of E', NBOHC, POR, H1 and corresponding charged defects

缺陷	EA[eV]	IE[eV]	缺陷	IE[eV]	缺陷	EA[eV]
≡Si·	-0.02	8.36	≡Si ⁻	1.76	≡Si ⁺	4.76
≡SiO·	2.21	12.56	≡SiO ⁻	3.87	≡SiO ⁺	5.86
≡SiOO·	0.43	11.57	≡SiOO ⁻	4.10	≡SiOO ⁺	8.60
≡SiH·	0.02	8.26	≡SiH ⁻	1.56	≡SiH ⁺	5.27

结合以上荧光计算结果, 所有紫外石英样品中均观察到的 550nm 荧光峰(第二章)的来源进行进一步的讨论。根据表 5.4 和 5.5 的计算结果, ≡Si=O 和 SiO⁻ 均能够产生~550nm 的荧光信号, 但≡Si=O 对应的激发能量(6.09eV)远高于实测 550nm 荧光的激发能量范围(3.47-4.6eV)。而≡SiO⁻电离所需要的能量为 3.87eV, 与实验中观察到激发能量在 3.47-4.6eV 的 550nm 绿色荧光非常相似。同时考虑到于张力产生的 Si-O 网络扭曲会产生大量的缺陷, M. J. Matthews 认为相邻的 SiO₄ 四面体在张力下可能通过结构弛豫形成≡SiO⁻结构, 实验中观察到的 550nm 荧光可能来自于≡SiO⁻结构^[197]。

因此, 在所有紫外石英样品中均观察到的四条荧光峰由以下四种缺陷构成: 1) 650nm 荧光峰由 NBOHC 缺陷 D₂→D₀ 跃迁生成, 2) 550nm 荧光峰, 可能由 ≡SiO⁻ 电离又复合生成, 3) 363nm 荧光峰可能由 ODCI 缺陷 S₁→S₀ 跃迁生成, 4) 313nm 荧光峰由 ODCII 缺陷 S₁→S₀ 跃迁生成。

5.5 氢相关缺陷生成与退火

5.5.1 氢气与常见 193nm 吸收缺陷的反应

在化学反应分析中,如果反应过程中涉及到旧化学键的断裂和新化学键的生成,需要对过渡态进行分析。过渡态为反应过程中能量最高时的状态^[198],此时旧化学键未完全断裂,同时新化学键未完全生成,因此该状态非常不稳定。过渡态的能量与反应物之间存在能量差,该能量差为活化能,即化学反应发生所需要的能量,活化能越大说明反应越困难。另外,由于过渡态仅存在一个虚频,并且虚频的振动模式连接反应物和产物之间的方向,即指向旧键断裂和新键生成的方向。因此可通过分析虚频的振动的方向预测反应如何进行。

考虑到缺陷与 H_2 的反应至少涉及到 H-H 键的断裂,使用过渡态搜索^[199]计算 H_2 与这些缺陷反应的活化能大小,从而判定 H_2 与这些缺陷是否能够发生反应或发生反应的难易程度。

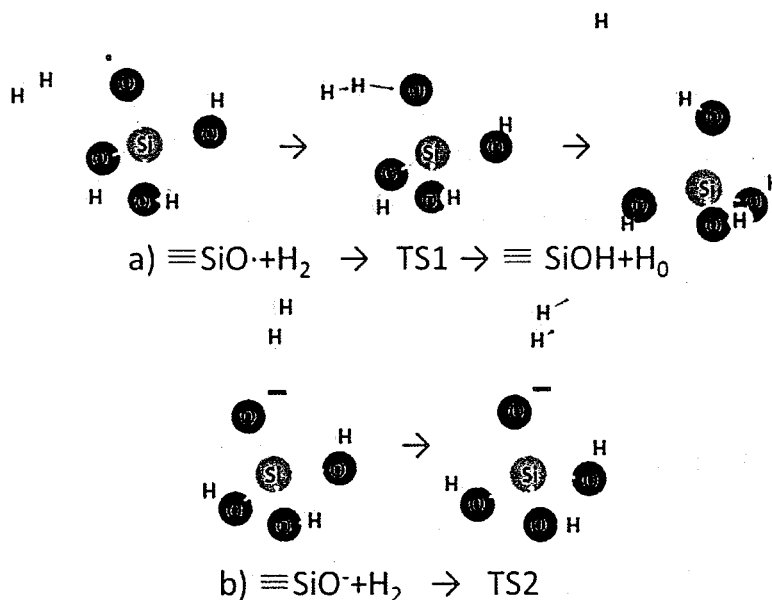


图 5.4 a)NBOHC 与 H_2 反应简图, TS1 为反应过度态; b)带负电的 NBOHC 缺陷与 H_2 反应简图, TS2 为反应过度态。过渡态中蓝色箭头为过渡态结构中虚频的振动方向

Fig 5.4 Sketches of reactions between NBOHC and H_2 (a) and negative charged NBOHC and H_2 (b). TS1 and TS2 are transient states in (a) and (b). blue error are direction of imaginary frequency from each transient state.

图 5.4 为使用过渡态搜索分析电中性 NBOHC 和带负电的 NBOHC 缺陷分别与 H_2 反应的反应简图。其中，“·”为未成对电子，“-”为带一个负电荷的原子，另外反应中 H_2 断裂并与缺陷复合氢原子用红字标记。TS1 和 TS2 分别为 NBOHC 和带负电 NBOHC 与 H_2 反应中过渡态的构型。

在电中性 NBOHC 与 H_2 反应的过渡态 TS1 中，H-H 键的键长(0.80Å)相比于初始 H_2 中 H-H 键的键长(0.74Å)更长。同时，从虚频的振动方向上来看， H_2 中的一个 H_2 原子在沿非桥氧方向进行振动。这些现象说明在过渡态中，反应物中的 H_2 分子的 H-H 键发生断裂，其中的一个 H 原子正在与非桥氧形成新的 O-H 键。

而在带负电的 NBOHC 与 H_2 反应的过渡态 TS2 中，H-H 键的键长(0.76Å)与初始 H_2 中 H-H 键的键长相近，同时虚频的振动的方向与 H_2 分子质心和非桥氧的方向夹角接近 90° ，而不是沿着 H-H 键断裂的方向。说明在该方向上， H_2 无法直接通过 H-H 键断裂与带负电的 NBOHC 发生反应。

对常见的 193nm 吸收缺陷与 H_2 的反应进行过渡态分析，发现在这些缺陷中，仅有电中性 NBOHC、电中性 E' 和电中性 POR 能够直接与 H_2 发生反应。为了进一步地了解反应的难易程度以及反应是否可逆，需要通过计算活化能和反应物的能量之差得到正向(化学反应方程式的箭头方向相同的反应方向)和逆向反应(化学反应方程式的箭头方向相反的反应方向)的活化能。

表 5.6 E' ($\equiv Si\cdot$)、NBOHC($\equiv SiO\cdot$)和 POR($\equiv SiOO\cdot$)缺陷与 H_2 反应的化学式以及正向和负向反应的活化能

Table 5.6 Reaction equation between E, NBOHC, POR and H_2 . Corresponding activation energies of forward and backward reaction are also shown in this table.

反应方程式	正向反应活化能 [eV]	逆向反应活化能 [eV]
$\equiv Si\cdot + H_2 \rightarrow \equiv SiH + H_0$	0.35	0.12
$\equiv SiO\cdot + H_2 \rightarrow \equiv SiOH + H_0$	0.04	0.65
$\equiv SiOO\cdot + H_2 \rightarrow \equiv SiOOH + H_0$	0.96	0.10

表 5.6 为计算得到的三种缺陷与 H_2 反应中,正向反应和逆向反应的活化能。其中 E' 与 H_2 反应的活化能与^[141]中实验测量值 ($\sim 0.39\text{eV}$) 吻合。在这三种反应中,仅有 NBOHC 缺陷与 H_2 反应的正向反应的活化能远低于逆向反应的活化能。另外,由于材料中缺陷与 H_2 的反应与 H_2 的扩散速率有较大的关联,比较实验测得的 H_2 在 SiO_2 网格中扩散的活化能($0.38\sim 0.46\text{eV}$)^[110],在正向反应活化能中,仅有 NBOHC 和 E' 与 H_2 反应活化能低于该值,而 POR 与 H_2 反应的活化能远大于该值。因此,在这三种缺陷中,仅有 E' 和 NBOHC 可能与 H_2 直接发生反应。

另外,考虑到 H_2 能够与其他缺陷反应生成化学活性远高于 H_2 分子的氢原子,同时 H1 和 $\equiv SiOOH$ 缺陷比 ODCII 和 POR 更稳定, H1 和 $\equiv SiOOH$ 更可能分别由 ODCII 和 POR 与氢原子反应复合生成。由于这些反应未涉及化学键的断裂,仅涉及新键的生成,因此不存在过渡态,缺陷与氢原子复合直接释放能量。由于缺陷与氢原子复合的逆反应为氢相关缺陷的解离过程, H1 和 $\equiv SiOOH$ 解离所需的能量即分别为 ODCII 和 POR 与 H_2 复合释放的能量值,在下一小节对氢相关缺陷稳定性的讨论中,会对该能量进行计算。

5.5.2 氢相关缺陷在 193nm 照射下稳定性

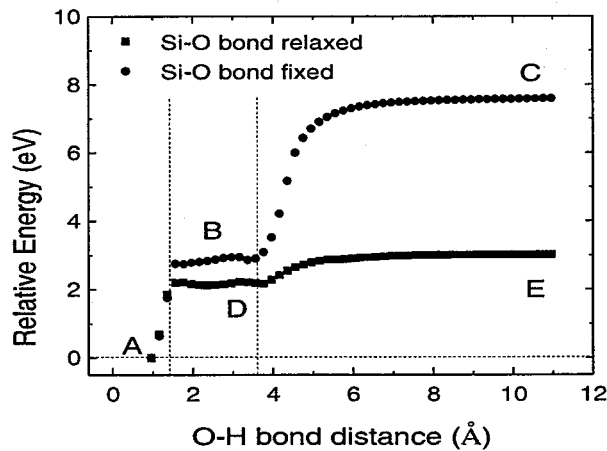


图 5.5 使用势能面扫描模拟得到的限制 Si-O 键长(黑点)和不限制 Si-O 键长(红点)情况下 $\equiv SiOH$ 模型的能量随 O-H 键长增长的变化曲线。根据每个模型中能量变化趋势,将扫描过程中 $\equiv SiOH$ 的结构变化分为 3 个阶段并分别使用字母标记

Fig 5.5 Potential surface scanning of SiOH model with restricted (black dot) and unrestricted (red dot) Si-O bonds. 3 stages during scanning of SiOH are labeled by capital letters.

熔融石英中常见的氢相关缺陷为 $\equiv\text{SiOH}$ 、 $\equiv\text{SiH}$ 、H1 和 $\equiv\text{SiOOH}$ 。使用势能面扫描这些缺陷结构在不同 O-H 或 Si-H 键长下的构型与能量，可以得到氢相关化学键断裂后缺陷的构型和断裂所需能量^[200]。图 5.5 为限制 Si-O 键长和不限 Si-O 键长的 $\equiv\text{SiOH}$ 模型的势能面扫描结果。当 O-H 键增长时，两种模型的体系能量显著增长。O-H 键长增长到约 1.55-1.75Å 后，两种模型的能量增长变得非常平缓，此时相对于初始状态增长的能量约为 2-3eV。而当 O-H 键长大于 3.55Å 后，两种模型的能量均随 O-H 键长的增长而增大，最终达到一个稳定值。但比较 O-H 键长为 11.00Å 时的两种模型的能量，限制 Si-O 键长下 $\equiv\text{SiOH}$ 模型的分解产物相比与不限 Si-O 键长下 $\equiv\text{SiOH}$ 模型的分解产物的能量高出约 4.5eV。该现象说明在这两种模型下， $\equiv\text{SiOH}$ 产生分解产物的构型可能存在很大的差异。

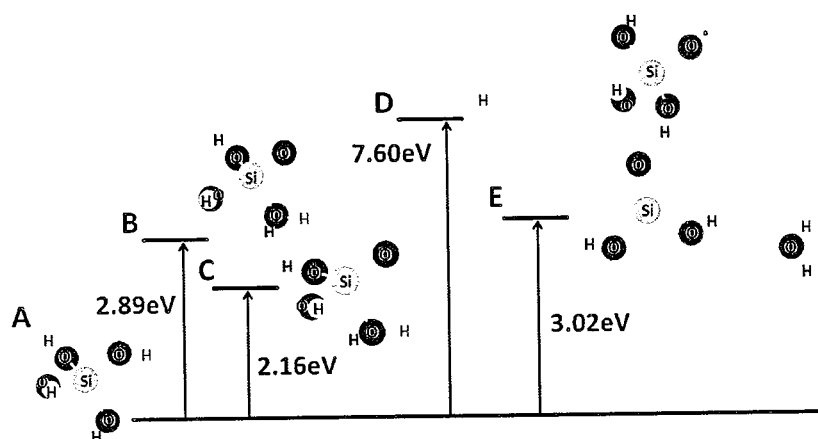


图 5.6 $\equiv\text{SiOH}$ 模型随着 O-H 键拉长，两种模型在不同个阶段的构型以及从初始 $\equiv\text{SiOH}$ 构型激发至这些构型所需的能量

Fig 5.6 Changes of SiOH's models' stages along with increasing O-H bonds. Energies for transformation are also labeled in this figure.

为了了解两种条件下 $\equiv\text{SiOH}$ 模型分解产物不同的原因，对扫描过程中各阶段的构型进行分析，结果如图 5.6 所示。其中，A→B→D 为限制 Si-O 键键长时模型构型随 O-H 键长拉长的变化，A→C→E 为不限 Si-O 键键长时模型构型随 O-H 键长拉长的变化。O-H 键拉长过程中，当两种模型从第一阶段变为第二个阶段时(Si-O 键长限制的情况：A→B，Si-O 键长不限的情况：A→C)，O-H 键上的氢原子会吸附在硅原子临近的氧原子上，形成相对稳定的结构。而继续增长 O-H 键长后，由于两种模型下 Si-O 键的键长变化差异较大，会导致生成的产物

存在较大的差异。当限制 Si-O 键长时(B→D), 仅有 O-H 键会发生断裂并生成 NBOHC, 根据断裂后结构和初始结构的能量差, $\equiv\text{SiOH}$ 断裂生成 NBOHC 所需的能量为 7.60eV。而当解除 Si-O 键的键长的限制后(C→E), 随着 O-H 键的拉长, 在 Si-O 键上发生断裂, 能够生成 =Si=O 结构和新 O-H 键, $\equiv\text{SiOH}$ 生成 =Si=O 所需的能量仅有 3.02eV, 远低于 SiO-H 键断裂所需的能量。因此, 由于键断裂位置的不同, $\equiv\text{SiOH}$ 能够解离生成不同构型的缺陷, 在 193nm(6.4eV)照射下 $\equiv\text{SiOH}$ 可能会通过单光子过程生成 =Si=O , 或通过双光子过程生成 NBOHC。

对四种缺陷的势能面扫描结果进行分析, 总结出生成产物的构型和生成这些产物所需能量, 结果如表 5.7 所示。其中, $\equiv\text{Si-H}$ 和 H1 缺陷通过 Si-H 键的断裂分别能够生成 E'缺陷($\equiv\text{Si}\cdot$)和 ODCII 缺陷($\text{=Si}\cdot$)。而 $\equiv\text{SiOH}$ 和 $\equiv\text{SiOOH}$ 缺陷中, 除去通过 O-H 断裂分别生成 NBOHC 缺陷($\equiv\text{SiO}\cdot$)和 POR 缺陷($\equiv\text{SiOO}\cdot$), 还可通过 Si-O 键断裂分别生成 =Si=O 缺陷和 =SiO_2 缺陷。比较上述缺陷解离所需的能量, 除去 $\equiv\text{SiOH}$ 分解生成 NBOHC 过程为 7.9eV, 其他反应所需能量均低于 6.4eV, 因此在 193nm 照射下可通过单光子过程发生分解。

表 5.7 $\equiv\text{SiOH}$ 、 $\equiv\text{SiH}$ 、H1 和 $\equiv\text{SiOOH}$ 缺陷的解离反应方程和解离所需能量

Table 5.7 Reaction equation and corresponding dissociation energy of $\equiv\text{SiOH}$, $\equiv\text{SiH}$, H1 and $\equiv\text{SiOOH}$ defects' dissociation.

反应方程式	解离能[eV]
$\equiv\text{SiH}\rightarrow\equiv\text{Si}\cdot+\text{H}_0$	6.23
$\text{=SiH}\cdot\rightarrow\text{=Si}\cdot+\text{H}_0$	2.05
$\equiv\text{SiOH}\rightarrow\equiv\text{SiO}\cdot+\text{H}_0$	7.60
$\text{=}(=\text{SiO})\text{SiOH}\rightarrow\text{=Si=O}+\equiv\text{SiOH}$	3.02
$\equiv\text{SiOOH}\rightarrow\equiv\text{SiOO}\cdot+\text{H}_0$	3.93
$\text{=}(=\text{SiO})\text{SiOOH}\rightarrow\text{=SiO}_2+\equiv\text{SiOH}$	1.30

另外, $\equiv\text{SiOH}$ 分解生成 NBOHC 所需的能量为 7.6eV, 与荧光实验测量的激

发能量区间 6.9-9.2eV 吻合。由于热处理后的样品中 650nm 荧光由双光子激发为主导转变为单光子激发为主导,说明 NBOHC 的激发存在两种方式: 1) 由 $\equiv\text{SiOH}$ 双光子分解生成 NBOHC 并产生 650nm 激发荧光, 2) NBOHC 内部能级直接激发产生 650nm 荧光。由于未经热处理的紫外石英样品 NBOHC 含量较低而 SiOH 含量较高, 650nm 荧光主要由过程 1) 产生, 而热处理后样品中产生了大量 NBOHC 缺陷, 650nm 荧光主要通过过程 2) 产生, 因此导致激发模式的改变。

5.6 本章小结

本章通过量子化学理论, 首先对已知缺陷的吸收能量和振子强度进行计算。与文献中实验值比较, 理论计算结果的精度为 0.2eV。然后, 使用该方法对常见缺陷结构的吸收谱进行计算。计算结果表明, NBOHC、E' 以及 ODC 类缺陷在 193nm 波长有较为明显的吸收 ($f>0.01$), POR、POL、 $=\text{Si}=\text{O}$ 和 $\equiv\text{SiOOH}$ 在 193nm 波长存在较弱的吸收峰。

然后计算各个缺陷的发射谱。将荧光光谱分离的数据与计算结果进行比较, 其中 313nm 荧光与 ODCII 的 $S_1 \rightarrow S_0$ 能级跃迁产生, 363nm 荧光由 ODCI 的 $S_1 \rightarrow S_0$ 能级跃迁产生, 650nm 荧光由 NBOHC 的 $S_1 \rightarrow S_0$ 能级跃迁产生 (通过 SiOH 缺陷分解产生 $\equiv\text{SiOH}$ 分解生成 $\equiv\text{SiOH}$ 分解生成 $\equiv\text{SiOH}$ 分解生成), 而 550nm 荧光与 $\equiv\text{SiO}^\cdot$ 的激发条件和辐射能量吻合。该计算结果对分析熔融石英中缺陷的来源有较大的参考意义。

掺氢工艺是常见的提升熔融石英光学性能的方法。本章使用过度态分析和势能面扫描两种方法, 对 H_2 与常见 193nm 吸收缺陷的反应机理进行分析, 并评估了生成产物的稳定性。在常见的 193nm 吸收缺陷中, H_2 能够与 NBOHC 和 E' 缺陷直接反应, 而其他缺陷更可能与网格中 H_2 生成的氢原子复合而退火。而对氢相关缺陷稳定性的计算结果表明, 虽然缺陷与氢复合的产物具有较低的 193nm 吸收, 在 193nm 照射下, 这些产物 (除去 $\equiv\text{SiOH}$) 能够通过单光子分解重新生成 193nm 吸收缺陷, 可能导致材料的吸收随能量密度和重复率发生变化。另外, 结合 NBOHC 的能级和 $\equiv\text{SiOH}$ 生成 NBOHC 的反应, 对热处理过程前后 NBOHC 的激发模式变化进行了解释。这些结果对紫外石英中缺陷和生成与退火研究具有一定的意义。

第6章 总结与展望

6.1 本论文主要工作

紫外石英作为 DUV 光学元件的核心材料,对 193nm 光学系统的性能有重要的影响。本论文针对紫外石英的荧光光谱、紫外/红外吸收谱、193nm 吸收等光学性质对材料中缺陷展开研究,基于实验现象和理论计算对材料中缺陷生成和退火机理进行讨论。主要工作有以下几点:

1. 在荧光光谱分析中,首先,从硬件和软件上优化紫外石英荧光测量方法,降低 193nm 光源散射和高阶衍射荧光带来的干扰。其次,使用基于时间分辨的寿命谱方法分离混叠谱线。最后,对多种紫外石英样品中共有的荧光峰进行归纳整理,并使用不同波长的激发光源,测量这些荧光峰的激发能量区间。
2. 在吸收分析中,讨论了缺陷与紫外吸收之间的关联,并结合荧光光谱法分析了荧光缺陷对 193nm 吸收的影响。此外,优化了红外吸收谱测量 SiOH 含量的方法,提升该方法的测量精度并扩展测量范围。并在该基础之上,讨论 SiOH 对材料紫外吸收的影响。多种紫外石英的测量结果表明, SiOH 缺陷对 160nm 透过率有较大的影响。另外, SiOH 在 193nm 光照下可通过双光子吸收生成 NBOHC,该过程可能导致材料 193nm 吸收率的提升。
3. 结合吸收、荧光测量方法对损伤实验和热处理过程中紫外石英内缺陷的生成机理进行研究。总结归纳与损伤相关的缺陷,并根据损伤或加热区缺陷的空间分布分析各种缺陷的生成机理。该结果对熔融石英损伤或热处理过程中缺陷生成机理研究以及相应缺陷含量的抑制有重要的参考意义。
4. 使用量子化学计算方法从理论上计算熔融石英中常见缺陷的吸收谱和发射谱。比较发射谱和激发谱已知的缺陷,能量跃迁的计算误差 $<0.2\text{eV}$ 。该结果对熔融石英中未知吸收谱和发射谱的分析有较大的参考意义。另外,对缺陷与氢的反应以及产物的稳定性进行了计算,讨论了当前常用的掺氢工艺抑制材料中 193nm 吸收缺陷的效果。

6.2 本论文创新点

- 1.首次提出寿命谱方法有效分离荧光谱信号中严重混叠的荧光峰，并基于该技术分离紫外石英的荧光光谱。该方法可被广泛应用于混叠荧光信号的分析中。
- 2.结合荧光光谱法和 193nm 吸收发现 550nm 荧光缺陷和 NBOHC 缺陷与紫外石英 193nm 吸收之间的关联。并基于红外光谱测量结果进一步发现 NBOHC 缺陷荧光由 SiOH 缺陷的双光子光解产生。该发现为紫外石英光学性质的提升提供了新思路。
- 3.结合热处理和损伤实验对来源未知的 550nm 荧光缺陷进行分析，发现 550nm 荧光缺陷与材料中的张力结构相关。基于该结果，使用量子化学计算方法对 550nm 荧光缺陷结构进行合理假设。由于 550nm 荧光缺陷可能与紫外石英 193nm 吸收可能存在较大关联，该结果对紫外石英的 193nm 光学性质提升有一定的参考价值。

6.3 对后续工作的建议

在本课题的研究过程中，通过测量紫外石英在 193nm 照射下吸收、荧光等光学性质的变化，对 193nm 照射下材料中缺陷的生成与退火机理进行一定的解释。但由于时间和测试条件的限制，还有许多问题需要进行解决。因此，对后续工作提出以下建议：

在本课题的研究过程中，通过测量紫外石英在 193nm 照射下吸收、荧光等光学性质的变化，对 193nm 照射下材料中缺陷的生成与退火机理进行一定的解释。但由于时间和测试条件的限制，还有许多问题需要进行解决。因此，对后续工作提出以下建议：

1. 荧光光谱方法是一种非常具有前景的缺陷测量方法。相比与吸收谱，该方法具有较高的灵敏度和测量精度。根据 30 次数据测量结果，荧光光谱的相对测量误差小于 2%。但由于缺乏缺陷含量已知的样品，当前实验中仅可使用荧光光谱法对材料中的缺陷含量进行定性分析，无法进行定量测量。因此在后续工作中，将考虑使用缺陷含量更高的样品，结合紫外吸收谱对荧光信号进行标定，实现缺陷的定量测量。
2. 在后续的研究中，可采用拉曼、原子力显微镜、电子自旋共振等方法对材料内缺陷的结构进行更直观的研究，准确判断紫外石英中的缺陷成分及其含量，使

研究结果更具有普遍说服力。

3. 另外，本论文测量的样品来自于 Heraeus 和 Corning 公司，但考虑到不同厂家生产的紫外石英的结构和缺陷成分可能会有一定的差异。可将样本容量进一步扩大使研究结果更有普遍说服力。