

Отжиг наведенного поглощения в кварцевых стеклах излучением ArF-лазера

П.Б.Сергеев, А.П.Сергеев

В кварцевых стеклах КС-4В, КУ-1 и Корнинг 7980 (ArF Grade) изучен отжиг излучением ArF-лазера индивидуальных полос наведенного электронным пучком поглощения (НП) в спектральном диапазоне 150–400 нм. Показано, что происходящая фототрансформация спектров НП в основном связана с существенным уменьшением амплитуд полос на $\lambda = 183.5, 213$ и 260 нм. Рассмотрена роль междоузельного кислорода, водорода и хлора при образовании и релаксации дефектов стекол.

Ключевые слова: кварцевые стекла, излучение ArF-лазера, фотообесцвечивание, наведенное поглощение, центры окраски, индивидуальные полосы поглощения.

1. Введение

Кварцевые стекла являются базовыми материалами для оптики, работающей на пропускание с излучениями УФ диапазона, в том числе лазерными. При высоких интенсивностях УФ излучения их оптические характеристики могут существенно изменяться, что стало одной из ключевых проблем в физике кварцевых стекол.

Электроразрядные эксимерные ArF-лазеры с длиной волны 193 нм сначала были лишь новым инструментом исследований процессов дефектообразования в стеклах [1–3]. Однако открывшиеся перспективы перехода фотолитографических систем в микроэлектронике на это лазерное излучение (ЛИ) интенсифицировали исследования, переводя их в практическую плоскость изучения поведения конкретных образцов стекол в типичных для таких систем режимах облучения [4–12].

Исследования показали, что ЛИ на 193 нм создает такие же дефекты в стеклах, как и другие ионизаторы [1–6]. При этом изменение оптических характеристик кварцевых стекол в основном обусловлено процессами двухфотонного поглощения ЛИ, приводящими к появлению E'-центров с полосой поглощения на 5.8 эВ (214 нм) и немостиковых атомов кислорода (НАК), поглощающих на 4.8 эВ (260 нм) [13–15]. Образование и стабилизация этой комплементарной пары собственных дефектов стекла после разрыва связи Si–O возможна, если она была «напряженной» до ионизации. Повышение радиационного выхода E'-центров в стекле при его механическом напряжении было обнаружено в [16]. Но вопрос о количественной связи между приложенным напряжением и временем жизни рождающейся пары дефектов остается открытым.

Есть и другие состояния в стекле, являющиеся возможными предшественниками E'-центров и НАК. К ним

относится кислородная вакансия, или кислородно-дефицитный центр (КДЦ) $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$, и пероксидный мостик (ПМ) $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ [12], представляющие собой простейшие агрегаты из двух E'-центров и НАК. Максимум линии поглощения КДЦ лежит на 7.6 эВ (164 нм). Предполагается [14–16], что у этого дефекта есть ещё одна разновидность – не релаксированная кислородная вакансия ($\equiv \text{Si} \cdots \text{Si} \equiv$) с линией поглощения на 6.9 эВ. Разрыв связи у КДЦ может порождать E'-центры, а у ПМ – появление НАК.

Многочисленные опыты показали, что кварцевые стекла типа 111 с содержанием ОН на уровне 1000 ppm (влажные стекла) наиболее стойки к длительному воздействию излучения ArF-лазера [4–6, 9–12]. Эти стекла имеют до 10^{20} см^{-3} концевых связей типа $\equiv \text{SiOH}$ и $\equiv \text{SiH}$, что составляет заметную часть общего количества регулярных Si–O связей ($\sim 8.8 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$). У влажных стекол концевые связи снижают количество напряженных [5]. Локализация электронных возбуждений или дырок на концевых связях приводит к отрыву атомов водорода и к появлению НАК и E'-центров [17]. Последующая релаксация этих дефектов происходит за счет захвата атомов водорода из междоузлий. Именно такие механизмы дефектообразования в стеклообразном SiO₂ под действием излучения ArF-лазера предлагаются и моделируются в [5–6, 9–12]. При этом считается, что линейное поглощение на 193 нм определяется E'-центрами.

В перечисленных моделях не учитываются процессы одноквантовой стимуляции релаксации дефектов, нарабатываемых за счет двухфотонного поглощения. Вклад этих двух процессов сложно разделить, основываясь только на результатах по облучению образцов одним лишь ЛИ. Проблема легко решается в комбинированных экспериментах, когда сначала некий ионизатор нарабатывает дефекты в стекле, а затем проверяется их фотостойкость. Так, в [18] было показано, что излучение KrF-лазера уменьшает наведенное электронным пучком поглощение (НП) в чистых кварцевых стеклах примерно вдвое. Ранее сообщалось об обесцвечивании НП в стеклах ВУФ излучением ртутной лампы [13, с.126] и ЛИ видимого диапазона [19], так что необходимость учета

П.Б.Сергеев, А.П.Сергеев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: psergeev@sci.lebedev.ru, sergandy@mail.ru

Поступила в редакцию 11 марта 2010 г., после доработки – 10 июня 2010 г.

ускоренной релаксации НП при воздействии ЛИ несомненна. Актуально детальное изучение таких процессов и для ЛИ с $\lambda = 193$ нм.

Анализ результатов [18] показывает, что излучение KrF-лазера с $\lambda = 248$ нм (5 эВ) поглощают и E' -центры, и НАК. Встряска какого из этих центров при поглощении кванта ускоряет процесс их релаксации – вопрос открытый. Прояснить его могут опыты с излучением ArF-лазера, которое НАК, в отличие от E' -центров, не поглощают. Излучение с $\lambda = 193$ нм могут поглощать и другие дефекты стекол, о которых говорилось выше. Целью настоящей работы было исследование влияния излучения ArF-лазера на созданные электронным пучком (ЭП) дефекты в кварцевых стеклах КС-4В, КУ-1 и Корнинг 7980 (ArF Grade) (далее С8). Эти широко используемые для УФ оптики стекла попарно имеют сходства и различия по основным (Cl и OH) технологическим примесям. Стекла КУ-1 и С8 имеют примерно одинаковое (~ 1000 ppm) количество OH, но сильно различаются по содержанию Cl: 200 и 20 ppm соответственно. В стеклах С8 и КС-4В примерно одинаково содержание хлора, но концентрация OH в КС-4В составляет ~ 0.1 ppm. Сравнение результатов, полученных при исследовании данных стекол, может прояснить роль технологических примесей в физических процессах, происходящих в их матрице при воздействии различных излучений.

2. Методика экспериментов

В работах [18, 20, 21] были представлены детали экспериментов по изучению долговременной стойкости образцов кварцевых стекол типа КС-4В, КУ-1 и С8 толщиной 3–4 мм под действием импульсов ЭП с энергией около 280 кэВ и длительностью 80 нс. У всех стекол с ростом флюенса электронного пучка НП выходило на насыщение. Часть этих образцов использовалась затем в экспериментах по отжигу НП излучением KrF-лазера [18], после чего они подвергались дополнительному облучению ЭП на установке ЭЛА по стандартной методике. Образцы облучались в первом режиме [20, 21] с флюенсом ЭП за импульс около 2 Дж/см², причем облучалась та же сторона образцов, что и ранее. Дополнительный флюенс ЭП при этом равнялся 1 кДж/см², а общий, с учетом предшествующего облучения, составил 5.1 кДж/см² у КС-4В, 19.7 кДж/см² у КУ-1 и 7.4 кДж/см² у С8.

Затем образцы более двух лет хранились в темноте при температуре около 0 °С. Спектры их пропускания $T(\lambda)$ в области 150–240 нм измерялись монохроматором ВМР-2, а в диапазоне 200–1000 нм – спектрофотометром Spectronics Genesis-2. Числовые таблицы данных для зависимости $T(\lambda)$ с шагом 3 нм при $\lambda > 200$ нм и 2.5 нм при $\lambda < 200$ нм использовались для построения зависимостей оптической плотности $D(\lambda) = \ln(T_0/T)$. Здесь T_0 – исходное пропускание образца на соответствующей длине волны λ . Дополнительное облучение образцов ЭП и их последующее длительное хранение, с нашей точки зрения, приводило их практически в такое же состояние, в котором они находились перед экспериментами с излучением KrF-лазера.

Облучение образцов излучением ArF-лазера проводилось на установке ЭЛА [22], которая в этих экспериментах генерировала импульсы с интервалом 3–4 мин. Длительность импульсов излучения ArF-лазера составляла 60 нс. Плотность энергии лазерного импульса на

образцах была равна ~ 0.2 Дж/см². При лазерном облучении пропускание образцов на $\lambda = 193$ нм определялось в каждом импульсе путем измерения с помощью калориметров падающей и прошедшей энергии ЛИ. Спектры $T(\lambda)$ у образцов снимались до и через несколько дней после лазерного облучения.

3. Экспериментальные результаты

На рис.1 показана зависимость пропускания T образца КУ-1 на $\lambda = 193$ нм от номера n_p импульса излучения ArF-лазера. Видно, что уже после 60 импульсов T увеличивается с 54 % до 70 % и практически не меняется при дальнейшем облучении. Аналогично вело себя пропускание и у других кварцевых образцов. Их спектры $T(\lambda)$ в этом новом квазистационарном состоянии представлены на рис.2 вместе со спектрами до облучения. Сравнение спектров демонстрирует отжиг НП в кварцевых стеклах излучением ArF-лазера при его интенсивности около 3 МВт/см².

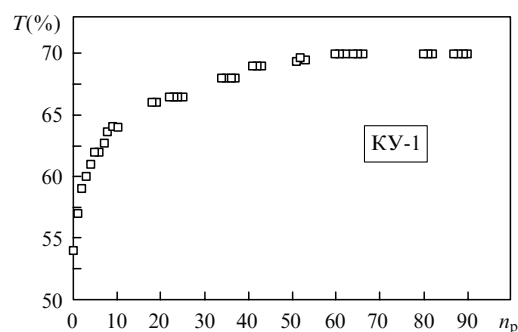


Рис.1. Зависимость пропускания образца стекла КУ-1 на 193 нм от номера импульса ArF-лазера.

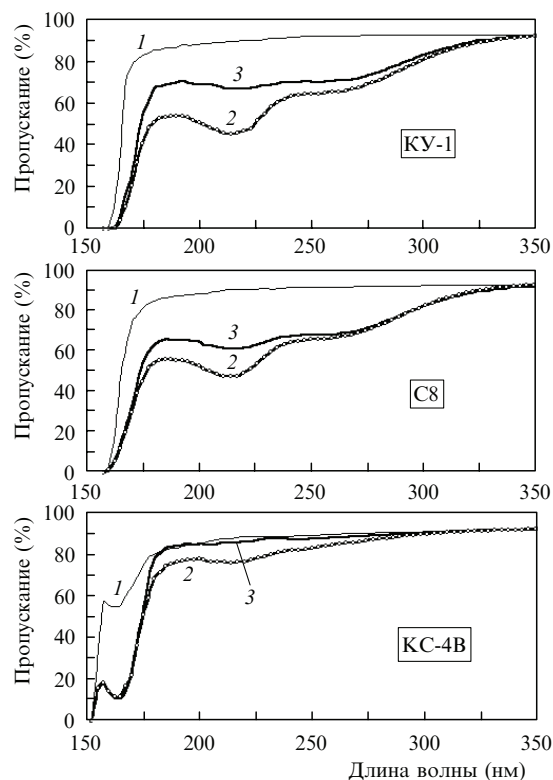


Рис.2. Спектры пропускания исследованных образцов стекол до облучения ЭП (1), а также до (2) и после (3) облучения излучением ArF-лазера.

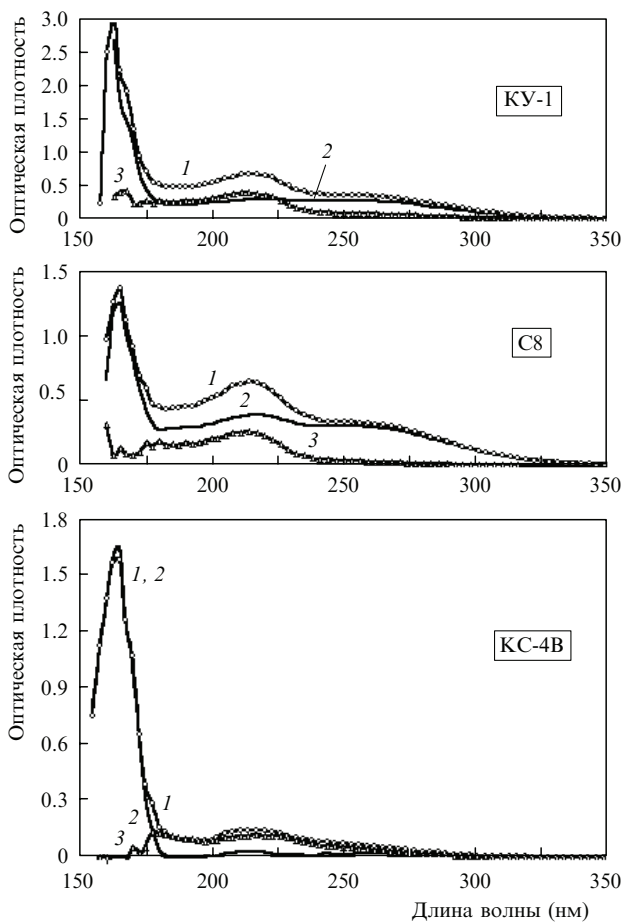


Рис.3. Спектры оптической плотности исследованных образцов стекла до (1) и после (2) облучения излучением AgF-лазера, а также их разностный спектр (3).

Анализ данного эффекта проще проводить на спектрах оптической плотности (рис.3) для тех же трех образцов стекол. Кроме спектров $D(\lambda)$ до и после облучения образцов AgF-лазером, здесь показана также их разность. Значения D на $\lambda = 193$ нм после облучения уменьшились с 0.49 до 0.22 у KY-1, с 0.46 до 0.29 у C8 и с 0.089 до -0.007 у KC-4B. Отрицательное значение D у KC-4B говорит о просветлении всей толщины образца по отношению к исходному состоянию, бывшему до начала облучения и электронным пучком и, тем более, лазером. Такое просветление кварцевых стекол под действием излучения AgF-лазера наблюдалось ранее в [7].

Для количественного анализа процессов фотообесцвечивания НП в стеклах все их спектры $D(\lambda)$ (рис.3) были разложены на индивидуальные полосы (ИП) по методике, которая использовалась нами ранее при анализе спектров НП в MgF_2 [23]. Примеры такого разложения спектров образца C8 до и после облучения AgF-лазером, а также их разностного спектра показаны на рис.4. Все использовавшиеся здесь ИП описывались гауссовым профилем по энергии, и в зависимости от λ они имели следующий вид:

$$L(\lambda_{mi}) = A_i \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{E_{mi}}{\Delta E_i} \right)^2 \left(\frac{\lambda_{mi} - \lambda}{\lambda} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

Здесь A_i – амплитудный коэффициент полосы в соответствующем спектре; E_{mi} – положение её максимума на шкале энергии; ΔE_i – полуширина полосы; λ_{mi} – положение

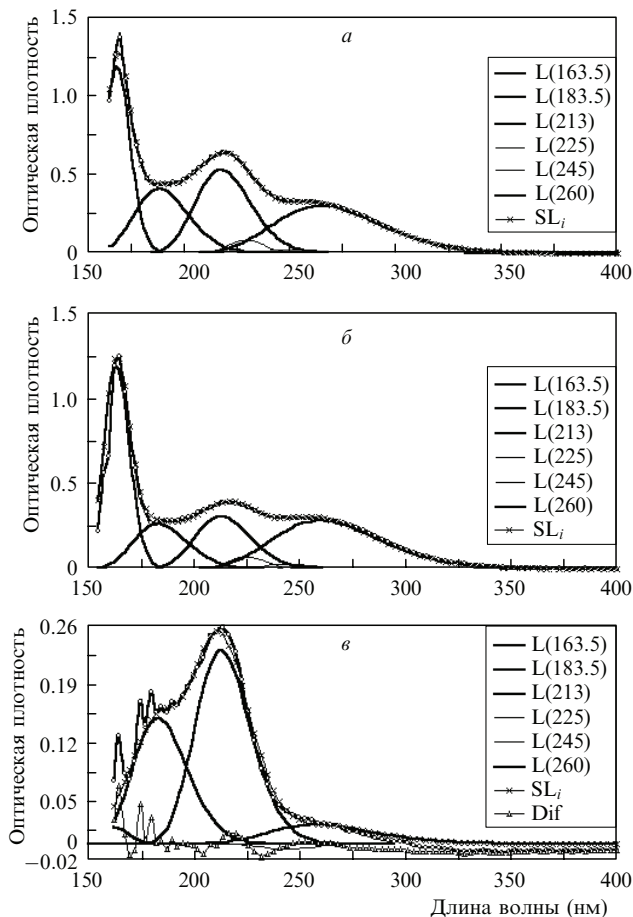


Рис.4. Разложение спектров $D(\lambda)$ образца C8 на индивидуальные полосы: спектр до лазерного облучения (линия с кружками), расчетный спектр (SL_i), индивидуальные полосы в данном спектре ($L(\lambda_{mi})$) (а); спектр и его разложение после облучения образца AgF-лазером (б); разложение разностного спектра на ИП (Dif – спектр разности между экспериментальным и расчетным спектрами) (в).

ние максимума полосы. Расчетные спектры, которые на рис.4 обозначены как SL_i , являются суммой вкладов от всех индивидуальных полос.

В табл.1 представлены характеристики ИП, использованных при разложении всех спектров $D(\lambda)$ исследованных стекол. Процедура такого разложения заключалась в минимизации разности между экспериментальными и расчетными значениями $D(\lambda)$ за счет подбора соответствующих параметров A_i , E_{mi} , а значит и λ_{mi} , и ΔE_i . В расчетах данная разность не превышала 0.01, что соответствует точности определения экспериментального значения D . Более значительные несовпадения проявлялись, как правило, в виде самостоятельных полос, которые обнаруживались на разных спектрах и у разных образцов. На рис.4,в эти полосы малой интенсивности от-

Табл.1. Характеристики индивидуальных полос поглощения кварцевых стекол.

Полоса	λ_{mi} (нм)	E_{mi} (эВ)	ΔE_i (эВ)	Поглощающий центр
1	260	4.8	0.54	НАК
2	245	5.1	0.27	КДЦ(2)?
3	225	5.54	0.25	?
4	213	5.86	0.42	Е'-центр
5	183.5	6.8	0.55	?
6	163.5	7.63	0.33	КДЦ

Табл.2. Значения коэффициентов A_i в спектрах образцов КУ-1, С8 и КС-4В через 1 час, через 1 месяц и через 2.3 года (до ArF) после облучения ЭП, а также после облучения ArF-лазером; $\Delta D(\lambda)$ – разность спектров $D(\lambda)$ до и после лазерного облучения.

Стекло	Условия облучения	A_1 (260 нм)	A_2 (245 нм)	A_3 (225 нм)	A_4 (213 нм)	A_5 (183.5 нм)	A_6 (163 нм)
КУ-1	1 час	0.56	0.01	0.09	1.16	0.85	–
	до ArF	0.33	0.03	0.08	0.57	0.47	2.7
	после ArF	0.26	0.02	0.06	0.21	0.22	2.4
	$\Delta D(\lambda)$	0.08	–0.02	–0.02	0.38	0.24	0.33
С8	1 час	0.4	0.05	0.12	0.75	0.51	–
	1 месяц	0.35	0.03	0.12	0.63	0.52	1.3
	до ArF	0.3	0.03	0.11	0.59	0.41	1.25
	после ArF	0.28	0.03	0.07	0.31	0.26	1.2
	$\Delta D(\lambda)$	0.02	–0.01	0	0.23	0.15	0.02
КС-4В	1 час	0.06	0.04	0.04	0.22	0.15	–
	до ArF	0.04	0.03	0.03	0.12	0.08	1.57
	после ArF	0.02	0	0	0.03	–0.01	1.67
	$\Delta D(\lambda)$	0.02	0.03	0.03	0.09	0.09	–0.09

четливо видны в спектре разности между экспериментальными и расчетными значениями D , обозначенными как Dif. Возможная природа этих полос будет обсуждаться ниже.

На первом этапе разложения спектров НП характеристики ИП брались из литературы [7, 13–15]. Последующие многократные перепроверки вариантов разложения с варьированием соответствующих параметров привели к тому, что приведенные в табл.1 характеристики полос стали, по сути, экспериментальными. Они получены на основе обработки по описанной выше методике около сотни спектров наведенного ЭП поглощения [20, 21], а также их модификаций после действия излучения KrF- [18] и ArF-лазеров в кварцевых стеклах КУ-1, КС-4В и С8.

Разложение спектров на ИП позволяет описывать их набором коэффициентов A_i , равных произведению сечения поглощения σ_{mi} на длине волны λ_{mi} на поверхностную плотность N_{si} соответствующих дефектов. Знание N_{si} упрощает интерпретацию происходящих в стеклах процессов. В табл.2 представлены значения коэффициентов A_i , полученные при разложении на ИП всех спектров $D(\lambda)$ с рис.3. В этой таблице значения A_i для спектров $\Delta D(\lambda)$ соответствующих образцов должны быть равны разности между их приведенными выше значениями. Имеющиеся различия связаны с точностью определения этих коэффициентов, которая в среднем не превышала 0.03.

В табл.2 в качестве дополнения приведены характеристики спектров, снятых с образцов через 1 час и через 1 месяц после последнего выстрела электронной пушки при их дополнительном облучении ЭП. Сравнение этих спектров со спектрами «до ArF» показывает величину релаксации соответствующих компонентов НП в течение 2.3 года хранения образцов.

4. Обсуждение результатов

Для анализа физических процессов отжига НП излучением ArF-лазера надо знать, каким дефектам принадлежат ИП. Природа каждой из полос в табл.1 известна с различной степенью достоверности. Так, первая полоса имеет параметры, которые хорошо совпадают с данными по НАК [13–15]. Она может маскировать более слабые полосы от междоузельных молекул O_3 [14], а также мостиковых комплексов (OCl), (O_2Cl), (H) и (Cl_2) с по-

глощением около 260 нм [24]. Их присутствие в наших спектрах иногда проявлялось, но было на грани чувствительности.

Аналогично обстоят дела с четвертой полосой, которую мы соотносим с E' -центрами [13–15]. Она может маскировать и другие компоненты, большинство из которых принадлежит трех- или двухкоординированным атомам кремния в различных зарядовых состояниях и с разным ближайшим окружением [24]. При разложении спектров максимум этой полосы изредка приходилось менять, но не более чем на 1 нм, что может отражать колебания состава поглощающих центров в этой области.

Связь шестой полосы с основным состоянием КДЦ также достаточно убедительно обоснована [13–15], но имеющийся у неё большой разброс ключевых параметров указывает на присутствие в её спектральной области и других поглотителей. Так, её максимум по различным спектрам варьировался в пределах 163.5 ± 1 нм, а ΔE_6 менялось в диапазоне 0.33 ± 0.03 эВ. Кроме того, в спектрах Dif на рис.4,6 отчетливо видны узкие (~ 0.1 эВ) полосы с максимумами на 165, 175 и 180 нм. Такая же структура наблюдалась и в образце КУ-1, но интенсивность наиболее коротковолновой линии на 167.5 нм здесь была примерно в 2 раза выше, а полосы на 175 и 180 нм имели такую же интенсивность, как и у С8. У стекла КС-4В в этих же спектрах наблюдались полосы с максимумом на 160, 170 и 177.5 нм и с почти одинаковой амплитудой. Существование таких полос предсказывалось в [24]. Они приписываются пероксирадикалам (160 нм), комплексам $=SiH_2$ (175 нм) и $=SiCl_2$ (180 нм). Интенсивности этих полос невысоки, на уровне 1%–5% от интенсивности преобладающей полосы КДЦ, тем не менее они могут оказывать влияние на её характеристики.

В области 7.5 эВ располагаются еще и хвосты поглощения от $\equiv SiOH$ [25–27], а также от междоузельных молекул O_2 [28, 29] и H_2O [29]. Их концентрации зависят от предыстории стекол, особенно в случае их радиационного и лазерного облучения [30], что может проявляться в вариациях характеристик шестой полосы поглощения. Такие вариации отмечались и в [31].

Вторая и третья полосы были выявлены нами при анализе результатов, касающихся НП в кварцевых стеклах, легко выжигаемого излучением KrF-лазера [18]. Разностные спектры нам удалось описать с помощью этих двух полос. Их интенсивности у КС-4В примерно

одинаковы, а во влажных стеклах превалирует полоса на 225 нм. Природа этих полос обсуждается давно [13], но и сейчас в этом вопросе нет полной ясности [14, 15].

По поводу полосы на 245 нм (5.1 эВ), которую называют КДЦ(2) [13–15], стоит отметить следующее. Через 2.3 года после дополнительного ЭП-облучения образцов интенсивности этой полосы у них стали одинаковыми, что видно из табл.2 (графы «до AgF»). При этом у КУ-1 интенсивность полосы выросла по сравнению с тем, что было сразу после облучения, а у С8 и КС-4В она немного уменьшилась. Такое странное поведение данной полосы у разных стекол, её небольшая интенсивность и низкая фотоустойчивость могут объясняться, с нашей точки зрения, принадлежностью поверхностным центрам.

Много странностей в поведении и слабой третьей полосы на 225 нм (5.54 эВ). Отметим, что за 2.3 года после окончания дополнительного облучения образцов ЭП её интенсивность упала значительно меньше, чем у первой, четвертой и пятой полос, что говорит о её высокой химической стойкости. И это при низкой фотоустойчивости! Мы полагаем, что такими свойствами могут обладать азотные центры, рассмотренные в [24].

Не ясна принадлежность и сильной пятой полосы с максимумом на 183.5 нм (6.8 эВ) [5, 7, 14, 15, 32, 33]. Её интенсивность близка к среднему арифметическому между интенсивностями НАК и E' -центров, что говорит о их взаимосвязи. Все эти центры имеют близкие скорости релаксации. Соотношения интенсивностей полос в соответствующих спектрах табл.2 показывают отсутствие жестких корреляций между ними. Следовательно, все эти полосы, по крайней мере их основные части, принадлежат различным дефектам, что отвергает предположение [14, 15] о едином источнике поглощения у полос на 260 и 183 нм.

Частичная привязка ИП к известным дефектам и знание их сечений поглощения в максимуме σ_{mi} позволяют определить лишь некоторые значения поверхностной плотности дефектов N_i , пользуясь соотношением $N_i = A_i/\sigma_{mi}$. Значения σ_{mi} были взяты из [14]: $\sigma_{m1} = 5.3 \times 10^{-18}$ см², $\sigma_{m4} = 2.5 \times 10^{-17}$ см², $\sigma_{m6} = 7.5 \times 10^{-17}$ см². Так табл.2 трансформировалась в табл.3; результаты, представленные в ней, мы и рассмотрим.

Первым заслуживающим внимание фактом в табл.3 является различие между N_1 и N_4 у разных стекол (см. графы «1 час» и «до AgF»). Действительно, под дей-

ствием ионизирующего излучения в кварцевых стеклах вначале происходит разрыв Si–O связей. При этом количество первичных E' -центров и НАК должно быть равным. Из-за большой длительности облучения образцов первичные пары дефектов в процессе релаксации могут связываться с подвижными атомами и молекулами из междоузлий, что изменит их равенство. Различия могут возникать и из-за наработки дефектов в результате отрыва атомов на концевых связях. Во влажных стеклах доминирующими являются комплексы $\equiv \text{SiOH}$. Отрыв у них атома H будет приводить к наработке НАК. Обратный процесс из-за диффузии атомов H восстановит этот же комплекс, но в другом месте. Так происходит значительное пространственное разделение первичных E' -центров и НАК, что ведет к повышению количества долгоживущих центров. Общего баланса между N_1 и N_4 такие реакции не нарушают, но если оторванные атомы водорода по каким-либо причинам задержатся в междоузлиях, то количество НАК будет больше.

В силу большого различия в стеклах по содержанию OH реакции с водородом и определяют различия в количестве и соотношении между E' -центрами и НАК у С8 и КС-4В, что следует из табл.3. Поскольку у С8 (как и у КУ-1) явно превалируют НАК, то дефекты типа $\equiv \text{SiH}$ во влажных стеклах если и имеются, то в небольших количествах. В противном случае при отрыве водорода от этого дефекта и последующей существенно более вероятной привязки H к НАК должны нарабатываться преимущественно E' -центры.

Хлор также образует концевые связи типа $\equiv \text{SiCl}$ и $\equiv \text{SiOCl}$. Его энергия связи в них почти одинакова [14], так что и число образующихся E' -центров и НАК при отрыве Cl должно быть примерно одинаковым (как и количество обратных реакций). При этом Cl, как и H, из-за диффузии будет связываться в ином месте, производя пространственное разделение, а значит и стабилизацию, первичных E' -центров и НАК. По-видимому, это является универсальным механизмом понижения радиационной прочности у кварцевых стекол с примесями водорода, а также у атомов щелочной и галогидной групп, замыкающих концевые связи.

В табл.2 и 3 заслуживают внимания и данные для A_6 и N_6 . Появление КДЦ в регулярных участках сетки стекла должно сопровождаться выходом атомов кислорода в междоузлие. Это может происходить за счет их выбыва-

Табл.3. Значения N_i для соответствующих спектров образцов стекол из табл.2.

Стекло	Условия облучения	N_1 (10^{16} см ⁻²)	A_2 (245 нм)	A_3 (225 нм)	N_4 (10^{16} см ⁻²)	A_5 (183.5 нм)	N_6 (10^{16} см ⁻²)
КУ-1	1 час	10.6	0.01	0.09	4.6	0.85	≥ 3.6
	до AgF	6.2	0.03	0.08	2.3	0.47	3.6
	после AgF	4.9	0.02	0.06	0.8	0.22	3.2
	$\Delta D(\lambda)$	1.5	-0.02	-0.02	1.5	0.24	0.4
С8	1 час	7.5	0.05	0.12	3	0.51	≥ 1.7
	1 месяц	6.6	0.03	0.12	2.5	0.52	1.7
	до AgF	5.7	0.03	0.11	2.4	0.41	1.67
	после AgF	5.3	0.03	0.07	1.2	0.26	1.6
	$\Delta D(\lambda)$	0.4	-0.01	0	0.9	0.15	0.03
КС-4В	1 час	1.13	0.04	0.04	0.88	0.15	≥ 2.1
	до AgF	0.75	0.03	0.03	0.48	0.08	2.1
	после AgF	0.38	0	0	0.12	-0.01	2.2
	$\Delta D(\lambda)$	0.38	0.03	0.03	0.36	0.09	-0.1

ния электронами с энергией выше 110 кэВ [13, с. 110]. Такой механизм универсален и должен производить примерно одинаковое количество КДЦ и междуузельного О во всех стеклах при близких условиях облучения. Почти в два раза большее количество N_6 у КУ-1 связано с большим флюенсом ЭП у этого образца.

Мы полагаем, что возможны и другие механизмы наработки междуузельного кислорода. На это указывают результаты [34], где он наблюдался при облучении стекол рентгеновским излучением с максимальной энергией 45 кэВ, чего явно недостаточно для реализации ударных механизмов. Но это вопросы, требующие отдельного исследования. Нам же важен сам факт появления атомов кислорода в междуузельных в процессе облучения стекол ЭП. Здесь стоит также отметить, что небольшое (на уровне $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$) количество O_2 может накапливаться в междуузельных стеклах из-за его диффузии из воздуха [28].

Появление в междуузельных кислорода и хлора при облучении стекол ЭП ведет к связыванию ими выбрасываемых в междуузельных атомов водорода с образованием молекул и радикалов: H_2O , HCl , OH . Количество «застраивших» в этих молекулах атомов водорода будет определять избыток НАК относительно E' -центров. Процесс связывания кислорода E' -центрами с образованием НАК также может изменять соотношение между этими дефектами.

В сухих стеклах типа КС-4В из атомов О и Cl должны образовываться молекулы O_2 , Cl_2 , OCl , OCl_2 , что и наблюдалось в [34]. Процессы медленной релаксации НАК и E' -центров при длительном облучения стекол ионизирующим излучением и после него в значительной степени определяются их взаимодействием с этими междуузельными молекулами. Как следует из табл.3, в КС-4В взаимодействие первичных дефектов с междуузельными кислородом и хлором в течение более двух лет меняет отношение N_1/N_4 примерно с 1.3 на 1.6. Во влажных стеклах это отношение близко к 2.5. Такое различие обусловлено связыванием междуузельного водорода на кислороде с последующей более вероятной реакцией OH или H_2O с E' -центрами.

Спустя 2.3 года после облучения образцов стекол ЭП в междуузельных могли остаться молекулы кислорода, хлора, воды, HCl и радикалы типа OH и OCl , привязанные ковалентной связью к атомам кислорода из регулярных ячеек сетки стекла [14]. Излучение ArF-лазера, как видно из рис.4, попадает в полосы поглощения на $\lambda = 183.5 \text{ нм}$ и E' -центров. Его также могут поглощать молекулы O_2 , H_2O и HCl [28, 29, 35], но сечения их поглощения на $\lambda = 193 \text{ нм}$ невелики. Поэтому при использованных малых интенсивностях излучения ArF-лазера наблюдаемое быстрое обесцвечивание НП в стеклах связано, в основном, с процессами, происходящими при поглощении квантов света их дефектами.

Это доказывают и результаты, представленные в табл.2 и 3. У влажных стекол интенсивность полосы на 183.5 нм уменьшилась примерно вдвое, а в КС-4В она «выгорела» полностью. Количество E' -центров уменьшилось в КУ-1 примерно в 3 раза, в С8 – в 2 раза, в КС-4В – в 4 раза. Количество НАК в относительных единицах уменьшилось слабее: в КУ-1 – примерно на 20 %, в С8 – на 7 %, а в КС-4В – примерно на 50 %. Но при этом надо отметить, что количественное уменьшение НАК и E' -центров (графа $\Delta D(\lambda)$ в табл.3) у КУ-1 и КС-4В примерно одинаково. На основе этого равенства можно сделать

вывод о том, что у данных стекол лазерная подсветка в полосу поглощения E' -центров приводит к схлопыванию долгоживущих, но близких пар дефектов из E' -центров и НАК. Однако в этом процессе могут принимать участие и дефекты с полосой поглощения на $\lambda = 183 \text{ нм}$, на что указывают результаты экспериментов по отжигу НП излучением KrF-лазера [18], длина волны которого не попадает в полосу поглощения на 183 нм, но ее интенсивность все равно уменьшается примерно в 2 раза [36]. Отсутствие на данный момент четкого знания природы данной полосы препятствует более детальному анализу процессов лазерного отжига НП в исследованных кварцевых стеклах.

5. Заключение

Изучен отжиг излучением ArF-лазера наведенного электронным пучком поглощения в современных высокочистых кварцевых стеклах КС-4В, Корнинг 7980 (С8) и КУ-1. Все спектры НП исследованных образцов стекол разлагались на шесть индивидуальных полос, изменение амплитуд которых под действием лазерного излучения затем и анализировалось. Показано, что излучение ArF-лазера переводит интенсивности почти всех ИП на более низкий уровень. Так, у стекла КС-4В полосы на 245, 225 и 183 нм «выжигаются» полностью, количество E' -центров уменьшается в 4 раза, а НАК – в 2 раза. У влажных стекол КУ-1 и Корнинг 7980 падение НП в полосах на 260, 245, 225 и 163 нм невелико, в пределах 10 % – 20%, а ИП на 213 и 183 нм уменьшаются примерно вдвое.

Анализ экспериментальных результатов показал, что падение НП в исследованных кварцевых стеклах при воздействии лазерного излучения как на 193, так и на 248 нм, в значительной степени обусловлено стимуляцией релаксации близких пар дефектов из E' -центров, НАК и центра с поглощением на 183 нм при фотовозбуждении любого из них. Важную роль в процессах образования и релаксации дефектов в стеклах играют и нарабатываемые при их облучении междуузельные атомы кислорода, водорода, хлора и их соединения.

Представленные в работе экспериментальные результаты и их анализ, с нашей точки зрения, будут полезны разработчикам мощных лазеров УФ и ВУФ диапазонов, а также производителям кварцевых стекол и физикам, занимающимся проблемами радиационного дефектообразования в них.

В заключение выражаем большую благодарность В.М.Рейтерову, Д.Б.Ставровскому и Г.Г.Дубровской за помощь в спектральных измерениях.

1. Arai K. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1891 (1988).
2. Tsai T.E., Griscom D.L., Friebele E.J. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 444 (1988).
3. Tsai T.E., Griscom D.L. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2517 (1991).
4. Rothschild M., Sedlacek J.H.C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1848**, 537 (1992).
5. Kuzuu N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2714**, 41 (1996).
6. Kuzuu N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2714**, 71 (1996).
7. Saito K. et al. *J. Appl. Phys.*, **86**, 3497 (1999).
8. Kuhnlenz F. et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **278**, 115 (2000).
9. Shimbo M. et al. *J. Appl. Phys.*, **88**, 6052 (2000).
10. Natura U. et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5273**, 155 (2004).
11. Muhlig Ch., Triebel W., Kufert S. *J. Non-Cryst. Sol.*, **353**, 542 (2007).
12. Muhlig Ch., Stafast H., Triebel W. *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**, 25 (2008).
13. Силинь А.Р., Трухин А.Н. *Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2* (Рига: Зинатне, 1985, с. 76).

14. Skuja L., Hosono H., Hirano M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4347**, 155 (2001).
15. Skuja L. et al. *Phys. Stat. Sol. (C)*, **2**, 15 (2005).
16. Павлычев И.К., Бобышев А.А., Бутягин П.Ю. *Химическая физика*, **6**, 188 (1987).
17. Арбузов В.И. *Основы радиационного оптического материаловедения. Учебное пособие* (СПб: СПбГУИТМО, 2008, с. 84).
18. Сергеев П.Б., Сергеев А.П., Зворыкин В.Д. *Квантовая электроника*, **37**, 711 (2007).
19. Дианов Е.М. и др. *Квантовая электроника*, **11**, 2480 (1984).
20. Сергеев П.Б. и др. *Оптич. журн.*, **71**, 93 (2004).
21. Сергеев П.Б., Сергеев А.П., Зворыкин В.Д. *Квантовая электроника*, **37**, 706 (2007).
22. Sergeev P.V. *J. Sov. Laser Research*, **14** (4), 237 (1993).
23. Сергеев А.П., Сергеев П.Б. *Квантовая электроника*, **38**, 251 (2008).
24. Дианов Е.М., Соколов В.О., Сулимов В.Б. *Труды ИОФАН*, **23**, 122 (1990).
25. Morimoto Y., Nozawa S., Hosono H. *Phys. Rev. B*, **59**, 4066 (1999).
26. Kajihara K. et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 2307 (2006).
27. Vella E., Boscaino R., Navarra G. *Phys. Rev. B*, **77**, 165203 (2008).
28. Kajihara K. et al. *J. Appl. Phys.*, **98**, 013527 (2005).
29. Kajihara K. et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 2303 (2006).
30. Kajihara K. et al. *Phys. Stat. Sol. (C)*, **2**, 314 (2005).
31. Cannas M. et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **280**, 188 (2001).
32. Kajihara K. et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Research B*, **218**, 323 (2004).
33. Ларионов Ю.В., Соколов В.О., Плотниченко В.Г. *Квантовая электроника*, **37**, 575 (2007).
34. Zhang L., Mashkov V.A., Leisure R.G. *Phys. Rev. B*, **53**, 7182-71 (1996).
35. Окабе Х. *Фотохимия малых молекул* (М.: Мир, 1981, с. 197).
36. Сергеев П.Б., Сергеев А.П. *Тезисы докл. XXIV Съезда по спектроскопии* (Москва, Троицк, 2010, т. 1, с. 222).