

## Фотоиндуцированные изменения спектров комбинационного рассеяния в световодах на основе германосиликатных стекол

С.А.Васильев, Е.М.Дианов, В.В.Колташев, В.М.Марченко, В.М.Машинский, О.И.Медведков, В.Г.Плотниченко, Ю.Н.Пырков, О.Д.Сажин, А.А.Фролов

*Исследованы изменения спектров комбинационного рассеяния в германосиликатных световодах под действием УФ излучения. Фотоиндуцированные изменения спектров однотипны для всех видов использованных облучений, нарастают при увеличении дозы облучения и концентрации  $\text{GeO}_2$  в сердцевине световода и свидетельствуют о структурной перестройке кварцевого стекла.*

**Ключевые слова:** фотоиндуцированные изменения спектров, германосиликатные световоды, структурная перестройка кварцевого стекла, комбинационное рассеяние.

Фотоиндуцированное изменение показателя преломления (ПП) германосиликатных стекол играет важную роль в создании нового класса приборов и устройств волоконной и интегральной оптики (см., напр., [1]). Исследование микроскопических механизмов этого явления представляет интерес при оптимизации технологии фоторефрактивных структур. Известно, что изменение ПП в германосиликатных световодах при их облучении происходит в результате нескольких взаимосвязанных процессов, активируемых фотовозбуждением германиевых кислородно-дефицитных центров (ГКДЦ) в синглетную [1] или триплетную [2] полосу поглощения.

Один из предлагаемых механизмов обсуждаемого явления – трансформация ГКДЦ с образованием других дефектов стекла ( $\text{GeE}'$ ,  $\text{Ge}(1)$ ,  $\text{Ge}(2)$ , DID), происходящая при его УФ облучении [3]. Так, например, в работе [4] было показано, что такое преобразование дефектных центров сетки германосиликатного стекла с соответствующим изменением спектров поглощения в УФ области может, согласно соотношению Крамерса – Кронига, приводить к изменению его ПП вплоть до  $2 \cdot 10^{-4}$ . Однако экспериментально наблюдаемое фотоиндуцированное изменение ПП достигает  $2 \cdot 10^{-3}$  [5]. Столь большое изменение ПП, скорее всего, связано с экспериментально установленным увеличением плотности стекла при воздействии на него как высокоинтенсивного УФ излучения импульсных лазеров, так и малоинтенсивного УФ излучения непрерывных лазеров [5]. Микроскопический механизм фотоиндуцированного уплотнения сердцевины световода из германосиликатного стекла в настоящее время является предметом дискуссии. Тем не менее очевидно, что макроскопическое уплотнение стекла должно быть результатом изменения его структуры, поэтому исследование этого изменения представляется важным для понимания природы высокой фоточувствительности германосиликатного стекла.

Одним из методов исследования микроструктуры стекол является комбинационное рассеяние (КР) света, позволяющее по положению и интенсивностям полос в спектрах рассеяния изучать колебательные спектры, непосредственно связанные со структурой стекла. В работе [6] были получены первые результаты, показывающие, что облучение германосиликатного световода мощным импульсным излучением эксимерного лазера на длине волны 248 нм приводит к существенному изменению в спектрах КР. Эти изменения, по мнению авторов, свидетельствуют о значительной фотоиндуцированной перестройке микроструктуры стекла, выражающейся в уменьшении числа многозвенных (6 звеньев и более) колец, состоящих из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , и в увеличении числа малозвенных колец в сетке стекла. Поскольку в [6] была использована лишь одна доза облучения ( $41 \text{ кДж/см}^2$ ) и, кроме того, молекулярное содержание  $\text{GeO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в сердцевине световодов составляло  $\sim 25$  и  $\sim 2$  % соответственно, весьма интересно исследовать влияние УФ облучения на спектры КР в световодах с чистой германосиликатной сердцевиной, содержащей  $\text{GeO}_2$  различной концентрации и при различных дозах облучения.

Целью настоящей работы было изучение индуцированных УФ излучением изменений спектров КР в германосиликатных световодах в зависимости от концентрации диоксида германия в сердцевине световода, а также от дозы и типа УФ облучения.

### Эксперимент

Спектры КР в световодах, как и в [6], записывались с помощью тройного спектрографа Т64000 (фирма «Jobin Ivon») с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$ . Возбуждение осуществлялось зеленой линией ( $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ ) аргонового лазера Stabilité 2017 (фирма «Спектра-Физикс») с помощью микроскопа «Олимпус ВН2-УМА», позволяющего собрать излучение лазера в пятно диаметром 1–100 мкм. Спектры рассеяния и сопутствующей люминесценции регистрировались охлаждаемой до температуры жидкого азота кремниевой ПЗС-матрицей ( $1024 \times 256$  элементов). Измерялась интенсивность рассеянного назад излучения, выходящего из того же торца световода, в который вводи-

Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики РАН, 117942 Москва, ул. Вавилова, 38; тел.: (095) 132-83-06, факс: (095) 135-81-39, e-mail: sav@fo.gpi.ac.ru

Табл.1. Параметры исследованных световодов.

Световод	Молекулярная концентрация GeO <sub>2</sub> в сердцевине (%)	Диаметр сердцевины (мкм)	Коэффициент поглощения на $\lambda = 240 - 250$ нм, измеренный в заготовке (см <sup>-1</sup> )
A	10	~40	150 – 500
B	18	~5	200 – 800
C	25	~8	1000
D	18	~1	200 – 800

лось возбуждающее излучение. Мощность излучения Ar<sup>+</sup>-лазера на входе исследуемых световодов составляла 30–40 мВт, а время измерения спектров изменялось от нескольких минут до получаса.

Для исследований были использованы изготовленные методом MCVD световоды с германосиликатной сердцевиной и оболочкой из чистого кварцевого стекла, не содержащие никаких дополнительных добавок. Их параметры представлены в табл.1. Длина облученных образцов световодов была увеличена по сравнению с длиной образцов из работы [6] с 6 до 20 см, что позволило улучшить отношение сигнал/шум при измерении спектров КР и повысить чувствительность метода.

Исследуемые образцы световодов подвергались УФ облучению трех типов (табл.2). Поскольку на длинах волн 244 и 248 нм поглощение в германосиликатном стекле сердцевины световодов составляло 500–1000 см<sup>-1</sup> (см. табл.1), облучение производилось через боковую поверхность световодов, предварительно очищенную от полимерного покрытия. Отметим, что вследствие относительно большого диаметра сердцевины исследованных световодов (см. табл.1) существовал градиент интенсивности УФ излучения, поэтому зарегистрированные изменения в спектрах КР являются усредненными по сечению сердцевины.

При облучении световодов непрерывным УФ излучением Ar<sup>+</sup>-лазера (генерация сразу на трех линиях с  $\lambda = 333, 351$  и  $364$  нм), попадающим в менее интенсивную (примерно на три порядка) триплетную полосу поглощения ГКДЦ с максимумом на 330 нм, излучение вводилось в сердцевину световода через торец. В связи с тем, что затухание излучения в световоде различно для всех трех длин волн, определить точную дозу и эффективную длину облученной области не представлялось возможным, тем не менее качественный анализ изменений спектров КР может быть проведен и при данном типе облучения.

Изучение зависимости фотоиндуцированных изменений от дозы УФ облучения проводилось на образце световода D длиной 4 см, который последовательно облу-

чался непрерывным излучением второй гармоники аргонового лазера ( $\lambda = 244$  нм) с интенсивностью облучения, указанной в табл.2.

## Результаты и обсуждение

Анализ спектров КР исследованных световодов до их облучения показал, что с ростом концентрации GeO<sub>2</sub> в спектрах наблюдаются изменения, аналогичные тем, что были обнаружены в [7] для объемных образцов германосиликатных стекол. В частности, с ростом концентрации германия в сердцевине увеличивается интенсивность полосы 670 см<sup>-1</sup>, которая отсутствует в спектрах чистых SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub>, и приписывается колебанию атомов кислорода, связанных с атомами Si и Ge (связь Si–O–Ge). Появляется также полоса вблизи 580 см<sup>-1</sup>, обусловленная связями Ge–O–Ge, интенсивность которой согласно [8] не изменяется в диапазоне молекулярных концентраций GeO<sub>2</sub> от 1–2% до по крайней мере 20%.

Перед тем как приступить к обсуждению фотоиндуцированных изменений спектров КР, отметим, что в германосиликатных световодах под действием УФ излучения использованных нами источников образуются дефекты с широкой и сложной полосой красной люминесценции с максимумом в области 630–650 нм, возбуждаемой излучением видимого диапазона [9]. Указанная люминесценция возбуждается и излучением с  $\lambda = 514.5$  нм, накладываясь на исследуемый спектр КР, что в значительной степени усложняет его анализ, особенно в области частот более 1000 см<sup>-1</sup>.

С увеличением концентрации двуокиси германия GeO<sub>2</sub> в сердцевине световода и дозы УФ облучения интенсивность люминесценции растет. Как и в работе [6], влияние люминесценции на спектры КР облученных световодов учитывалось путем компьютерного вычитания из экспериментального спектра полосы люминесценции, состоящей из одной или двух полос гауссовой формы, параметры которых находились методом аппроксимации для каждого спектра в отдельности. Отметим, что эта полоса присутствует и в спектрах исходных необлученных световодов, однако ее интенсивность существенно ниже, чем у облученных, и влияние на спектры КР незначительно.

Для всех световодов и при всех типах использованного УФ облучения были отмечены изменения в регистрируемых спектрах КР, качественно совпадающие с наблюдавшимися в работе [6], причем они существенным образом зависели от типа УФ облучения и состава стекла. Эти изменения таковы:

1. Значительное уменьшение общей интенсивности регистрируемых спектров рассеяния и люминесценции

Табл.2. Параметры УФ облучения.

Источник излучения	Длина волны (нм)	Доза облучения (кДж)	Интенсивность облучения (кВт/см <sup>2</sup> )	Плотность энергии облучения (Дж/см <sup>2</sup> )	Частота повторения импульсов (Гц)	Мощность облучения (Вт)	Время облучения (мин)
Вторая гармоника Ar <sup>+</sup> -лазера	244	~7.5	~17	–	–	–	–
Экцимерный KrF-лазер	248	~1	–	~0.3	10	–	–
Ar <sup>+</sup> -лазер	333–364	–	–	–	–	~0.6	15

для всех облученных световодов. Причиной этого является уменьшение эффективной длины взаимодействия возбуждающего излучения с сердцевиной световода из-за уменьшения его пропускания, связанного, согласно [10], с ростом поглощения в германосиликатном стекле в видимом диапазоне после его УФ облучения.

2. Сдвиг максимума и увеличение интенсивности полосы красной люминесценции, которая после УФ облучения световодов может значительно превышать интенсивность линии КР.

3. Непосредственные изменения спектров КР в световодах: наиболее существенное – значительный рост полосы с частотой около  $580\text{ см}^{-1}$ ; сдвиг максимума основной полосы рассеяния ( $430\text{ см}^{-1}$ ) в высокочастотную сторону и общая деформация этой полосы с уменьшением интенсивности ее низкочастотного крыла и ростом интенсивности высокочастотного, что свидетельствует об уменьшении концентрации многозвенных колец из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и о росте концентрации малозвенных колец; небольшое уменьшение интенсивности полосы  $670\text{ см}^{-1}$ ; увеличение интенсивности низкочастотного «бозонного» пика, его уширение и сдвиг максимума примерно на  $10\text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область.

К сожалению, по причине сложности строгого учета влияния на спектры КР в световодах таких факторов, как неоднородность облучения световодов, спектральная и пространственная зависимости наведенного вблизи  $514.5\text{ нм}$  поглощения в световодах, изменения профиля ПП световодов при их облучении и др., получить функциональную зависимость изменений интенсивности полос КР от концентрации германия, длины волны УФ излучения и его интенсивности (дозы) пока не представляется возможным. Тем не менее эти изменения нарастают с увеличением концентрации диоксида германия (рис.1) в сердцевине световода. По-видимому, это свидетельствует об участии ГКДЦ, концентрация которых также растет с увеличением концентрации  $\text{GeO}_2$  [11], в фотоиндуцированной перестройке структуры стекла. Отметим, что фотоиндуцированные изменения ПП в германосили-

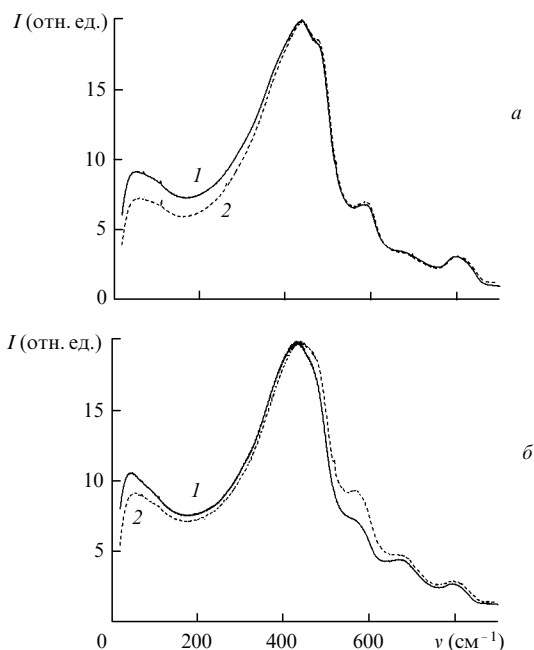


Рис.1. Спектры КР для световодов А(а) и В(б) до (1) и после (2) УФ облучения на длине волны 244 нм при дозе  $7.5\text{ кДж/см}^2$ .

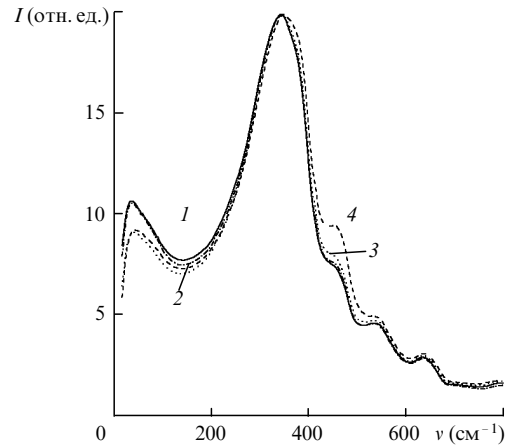


Рис.2. Спектры КР для световода С до (1) и после облучения на  $\lambda = 330$  (2), 248 (3) и 244 нм (4). Параметры источников излучения приведены в табл.2.

катных световодах также увеличиваются с ростом концентрации  $\text{GeO}_2$  в сердцевине [4]. Видно также, что роль добавок фосфора не является определяющей в фотоструктурных превращениях германосиликатного стекла под действием УФ излучения, поскольку исследованные в данной работе световоды (в отличие от [6]) не содержат добавок  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

На рис.2 представлены спектры КР для световода С при различных длинах волны УФ облучения (дозы облучения даны в табл.2). В силу того, что при облучении в световодах наводится поглощение в видимой области спектра, зависящее от длины волны УФ излучения, интенсивность спектров КР оказывалась различной даже при условии одинаковой интенсивности возбуждающего излучения ( $514.5\text{ нм}$ ), вводимого в световоды. В связи с этим для сравнительного анализа представленные на рис.2 зависимости нормированы в максимуме основной полосы вблизи  $430\text{ см}^{-1}$ . Видно, что при всех типах УФ облучения (особенно сильно это проявилось при облучении на 244 нм, где доза была наибольшей) интенсивность полосы с максимумом  $570\text{ см}^{-1}$  увеличилась, а основная полоса с максимумом на  $430\text{ см}^{-1}$  слегка сместилась в область высоких частот.

В отличие от [6], где после облучения с дозой  $41\text{ кДж/см}^2$  на длине волны 248 нм произошло относительное увеличение интенсивности «бозонного» пика, при использованных нами меньших дозах на  $\lambda = 244$  и 248 нм наблюдается ее уменьшение. Это различие, по-видимому, объясняется доминированием роста поглощения в диапазоне длин волн  $500 - 550\text{ нм}$ , наводимым УФ излучением.

На рис.3 представлена спектральная зависимость индуцированного излучением с  $\lambda = 244\text{ нм}$  поглощения при дозе облучения  $7.5\text{ кДж/см}^2$ . Видно, что вблизи длины волны  $514.5\text{ нм}$  (область «бозонного» пика) оно достигает  $0.1\text{ дБ/мм}$ , что при использованных нами световодах длиной  $\sim 20\text{ см}$  приводит к деформации регистрируемых спектров КР. Поскольку дозовая зависимость наведенного поглощения насыщается достаточно быстро – уже при дозах менее  $1\text{ кДж/см}^2$  (рис.3,б), дальнейшее увеличение дозы, как показано ниже, приводит к росту регистрируемой интенсивности «бозонного» пика.

На рис.4 представлены спектры КР для световода Д до и после его УФ облучения с различными дозами на длине волны 244 нм. Видно, что изменения в спектрах КР наблюдаются как при более низких, так и при более высо-

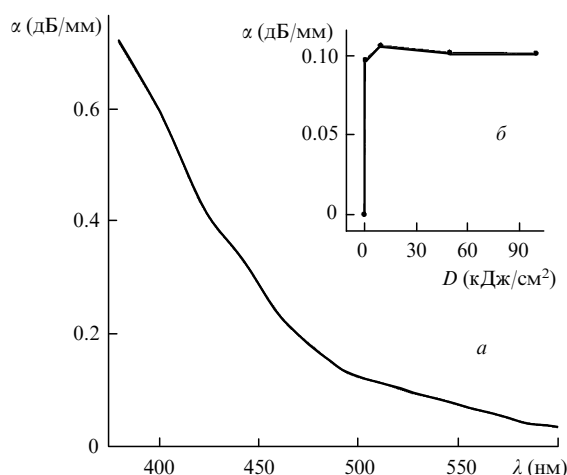


Рис.3. Спектральная зависимость поглощения в световоде D, индуцированного облучением на 244 нм при дозе 7.5 кДж/см<sup>2</sup> (а), и дозная зависимость поглощения, наведенного на длине волны 514.5 нм (б).

ких по сравнению с [6] дозах облучения вплоть до 100 кДж/см<sup>2</sup>, и рост дозы приводит к дальнейшему усилению изменений в спектре КР. Однако наблюдаемые в данной работе изменения в спектрах КР были менее ярко выраженными, чем в [6], что, вероятно, связано с большей эффективностью воздействия на ГКДЦ и структуру стекла импульсного облучения по сравнению с непрерывным.

Рост интенсивности, уширение и увеличение частоты максимума «бозонного» пика в спектрах КР может говорить об уширении распределения размеров областей в стекле с увеличенным ПП, в качестве которых могут выступать как сами кольца, так и области с повышенной по сравнению со средней по объему стекла концентрацией связей Ge—O—Ge, образующихся при УФ облучении германосиликатного стекла сердцевины световодов.

Анализ спектров КР облученных световодов показал также, что кроме отмеченных в [6] изменений наблюдаются сдвиг и уширение полосы вблизи 800 см<sup>-1</sup> и перераспределение интенсивности полос в области 800–1600 см<sup>-1</sup>. Результаты исследования изменений спектров КР германосиликатных световодов в этом диапазоне частот будут представлены в наших дальнейших публикациях.

## Заключение

Таким образом, индуцированные УФ излучением изменения в спектрах КР в световодах с чисто германосиликатной сердцевиной происходят как при импульсном, так и при непрерывном облучении световодов в полосу как синглетного, так и триплетного поглощения ГКДЦ. Фотоиндуцированные изменения спектров КР увеличиваются с ростом концентрации оксида германия в стекле и дозы облучения и не имеют насыщения вплоть до дозы 100 кДж/см<sup>2</sup>.

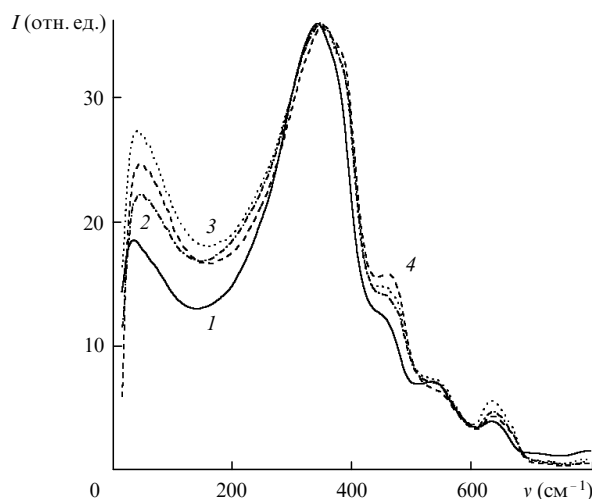


Рис.4. Спектры КР в световоде D до (1) и после его УФ облучения на длине волны 244 нм с дозами 1 (2), 10 (3) и 100 кДж/см<sup>2</sup> (4).

При всех видах использованного нами УФ облучения наблюдаемые изменения спектров КР однотипны и могут быть объяснены разрушением ГКДЦ и перестройкой сетки стекла вблизи этих центров, при которой уменьшается концентрация многозвенных колец и растет концентрация малозвенных колец из тетраэдров SiO<sub>4</sub>.

1. Kashyap R. *Opt. Fib. Techn.*, 1, 17 (1994).
2. Dianov E.M., Starodubov D.S., Vasiliev S.A., Frolov A.A., Medvedkov O.I. *Optics Letters*, 22, 221 (1997).
3. Russell P.St.J., Hand D.P., Chow Y.T., Poyntz-Wright L.J. *Proc. SPIE*, 1516, 47 (1991).
4. Dong L., Archambault J.L., Reekie L., Russell P.St.J., Payne D.N. *Appl. Optics*, 34, 3436 (1995).
5. Poumellec B., Guenot P., Riant I., Sansonetti P., Niay P., Bernage P., Bayon J.F. *Opt. Mater.*, 4, 441 (1995).
6. Dianov E.M., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V., Pyrkov Yu.N., Ky N.H., Limberger H.G., Salathe R.P. *Optics Letts*, 22, 1754 (1997).
7. Sharma S.K., Matson D.W., Philpotts J.A., Roush T.L. *J.Non-Cryst.Solids*, 68, 99 (1984).
8. Chmel A., Kharshak A. A., Kuksenko K. N. *J.Non-Cryst.Solids*, 108, 194 (1989).
9. Atkins G.R., Sceats M.G., Poole S.B. *Proc.SPIE*, 2044, 286 (1993).
10. Anoinin E.A., Mashinsky V.M., Neustruev V.B., Sidorin Y.S. *J.Non-Cryst.Solids*, 179, 243 (1994).
11. Dong L., Pinkstone J., Russell P.St.J., Payne D.N. *J.Opt. Soc.Amer.B*, 11, 2106 (1994).

S.A.Vasil'ev, E.M.Dianov, V.V.Koltashev, V.M.Marchenko, V.M.Mashinskii, O.I.Medvedkov, V.G.Plotnichenko, Yu.N.Pyrkov, O.D.Sazhin, A.A.Frolov. Photoinduced changes in the Raman spectra of optical fibres made of germanosilicate glasses.

An investigation was made of changes in the Raman spectra of germanosilicate optical fibres as a result of UV irradiation. The photoinduced changes in the spectra were of the same nature for all types of irradiation. These changes increased with increase in the radiation dose and in the GeO<sub>2</sub> concentration in the fibre core and were evidence of a structural modification of silica accompanied by an increase in its density and in the refractive index.