

Фоторефрактивный эффект и фотоиндуцированная квадратичная нелинейная восприимчивость в германосиликатных световодах, приготовленных в атмосферах азота и гелия методом MCVD

С.А.Васильев*, Н.Н.Вечканов*, Е.М.Дианов*, А.Н.Гурьянов**, В.М.Машинский*, О.И.Медведков*, О.Д.Сажин*, В.Ф.Хопин**, Ю.П.Яценко***

Методом модифицированного осаждения из газовой фазы (MCVD), видоизмененным за счет остекловывания пористого стекла в восстановительной атмосфере (гелиевой или азотсодержащей), изготовлены одномодовые волоконные световоды из германосиликатного стекла. В этих световодах обнаружены высокое фотоиндуцированное изменение показателя преломления и высокая эффективность записи квадратичной нелинейной восприимчивости по сравнению со стандартным германосиликатным световодом. Показано, что остекловывание как в азотной, так и в гелиевой атмосфере увеличивает концентрацию германиевых кислородно-дефицитных центров в стекле. Кроме того, азот, по-видимому, входит в германосиликатное стекло в концентрации, достаточной для модификации структуры стекла и дополнительного повышения его фоточувствительности. Замещение азотом кислорода или кремния в ближайшем окружении кислородной вакансии может играть главную роль в повышении фоточувствительности за счет создания дополнительных валентных связей и блокирования рекомбинационных процессов.

Ключевые слова: германосиликатное стекло, точечные дефекты, волоконные световоды, фоторефрактивный эффект, фотоиндуцированная квадратичная нелинейная восприимчивость.

Введение

Недавно в работах [1–3] было показано, что легирование германосиликатного стекла азотом в тонкопленочной технологии и в технологии поверхностного плазмохимического осаждения (SPCVD) волоконных световодов увеличивает его фоточувствительность. Предлагается интересным применить эти особенности при широко используемом изготовлении волоконных световодов методом модифицированного осаждения из газовой фазы (MCVD).

Однако в MCVD-процессе окисление хлоридов кремния и германия, осаждение оксидов в виде мелкодисперсной сажи и ее проплавление в монолитное стекло (так называемое остекловывание) происходят при существенно более высоких температурах, чем при использовании плазмохимической технологии. Это обстоятельство делает практически невозможным легирование германосиликатного стекла азотом при введении последнего на стадии окисления хлоридов.

Тем не менее можно рассчитывать на успехи при его введении на более поздней стадии технологического процесса. Например, в работе [4] добавление азота в атмос-

феру во время остекловывания заготовки методом внешнего осаждения из газовой фазы (OVD) привело к его вхождению в стекло в концентрации 0.004–0.008%. Это выразилось в появлении дополнительных полос поглощения в световодах, изготовленных из такой заготовки.

Известно, что в германосиликатном стекле существуют германиевые кислородно-дефицитные центры (ГКДЦ) с полосой поглощения на $\lambda = 242$ нм, концентрация которых сильно зависит от условий синтеза стекла. Специфика MCVD-процесса, обусловленная осаждением смеси оксидов кремния и германия внутри тугоплавкой опорной кварцевой трубки, приводит к образованию дефицита кислорода в германосиликатном стекле даже при избытке кислорода в газовой фазе. При этом большая часть дефицита кислорода связана с атомами германия. Все другие способы парофазного синтеза стекла дают существенно меньшие концентрации ГКДЦ при одинаковых концентрациях германия. Один из путей дальнейшего увеличения концентрации ГКДЦ и, возможно, их модификации в MCVD-процессе заключается в создании кислородно-дефицитной атмосферы в опорной трубке во время остекловывания осажденных слоев и схлопывания преформы за счет замены кислорода другими газами, в частности азотом [5].

Исследование фоторефрактивного эффекта и генерации фотоиндуцированной второй гармоники в германосиликатных световодах, содержащих азот, может расширить понимание роли азота в модификации фотоцентров, ответственных за эти эффекты. Известно [6, 7], что оба они напрямую связаны с наличием ГКДЦ, фоторазрушение которых может в зависимости от условий облу-

* Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики РАН, Россия, 117756 Москва, ул. Вавилова, 38

** Институт химии высокочистых веществ РАН, Россия, 603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

*** НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцина МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119899 Москва, Воробьевы горы

Табл. 1. Характеристики экспериментальных образцов (заготовок и одномодовых световодов).

Номер образца	Молекулярная концентрация GeO ₂ в сердцевине (%)	Атмосфера остекловывания и схлопывания	Коэффициент поглощения на $\lambda = 242$ нм (дБ/мм)	Коэффициент поглощения на $\lambda = 266$ нм (дБ/мм)	Длина волны отсечки λ_{cr} (нм)
723	7	O ₂	140	6	925
738	7	N ₂ O	670	35	805
746	7	He	940 (оценка)	51	750

чения приводить либо к изменению показателя преломления Δn , либо к формированию квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi^{(2)}$. При этом если для фоторефрактивного эффекта эта связь вытекает из типичных условий облучения на длинах волн УФ области спектра, практически точно попадающих в максимумы полос поглощения ГКДЦ (242, 330 нм), то для генерации фотоиндуцированной второй гармоники такая связь не столь очевидна. Облучение здесь производится, как правило, мощным лазерным излучением ИК диапазона ($\lambda = 1064$ нм) и излучением с $\lambda = 532$ нм, что предопределяет сложный многоквантовый характер воздействия на ГКДЦ.

В частности, в работе [8] показано, что основополагающую роль при возбуждении и фотоионизации ГКДЦ могут играть излучения третьей ($\lambda = 355$ нм) и особенно четвертой ($\lambda = 266$ нм) гармоник, рожденные в результате нелинейных процессов на кубической нелинейности $\chi^{(3)}$ внутри световода. Различия в интенсивностях и длинах волн именно этих УФ излучений могут определять специфику воздействия на ГКДЦ и продукты их распада для этих двух эффектов. Так, для фоторефрактивного эффекта установлена его связь с GeE' -центром, одним из продуктов распада ГКДЦ [9]. Для генерации фотоиндуцированной второй гармоники наиболее надежно установленным экспериментальным фактом является ее связь с $Ge(1)$ -центрами [10]. В перспективе это даст возможность изучить влияние азота на центры окраски ($Ge(1, 2)$ -, GeE' -центры).

В настоящей работе впервые изготовлены заготовки с германосиликатной сердцевиной (молекулярная концентрация GeO₂ 7%), остеклованные и схлопнутые в азотной или гелиевой атмосфере в MCVD-процессе, и вытянуты из них одномодовые волоконные световоды. Проведено сравнение спектров УФ поглощения и эффективности записи Δn и $\chi^{(2)}$ в этих световодах с такими же свойствами германосиликатных объемных образцов и световодов, изготовленных по стандартной MCVD-технологии.

1. Эксперимент

В SPCVD-процессе германий эффективно входит в стекло при избытке кислорода в смеси газов, в то время как вхождение азота требует кислородно-дефицитных условий. Таким образом, даже в SPCVD-процессе одновременное легирование кварцевого стекла германием и азотом затруднено. По этой причине в MCVD-процессе осаждение слоя пористого стекла сердцевины проводилось в обычной кислородной атмосфере, а его остекловывание, а также схлопывание трубчатой заготовки в стержень – в азотной или гелиевой. По данным рентгеновского микроанализа, атомная концентрация азота в MCVD-образце была менее 0.1% (предел чувствительности метода). Что касается гелия, то мы думаем, что он практически

не входит в стекло при такой обработке, а его роль заключается только в создании сильных восстановительных условий при изготовлении волоконной заготовки.

Объемные образцы для УФ спектральных измерений представляли собой поперечные срезы заготовок толщиной порядка 0.1 мм. Из вышеуказанных заготовок были вытянуты одномодовые световоды (их характеристики приведены в табл.1). Оптические потери в световодах № 738 и 746 значительно превышали потери в световоде № 723 (в частности, из-за большой концентрации ОН-групп), однако это не оказывало существенного влияния на результаты экспериментов по фотоиндуцированным явлениям, поскольку в них использовались световоды небольшой длины (менее 20 см).

В экспериментах по фотоиндуцированному изменению показателя преломления одномодовые волоконные световоды облучались непрерывным излучением второй гармоники Ag^+ -лазера ($\lambda = 244$ нм) через боковую поверхность на участке длиной около 1 см. Динамика изменения показателя преломления при этом облучении определялась из эволюции спектра пропускания интерферометра Маха – Цандера, который создавался двумя длиннопериодными решетками, записанными в этих световодах [2].

Запись квадратичной нелинейной восприимчивости осуществлялась в образцах световодов длиной 20 см. Для записи использовался Nd:YAG-лазер «Антарес» (фирма «Когерент»), работающий на длине волны $\lambda = 1064$ нм в режиме одновременной модуляции добротности и синхронизации мод. Длительность импульсов составляла 100 пс, длительность огибающей пачки импульсов – 200 нс, частота повторения – 1.2 кГц. Кроме ИК излучения в световод вводилось также затравочное излучение второй гармоники ($\lambda = 532$ нм). Максимальная эффективность получаемых решеток квадратичной нелинейной восприимчивости, оцениваемая по отношению мощности фотоиндуцированной второй гармоники к мощности ИК излучения, была $\sim 1-2\%$.

Во время записи решетки $\chi^{(2)}$ на выходе из световода с помощью монохроматора регистрировалось также УФ излучение ($\lambda = 266$ нм), соответствующее четвертой гармонике ИК излучения с $\lambda = 1064$ нм. При фотометрировании этого излучения установлена линейная зависимость амплитуды сигнала с $\lambda = 266$ нм от интенсивности второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) и квадратичная зависимость от интенсивности ИК излучения с $\lambda = 1064$ нм [8]. При записи с сильной затравкой флуктуирующий сигнал с $\lambda = 266$ нм уверенно регистрировался фотоприемником с самого начала процесса формирования решетки $\chi^{(2)}$. При слабом затравочном излучении с $\lambda = 532$ нм в наших экспериментальных условиях сигнал с $\lambda = 266$ нм можно было наблюдать только на заключительной стадии процесса при достаточном возрастании мощности фотоиндуцированной второй гармоники.

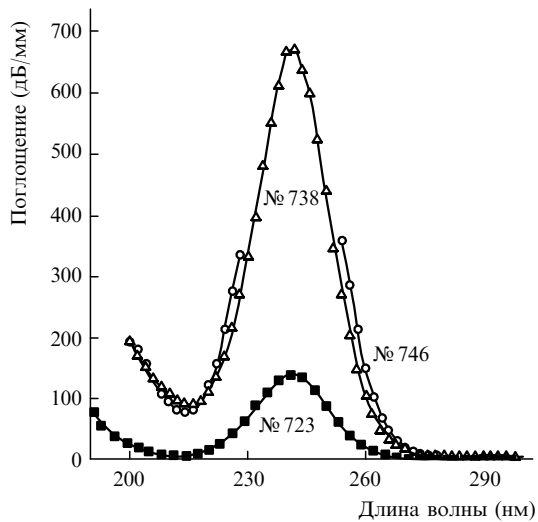


Рис. 1. Спектры УФ поглощения в объемных образцах.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Спектры УФ поглощения в заготовках

На рис. 1 показаны спектры УФ поглощения для всех образцов; хорошо видны полоса поглощения ГКДЦ на $\lambda = 242$ нм и коротковолновый край ($\lambda < 210$ нм). Отметим, что образцы № 738 и 746 имели слишком большую толщину для измерения поглощения вблизи максимума полосы с $\lambda = 242$ нм. Формы спектров в MCVD-образцах, остеклованных в азотной или гелиевой атмосфере (№ 738, 746), были аналогичны форме спектра стандартного германосиликатного стекла (№ 723).

Однако полоса поглощения ГКДЦ в этих образцах более интенсивна, чем в стандартном германосиликатном образце (см. табл. 1). Коэффициент поглощения, приведенный к молярной концентрации GeO_2 (в процентах), достигает почти 100 дБ/(мм·%) в заготовке № 738 и около 135 дБ/(мм·%) в заготовке № 746. Данные значения примерно в два раза превышают коэффициенты поглощения, приведенные в работе [5].

По-видимому, это объясняется тем, что в нашем случае восстановительная атмосфера существовала как на этапе остекловывания, так и при схлопывании заготовки. В стандартном MCVD-образце (№ 723) коэффициент поглощения составляет ~ 20 дБ/(мм·%). Таким образом, остекловывание в атмосфере азота или гелия сильно (в 5–7 раз) увеличивает концентрацию ГКДЦ.

2.2. Фотоиндуцированное изменение показателя преломления в световодах

Зависимость изменения показателя преломления от плотности энергии, падающей на световод, показана на рис. 2. Видно, что в образцах, остеклованных в азоте или гелии, фотоиндуцированное изменение показателя преломления выше, чем в стандартном образце.

Для того чтобы количественно выяснить роль ГКДЦ и других факторов в фоторефрактивности германосиликатного стекла, мы оценили долю поглощенной энергии. С этой целью было измерено радиальное распределение поглощения ГКДЦ на $\lambda = 242$ нм и вычислен средний по сечению коэффициент поглощения. Поглощенная часть экспозиционной дозы составляла от 7% для образца № 723 до 28% для образца № 746. На рис. 3 приведены за-

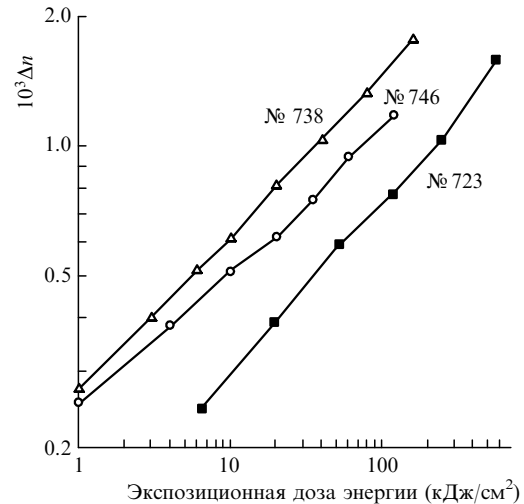


Рис. 2. Зависимости изменения показателя преломления от экспозиционной дозы энергии.

висимости изменения показателя преломления от дозы поглощенной УФ энергии для разных образцов. MCVD-образец, остеклованный в гелии (№ 746), показал примерно такую же эффективность «фоторефрактивного преобразования» УФ излучения, поглощенного ГКДЦ, как и стандартный германосиликатный образец.

Это означает, что в данном случае все увеличение фоточувствительности объясняется увеличением концентрации ГКДЦ. В то же время эффективность записи Δn в образцах с азотом осталась в 1.5–2 раза выше и после нормировки на поглощенную энергию. По-видимому, азот оказывает дополнительное специфическое влияние на фоторефрактивный эффект в германосиликатном стекле. Одна из возможных причин этого может заключаться во вхождении атома азота в сетку стекла в достаточной близости от ГКДЦ. Исходя из этого можно заключить, что азот способен влиять на фотоиндуцированную перестройку ГКДЦ двояко.

1. В рамках модели фотоионизации ГКДЦ важную роль играют электронные ловушки. В чистом германосиликатном стекле основной ловушкой является четырехкоординированный атом германия, превращающийся после захвата электрона в Ge(1)-центр. При этом на

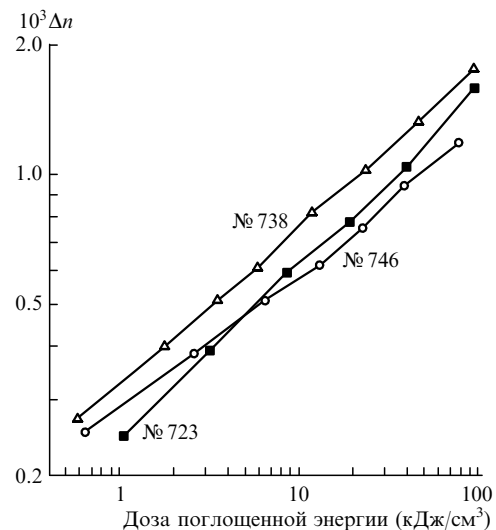


Рис. 3. Зависимости изменения показателя преломления от дозы поглощенной энергии.

месте ионизованного ГКДЦ остается GeE' -центр, связь которого с фоторефрактивным эффектом установлена достаточно хорошо [9]. Однако термо- и фотостабильность $Ge(1)$ -центров относительно невысока: они распадаются, вероятнее всего рекомбинируя с GeE' -центром и восстанавливая ГКДЦ.

В германосиликатном стекле с примесью азота более эффективной и стабильной электронной ловушкой может оказаться атом азота, внедренный как примесь замещения в кислородный ($\equiv Si-N-Si \equiv$) и в кремниевый (NO_4) узел в атомной сетке кварцевого стекла [11]. Таким образом, азот может способствовать образованию GeE' -центров в большей концентрации и более стабильных.

2. В рамках модели нейтральной кислородной вакансии основной вклад в фоторефрактивный эффект дает релаксация ГКДЦ после УФ возбуждения в так называемое вывернутое состояние [12]. Стабилизация этого состояния происходит за счет образования трехкоординированного атома кислорода в сетке стекла. Вероятность такого процесса мала и в значительной степени зависит от расположения атомов кислорода из окружения дефекта. В случае легирования стекла азотом можно предположить, что поливалентный атом азота является более подходящим стабилизатором для «вывернутого» атома кремния, чем мостиковый кислород, что и приводит к увеличению фотоиндуцированного изменения показателя преломления при одинаковых дозах поглощенного УФ излучения.

2.3. Квадратичная нелинейная восприимчивость $\chi^{(2)}$

На рис.4 во временном масштабе представлены типичные кривые роста решеток квадратичной нелинейной восприимчивости для исследуемых световодов, полученные при одинаковых условиях облучения. (Затравочное излучение убиралось на ранней стадии процесса записи.) Для характеристики амплитуды решетки использовалась величина $I_2/I_1^2 \sim (\chi^{(2)}L)^2$, где I_1, I_2 – пиковые интенсивности ИК излучения и фотоиндуцированной второй гармоники соответственно, L – эффективная длина решетки $\chi^{(2)}$. Сравнение эффективности записи решетки $\chi^{(2)}$ для кривых роста, представленных на рис.4, с эффективностью фотоиндуцированного изменения показателя преломления излучением с $\lambda = 244$ нм в исследуемых световодах (см. рис.2) обнаруживает их корреляцию.

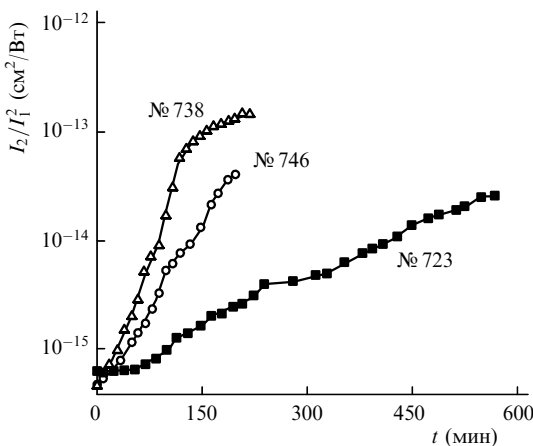


Рис.4. Рост решетки $\chi^{(2)}$ в германосиликатных световодах при пиковой мощности записывающего ИК излучения $P_1 = 21 - 22$ кВт.

Для обоих эффектов наибольшую фоточувствительность имеет германосиликатный световод с азотом (№ 738). Меньшую эффективность фотоцентров имеет световод № 746, хотя по концентрации ГКДЦ он даже превосходит световод с азотом. Наименьшей фоточувствительностью в обоих случаях обладает стандартный световод № 723. Такая корреляция может свидетельствовать о сходном характере воздействия излучения на одни и те же ГКДЦ, имеющие основные полосы поглощения в УФ области спектра.

Для фоторефрактивного эффекта характер возбуждения и фотоионизации ГКДЦ и, соответственно, поглощенная доза однозначно определяются одно- и двухквантовыми процессами поглощения излучения с $\lambda = 244$ нм в синглетную полосу 242 нм (рис.5.а). Для фотоиндуцированного эффекта при переходе от временных к аналогичным дозным зависимостям необходимо уточнить, какие именно излучения вносят основной вклад в возбуждение этих центров. Здесь мы используем модель, предложенную в работе [8], в соответствии с которой возбуждение ГКДЦ при формировании решетки $\chi^{(2)}$ происходит УФ излучением, рожденным в нелинейном процессе на $\chi^{(3)}$ внутри световода.

Снятие возбуждения с синглетного (S_1) и триплетного (T_1) уровней, приводящее к фоторазрушению ГКДЦ, осуществляется в результате интерференции двухквантового процесса для ИК излучения и одноквантового процесса для его второй гармоники (рис.5.б). Как показано в работе [8], при используемых для записи решетки $\chi^{(2)}$ длинах волн ИК излучения с $\lambda = 1064$ нм и затравочной гармоники с $\lambda = 532$ нм наибольший вклад в возбуждение ГКДЦ вносит излучение с $\lambda = 266$ нм, рожденное в нелинейном процессе на $\chi^{(3)}$ ($4\omega = \omega + \omega + 2\omega$) и попадающее в синглетную полосу поглощения ГКДЦ. При оп-

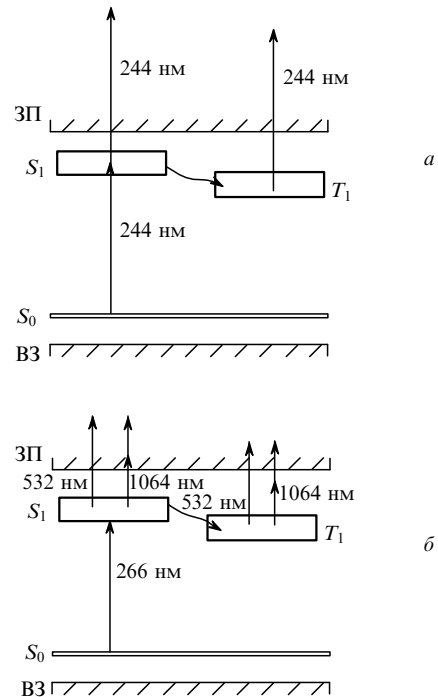


Рис.5. Схема возбуждения и фотоионизации ГКДЦ в фоторефрактивном эффекте (а) и эффекте фотоиндуцированной квадратичной нелинейной восприимчивости (б); ВЗ – валентная зона, ЗП – зона проводимости.

ределении дозных зависимостей были использованы расчетные значения интенсивности излучения с $\lambda = 266$ нм. (Точное измерение интенсивности этого излучения внутри световода в процессе роста решетки $\chi^{(2)}$ было затруднено, особенно в случае слабой затравки.)

Расчет проводился в соответствии с выражением, полученным в приближении заданного поля из системы связанных уравнений для нелинейного процесса смешения волн с частотами 4ω , ω , 2ω на $\chi^{(3)}$ ($4\omega = \omega + \omega + 2\omega$) [13] и имеющим вид

$$I_4(z) = \frac{16\omega^2 \mu_0^2 (\chi^{(3)})^2 I_1^2 I_2 \sin^2(\Delta kz/2)}{n_4 n_1^2 n_2 (\Delta kz/2)^2} z^2.$$

Здесь $I_4(z)$ – пиковая интенсивность четвертой гармоники ИК излучения ($\lambda = 266$ нм); z – пространственная координата вдоль оси световода; ω – частота ИК излучения; μ_0 – абсолютная магнитная проницаемость; n_1, n_2, n_4 – показатели преломления в сердцевине световода на частоте ИК излучения, его второй и четвертой гармоник соответственно; $\Delta k = (2\omega/c)(2n_4 - n_1 - n_2)$. При выводе этого соотношения учтено, что длина когерентности $l_c = \pi/\Delta k \sim 3$ мкм гораздо меньше длины поглощения $l_{abs} = 1/\alpha_{266}$ (для показателя поглощения α_{266} , соответствующего данным из таблицы, $l_{abs} \geq 92$ мкм).

При подсчете поглощенной дозы излучения с $\lambda = 266$ нм предполагалась гауссова форма импульсов с длительностью $\tau_4 = \tau_1 \tau_2 / (2\tau_2^2 + \tau_1^2)^{1/2}$, где τ_1, τ_2 – длительности импульсов ИК излучения и его второй гармоники. Для средней интенсивности использовалось соотношение $\bar{I}_4 = \sqrt{\pi}/2 \bar{I}_4 \tau_4 N$, где

$$\bar{I}_4 = (2\pi/\Delta k)^{-1} \int_0^{2\pi/\Delta k} I_4(z) dz$$

– пиковая интенсивность, усредненная по периоду биений $2\pi/\Delta k$; N – частота повторения импульсов. С учетом того, что $l_c \ll l_{abs}$, поглощенная доза определялась как

$$E_{abc}(t) = [1 - \exp(-\alpha_{266} 2\pi/\Delta k)] / (2\pi/\Delta k) \int_0^t \bar{I}_4(t) dt \approx \alpha_{266} \int_0^t \bar{I}_4(t) dt,$$

где t – текущее время процесса записи решетки $\chi^{(2)}$.

Зависимости I_2/I_1^2 от энергии излучения с $\lambda = 266$ нм, образующейся внутри световода и поглощенной в единице объема, пересчитанные для кривых рис.4, показаны на рис.6. В основных чертах они подобны дозным зависимостям для фоторефрактивного эффекта. В частности, так же, как и для записи Δn , из них следует, что более эффективная запись решетки $\chi^{(2)}$ в световоде № 746, приготовленном в гелиевой атмосфере, нежели в стандартном германосиликатном световоде № 723 (см. рис.2 и 6,а), связана скорее с увеличением концентрации ГКДЦ, чем с модификацией фотоцентров, увеличивающей их фоточувствительность. В то же время аналогично записи решетки Δn MCVD-световод № 738, приготовленный в атмосфере с азотом, демонстрирует при одинаковой со стандартным световодом поглощенной энергии УФ излучения повышенную фоточувствительность при записи решетки $\chi^{(2)}$, что свидетельствует о модификации его фотоцентров под влиянием азота.

Различия в дозных зависимостях отражают особенности формирования решетки $\chi^{(2)}$ в световодах. Обраща-

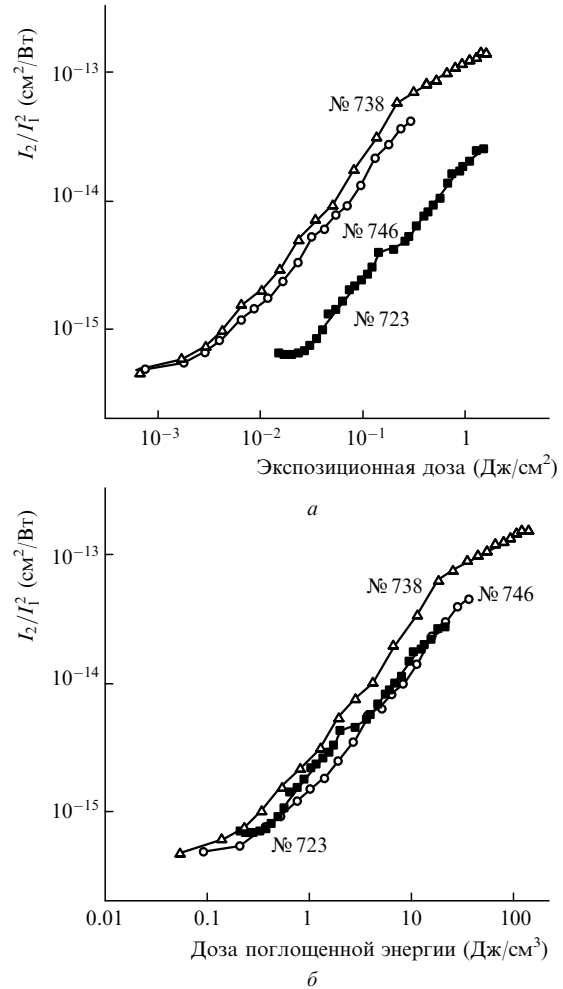


Рис.6. Зависимость роста решетки $\chi^{(2)}$, рассчитанного для кривых рис.4, от экспозиционной дозы энергии с $\lambda = 266$ нм, образующейся в световодах (а), и от дозы поглощенной энергии этого излучения (б).

ет на себя внимание разница на три порядка в дозе УФ излучения, при которой происходит насыщение амплитуд Δn и $\chi^{(2)}$. Амплитуда фотоиндуцированной решетки $\chi^{(2)}$ насыщается уже при поглощенной дозе ~ 10 Дж/см³, что соответствует 10^{19} фот./см³ излучения с $\lambda = 266$ нм.

Различие в дозах может быть связано с различной ролью, которую играют в этих эффектах Ge(1)- и GeE'-центры. При формировании решетки $\chi^{(2)}$ Ge(1)-центры являются основными претендентами на роль отрицательно заряженных ловушек в ее упорядоченной зарядовой структуре. Разрушение Ge(1)-центров излучением с $\lambda = 266$ нм, попадающим в полосу их поглощения ($\lambda = 281$ нм) [14], по-видимому, является главным фактором, ограничивающим эффективность записи решетки $\chi^{(2)}$.

Как показано в работе [14], насыщение концентрации Ge(1)-центров при облучении излучением с $\lambda = 248$ нм, близким по длине волны к использовавшемуся для наведения Δn излучению с $\lambda = 244$ нм, наступает при дозе 10^{20} фот./см³ (100 Дж/см³). Тем не менее при таких дозах дозные зависимости для Δn (см. рис.3) не содержат особенностей. Это может свидетельствовать о гораздо большей роли в фоторефрактивном эффекте других продуктов распада ГКДЦ, в частности GeE'-центров, которые обнаруживают меньшую тенденцию к насыщению при дозах свыше 10^{20} фот./см³.

При выяснении роли азота следует учесть, что процессы, происходящие на GeE' -центрах, важны и для формирования зарядовой структуры решетки $\chi^{(2)}$. В большинстве моделей решеток $\chi^{(2)}$, основывающихся на механизме разделения заряда, предполагается, что положительный заряд, образованный при развале нейтральной вакансии (ГКДЦ) и сопряженный с отрицательным зарядом германиевой ловушки $Ge(1)$, находится в ближайшем окружении GeE' -центра.

Примерно одинаковое влияние азота при больших и малых дозах облучения для этих двух эффектов может означать образование с его помощью комплексов, воздействующих в первую очередь на окружение GeE' -центров. В частности, азотные структуры, образованные по типу реакций замещения в кислородном или кремниевом узлах и находящиеся соответственно в первой или второй координационных сферах кислородной вакансии, могут быть не только дополнительными ловушками фотоэлектронов при фотоионизации ГКДЦ, но и вследствие образования дополнительных связей с продуктами распада ГКДЦ могут пассивировать положительный заряд, препятствуя его рекомбинации с фотоэлектроном.

Выводы

Методом MCVD (модифицированного осаждения из газовой фазы), видоизмененным за счет остекловывания пористого стекла в атмосфере, содержащей азот или гелий, изготовлены одномодовые волоконные световоды из германосиликатного стекла. Остекловывание в восстановительной атмосфере увеличивает концентрацию ГКДЦ в стекле. Кроме того, азот, по-видимому, входит в германосиликатное стекло в концентрации, достаточной для модификации структуры стекла и дополнительного повышения его фоточувствительности.

Установлена корреляция в эффективности записи Δn и $\chi^{(2)}$ в таких световодах и в стандартном германосиликатном MCVD-световоде. Показано, что световоды, приготовленные в атмосфере азота, обладают повышенной фоточувствительностью не только за счет увеличения концентрации ГКДЦ, как это имеет место для световодов, приготовленных в атмосфере гелия, но и вследствие модификации их фотоцентров при участии азота.

Впервые получены зависимости параметра I_2/I_1^2 , характеризующего амплитуду решетки $\chi^{(2)}$, от поглощенной дозы излучения с $\lambda = 266$ нм, рожденного в нелинейном процессе на $\chi^{(3)}$ ($4\omega = \omega + \omega + 2\omega$) внутри световода. Обнаружено, что насыщение $\chi^{(2)}$ происходит при поглощенных дозах излучения с $\lambda = 266$ нм, как минимум на три порядка меньших насыщающих Δn доз излучения с $\lambda = 244$ нм.

Для выяснения влияния азота, приводящего к повышению эффективности записи как $\chi^{(2)}$, так и Δn , следует учитывать в первую очередь модификацию ближайшего окружения GeE' -центров, обусловленную поливалентностью атома азота, поскольку именно они имеют, по-видимому, близкое отношение к обоим эффектам. Повышение фоточувствительности стекла происходит в этом случае за счет создания дополнительных валентных связей и блокирования рекомбинационных процессов.

Авторы выражают признательность С.В.Лаврищеву за измерения концентрации азота и В.Б.Неуструеву за критические замечания.

1. Poulsen C.V., Storgaard-Larsen T., Hubner J., Leistico O. *Proc. SPIE*, **2998**, 132 (1997).
2. Dianov E.M., Golant K.M., Mashinsky V.M., Medvedkov O.I., Nikolin I.V., Sazhin O.D., Vasiliev S.A. *Electron.Letts*, **33**, 1334 (1997).
3. Дианов Е.М., Яценко Ю.П. *Квантовая электроника*, **25**, 262 (1998).
4. Gilliland J.W., Powers D.R. *Electron.Letts*, **23**, 144 (1987).
5. Dong L., Pinkstone J., Russell P.St.J., Payne D.N. *J.Opt.Soc.Amer.B*, **11**, 2106 (1994).
6. Awazu K., Hosono H., Kawazoe H. *Proc.SPIE*, **2044**, 78 (1993).
7. Tsai T.E., Friebel E.J., Griscom D.L. *Proc.SPIE*, **2044**, 121 (1993).
8. Дианов Е.М., Корниенко Л.С., Яценко Ю.П. *Квантовая электроника*, **23**, 652 (1996).
9. Simmons K., LaRochelle S., Mizrahi V., Stegeman G., Griscom D., *Optics Letts*, **16**, 141 (1991).
10. Gallagher, M.D., Osterberg U.L. *J.Appl.Phys.*, **74**, 2771 (1993).
11. Сулимов В.Б. *Автореферат докт.дисс.* (М., ИОФАН, 1997).
12. Sulimov V. B., Sokolov V.O., Dianov E.M., Poumellec B. *Phys.Stat. Sol. (a)*, **158**, 155 (1996).
13. Бломберген Н. *Нелинейная оптика* (М., Мир, 1966, с.298).
14. Neustruev V.B., Dianov E.M., Kim V.M., Mashinsky V.M., Romanov M.V., Guryanov A.N., Khopin V.F., Tikhomirov V.A. *Fibres and Integrated Optics*, **8**, 143 (1989).

S.A.Vasil'ev, N.N.Vechkanov, E.M.Dianov, A.N.Gur'yanov, V.M.Mashinskii, O.I.Medvedkov, O.D.Sazhin, V.F.Khopin, Yu.P.Yatsenko. **Photorefractive effect and photoinduced quadratic nonlinear susceptibility in germanosilicate optical waveguides fabricated in nitrogen and helium atmospheres by the MCVD technique.**

Single-mode optical fibres were fabricated from germanosilicate glass by modified chemical vapour deposition (MCVD) from the gas phase, which used sintering of porous glass in a reducing (helium or nitrogen-containing) atmosphere. The optical fibres were found to have a high photoinduced change in refractive index and a high efficiency of recording quadratic nonlinear susceptibility in comparison with a standard germanosilicate fibre. Sintering, both in nitrogen and in helium atmospheres, was shown to increase the concentration of germanium oxygen-deficient centres in glass. Moreover, it is likely that oxygen enters into germanosilicate glass in concentration sufficient for the modification of glass structure and an additional increase in its photosensitivity. The substitution of oxygen or silicon in the close vicinity of an oxygen vacancy with nitrogen may be of primary importance in an increase in photosensitivity owing to the formation of additional valence bonds and the blocking of recombination processes.