

Ускоренная диффузия молекулярного водорода в германосиликатных световодах, насыщенных при высоком давлении

С.А.Васильев, А.О.Рыбалтовский, В.В.Колташев, В.О.Соколов, С.Н.Клямкин, О.И.Медведков, А.А.Рыбалтовский, А.Р.Малосиев, В.Г.Плотниченко, Е.М.Дианов

Исследованы спектры поглощения и спонтанного комбинационного рассеяния (КР) в волоконных световодах с германосиликатной сердцевиной, насыщенных молекулярным водородом при давлениях 150–170 МПа, а также изменение этих спектров при выходе водорода из световодов. Впервые зарегистрированы чисто вращательные переходы молекулярного водорода в спектрах КР волоконных световодов. Проанализированы изменения спектральных характеристик волоконных брэгговских решеток, подвергнутых водородному воздействию. Впервые обнаружено, что при таких высоких давлениях насыщения уменьшение концентрации водорода в сердцевине световода после завершения обработки водородом имеет две выраженные стадии, причем начальная стадия характеризуется более быстрым выходом водорода по сравнению с динамикой выхода при давлениях 10–15 МПа. В качестве основного механизма, объясняющего это явление, рассмотрена бародиффузия молекулярного водорода в световоде. Впервые обнаружено увеличение растворимости молекулярного водорода в германосиликатных световодах, подвергнутых УФ облучению.

Ключевые слова: волоконный световод, диффузия, бародиффузия, молекулярный водород, решетка показателя преломления.

1. Введение

Пристальное внимание, уделяемое за последние два десятилетия изучению спектральных характеристик молекулярного водорода и его взаимодействия с сеткой высокочистых кварцевых ($v\text{-SiO}_2$) и германосиликатных (ГС) $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ -стекол, связано, в основном, со следующими обстоятельствами. Во-первых, внедрение молекул H_2 в волоконные световоды из этих стекол приводит к повышению оптических потерь в телекоммуникационном диапазоне длин волн (1.0–1.7 мкм) из-за появления в нем полос поглощения, обусловленных колебаниями молекул H_2 и гидроксильных (ОН) групп [1, 2]. Во-вторых, этот интерес стимулируется исследованиями фотоиндуцированных процессов в сетке стекла, происходящих с участием молекулярного водорода; присутствие водорода в ряде случаев увеличивает фоточувствительность волоконных световодов при записи в них решеток показателя преломления (ПП) [3, 4], причем фоточувствительность зависит от концентрации водорода, растворенного в сетке стекла. Так, в работе [5] сообщалось о получении

рекордного изменения ПП ($\Delta n > 0.01$) в одномодовых ГС световодах, насыщенных водородом при давлении 200 МПа и облученных УФ излучением КгF-лазера. Считается, что значительное увеличение эффективности наведения УФ излучением решеток ПП в ГС световодах при их предварительном насыщении водородом связано с образованием ОН- и Ge–H-групп, а также GeE'-центров при фотохимических реакциях с молекулами H_2 [6, 7]. Определенный вклад в этот процесс может вносить появление в сетке стекла областей с повышенным содержанием связей Ge–Ge и нанокристаллов элементарного германия, о наблюдении которых сообщалось в [8].

При выяснении предельной растворимости водорода в сетке кварцевых стекол, а также концентрационных зависимостей термо- и фотохимических реакций с участием молекул H_2 значительный интерес представляют исследования свойств молекулярного водорода, растворенного в сетке стекла при давлениях насыщения более 100 МПа. В настоящее время известны всего несколько работ, в которых обсуждались отдельные аспекты спектрального проявления физических свойств молекул H_2 в сетке чистого кварцевого стекла и ГС стеклов, насыщенных при таких высоких давлениях [5, 9, 10].

Целью данной работы является исследование методами спектроскопии поглощения и КР спектральных особенностей молекулярного водорода, растворенного в сетке германосиликатного стекла при давлениях насыщения 150–170 МПа. Исследования в этом направлении были начаты в работах [8, 10, 11] при более низких давлениях насыщения.

Для получения информации о состоянии молекулярного водорода, его концентрации и взаимодействии с сеткой стекла по мере выхода H_2 из волоконного световода нами проводился контроль таких параметров, принадлежащих молекулам водорода, как спектральное положение

С.А.Васильев, В.В.Колташев, В.О.Соколов, О.И.Медведков, А.А.Рыбалтовский, В.Г.Плотниченко, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им.А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sav@fo.gpi.ru

А.О.Рыбалтовский. Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобельщина МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

С.Н.Клямкин. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

А.Р.Малосиев. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

ние, интенсивность и ширина линий КР, а также линии поглощения на 1.24 мкм. Изменение концентрации H_2 в сердцевине световодов контролировалось также по сдвигу пика отражения брэгговских решеток [12], предварительно записанных в исследуемых световодах.

2. Образцы для исследований и методы измерений

Основными объектами исследований служили одномодовые волоконные световоды с сердцевиной из ГС стекла с различной концентрацией германия. Использование таких образцов, имеющих большую протяженность и малые поперечные размеры, позволило нам, во-первых, провести насыщение стекла водородом до высоких концентраций (вплоть до $3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$) при температурах, не превышающих 100°C , а во-вторых, наблюдать методом спектроскопии КР чисто вращательные (S_0 -ветвь) переходы молекул H_2 , обладающие малым сечением рассеяния.

В настоящей работе исследовались одномодовые волоконные световоды с сердцевиной из ГС стекла, параметры которых приведены в табл.1. Все световоды, за исключением Corning Flexcor-1060, были изготовлены по MCVD-технологии в Институте химии высокочистых веществ РАН (Нижегород) и Научном центре волоконной оптики при ИОФ им. А.М.Прохорова РАН (Москва).

Диаметр оболочки всех световодов был равен 125 мкм. Насыщение световодов водородом проводилось в специальной камере при давлениях 150–170 МПа и температуре 100°C в течение 24 ч. По оценкам с использованием коэффициента диффузии, взятого из [1], при такой обработке концентрация водорода в сердцевине должна составлять не менее 99.95 % от значения в периферийных областях световодов.

До насыщения водородом в некоторых образцах световодов были записаны брэгговские решетки. Запись решеток в образцах световодов № 2 и 3 осуществлялась эксимерным ArF-лазером CL-5000 ($\lambda = 193 \text{ нм}$) через фазовую маску [13], а в образцах № 4 и 5 – с помощью второй гармоники Ag⁺-лазера ($\lambda = 244 \text{ нм}$) в схеме с интерферометром Ллойда [14]. Обработка световодов водородом перед записью решеток не проводилась. Длина решеток составляла 5 мм, а их резонансная длина волны находилась в области максимума излучения ($\sim 1330 \text{ нм}$) использованного нами люминесцентного диода. Для исследований были записаны решетки двух типов: типа I (в световодах с молярной концентрацией GeO_2 ниже 15 %) и типа IIa (в световодах с молярной концентрацией GeO_2 выше 15 %) [15]. Перед проведением обработки водоро-

дом полимерное покрытие на участках, где были записаны решетки, восстанавливалось.

Время между вскрытием водородной камеры и началом измерений составляло от 1.5 до 5 ч. Все спектральные измерения, если это не оговорено особо, проводились при комнатной температуре. Типичная длина тестируемых образцов волоконных световодов составляла 1 м.

Спектры КР в световодах возбуждались линией 514.5 нм аргонового лазера через микроскоп и измерялись в области частот $10\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$ с помощью спектрографа T-64000 (Jobin Yvon), снабженного CCD-камерой. Полученные спектры нормировались на интенсивность основной полосы комбинационного рассеяния для ГС стекол с максимумом около 430 см^{-1} .

Измерение параметров линии поглощения на $\lambda = 1.24 \text{ мкм}$ осуществлялось с помощью спектроанализатора одновременно с регистрацией спектральных свойств брэгговских решеток. Спектральное разрешение при измерении полосы поглощения составляло 2 нм, при регистрации спектров решеток – 0.1 нм.

3. Результаты измерений и их обсуждение

3.1. Спектры КР

На рис.1 представлены спектры КР для волоконного световода № 1 до обработки водородом при давлении 150 МПа и через 5 ч после нее (для удобства сопоставления спектры нормированы по максимуму полосы Q_1). Видно, что после насыщения световода в спектре КР появляются почти симметричная интенсивная полоса с максимумом на частоте 4141 см^{-1} и ряд линий меньшей интенсивности в области частот $300\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, накладывающихся на полосы КР, принадлежащие ГС стеклу. Согласно результатам работ [10, 11] полоса рассеяния при 4141 см^{-1} принадлежит Q_1 -ветви ($\Delta\nu = 1, \Delta J = 0$), а линии с максимумами на частотах 337, 590, 817 и 1030 см^{-1} – чисто вращательным переходам S_0 -ветви ($\Delta\nu = 0, \Delta J = 2$) молекул H_2 , находящихся в сетке стекла.

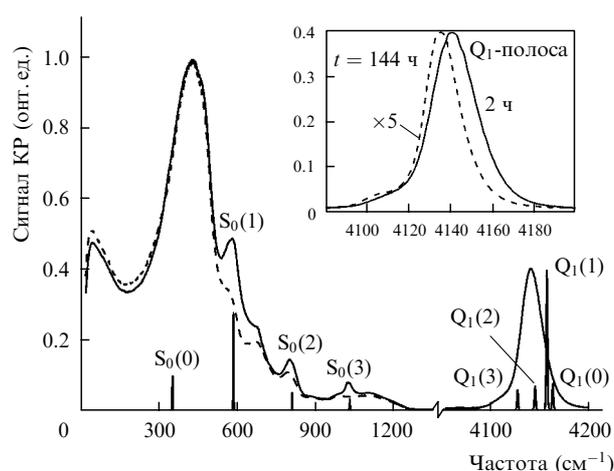


Рис.1. Спектры КР волоконного световода № 1 до (штриховая кривая) и через 5 ч после (сплошная кривая) насыщения водородом при давлении 150 МПа. Линеичатый спектр – спектр КР молекулярного водорода в газообразном состоянии при давлении 0.2 МПа. На вставке приведена Q_1 -полоса молекул H_2 , измеренная через 2 ч (сплошная кривая) и 144 ч (штриховая кривая) после завершения обработки водородом. Для удобства сопоставления интенсивность спектра, измеренного через 144 ч, увеличена в 5 раз.

Табл.1. Параметры исследованных световодов.

Номер световода	Марка световода	Диаметр сердцевины (мкм)	Молярная концентрация SeO_2 в сердцевине (%)	Давление насыщения (МПа)
1	88ch	2.7	19	150
2	Corning Flexcor-1060	4.7	4.5	150
3	Ge113	3.2	14	150
4	SM727cf	3.4	13	150
5	SM921	2.5	24	170

Табл.2. Частоты максимумов полос КР молекулярного водорода (см^{-1})

Ветвь	$S_0(0)$	$S_0(1)$	$S_0(2)$	$S_0(3)$	$Q_1(0)$	$Q_1(1)$	$Q_1(2)$	$Q_1(3)$
H_2 , растворенный в сетке стекла [8, настоящая работа]	337	590	817	1030	Единая полоса с максимумом на 4141 см^{-1}			
Газообразный H_2 [10]	354.381	587.055	814.406	1034.651	4161.134	4155.201	4143.387	4125.832

Для сравнения на рис.1 приведен спектр КР молекулярного водорода в газообразном состоянии при давлении около 0.2 МПа. Частоты максимумов линий КР и их классификация для газообразного водорода (при $P = 0.2$ МПа, $T = 300$ К) и для водорода, растворенного в сетке кварцевого стекла, приведены в табл.2.

Отметим, что обработка водородом при высоком давлении позволила нам впервые отчетливо наблюдать линии чисто вращательных переходов S_0 молекулярного водорода, физически растворенного в сетке кварцевого стекла. В отличие от хорошо заметных линий $S_0(1)$, $S_0(2)$, $S_0(3)$, вращательный переход $S_0(0)$ в спектре КР в ГС световоде (рис.1) проявляется в виде перегиба на низкочастотном крыле основной полосы КР сетки стекла. Как и в спектре КР газообразного водорода, компонента $S_0(1)$, принадлежащая орто- H_2 , является наиболее интенсивной из всех наблюдаемых чисто вращательных полос в спектрах КР волоконных световодов. Вместе с тем даже эта полоса не имеет достаточной для проведения количественных измерений интенсивности. Это обстоятельство, а также то, что чисто вращательные полосы частично перекрываются с полосами КР, возникновение которых обусловлено колебаниями сетки стекла (например, в районе 606 и 800 см^{-1}), не позволило нам детально проследить за динамикой их изменения по мере выхода водорода из световодов.

Полоса Q_1 с максимумом на частоте 4141 см^{-1} наблюдалась нами ранее [8] на частоте 4136 см^{-1} в ГС световодах, насыщенных водородом при давлениях 10 – 12 МПа. Эта полоса и ее изменение с выходом водорода из световода показаны на вставке на рис.1. Видно, что с уменьшением концентрации водорода максимум Q_1 -полосы смещается в сторону низких частот, а ее форма изменяется от почти симметричной до асимметричной с хорошо выраженной низкочастотной компонентой. Наличие асимметрии полосы КР отмечалось в работах [10, 11], где рассматривались спектры КР в водородсодержащих чистых кварцевых стеклах.

3.2. Полоса поглощения на $\lambda = 1.24$ мкм

Увеличение концентрации водорода в ГС световодах, насыщенных при давлениях 150 – 170 МПа, по сравнению с концентрацией при давлениях 10 – 20 МПа приводит к изменениям параметров полосы поглощения на длине волны вблизи 1.24 мкм, обусловленной первым оборотом колебательной Q_1 -полосы молекулярного водорода [2], которая, как правило, используется для определения концентрации водорода в волоконных световодах (рис.2). Амплитуда пика поглощения этой полосы после обработки водородом при давлениях 150 – 170 МПа зависит от свойств световода; в исследованных нами образцах она составляла 8 – 9 дБ/м.

Полагая концентрацию водорода пропорциональной амплитуде пика поглощения полосы 1.24 мкм и используя результаты работы [1], полученные для давлений насыщения ~ 0.1 МПа, мы оценили молярную концентрацию молекул H_2 в наших образцах примерно в 10% –

11% , или $\sim 3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Примечательно, что амплитуда пика поглощения полосы на $\lambda = 1.24$ мкм даже при высоких давлениях насыщения остается практически пропорциональной давлению водорода в камере. Вместе с тем наблюдается некоторая тенденция к насыщению поглощения. Отклонение от линейной зависимости при давлении 170 МПа составило 20% – 30% , что превысило погрешность наших измерений (5%). Это хорошо согласуется с результатами работ [5, 10], в которых подобные измерения проводились вплоть до давлений 150 – 200 МПа. Отклонение от линейной зависимости может объясняться тем, что при повышении давления водорода в камере усиливается взаимодействие растворенных молекул H_2 с сеткой стекла и между собой. По нашему мнению, последнее следует принимать во внимание несмотря на то, что при концентрации $\sim 3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ среднее число молекул H_2 в междоузлиях сетки все еще меньше единицы.

Необходимо отметить, что при уменьшении концентрации растворенного в стекле водорода наблюдается небольшой сдвиг максимума полосы поглощения – от 1.242 мкм (через 5 ч после завершения обработки водородом) до 1.244 мкм (через 220 ч), что хорошо видно на рис.2 (штриховая линия). Относительное смещение этой полосы ($\sim 0.1\%$) примерно соответствует относительному смещению Q_1 -полосы, измеренному в спектре КР (см. вставку на рис.1).

При высоких давлениях насыщения мы обнаружили изменение динамики выхода молекулярного водорода из световода. В соответствии с уравнением диффузии, описывающим выход водорода из световода, и в предположении отсутствия зависимости коэффициента диффузии от давления относительное изменение концентрации водорода на оси световода не должно зависеть от давления насыщения (исходной концентрации водорода). Это означает, что зависимости выхода водорода, измеренные при различных давлениях насыщения, должны быть подобны друг другу. Данное условие хорошо выполняется

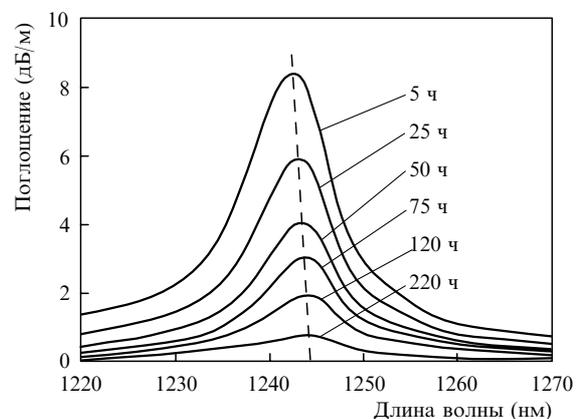


Рис.2. Спектры поглощения молекулярного водорода в области 1.24 мкм, измеренные в световоде № 4 через указанные промежутки времени после завершения обработки водородом при давлении 170 МПа.

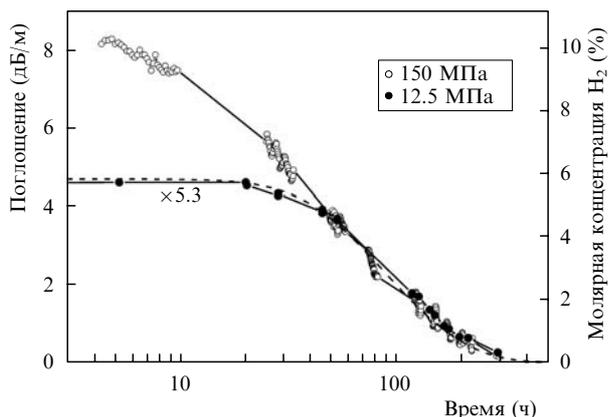


Рис.3. Амплитуда пика поглощения полосы 1.24 мкм в зависимости от времени выхода водорода из световода № 4 при давлении насыщения 150 и 12.5 МПа. Штриховая кривая – расчет выхода водорода при постоянном коэффициенте диффузии.

при низких давлениях насыщения. Оказалось, однако, что при высоких давлениях насыщения зависимости выхода H_2 уже не являются подобными.

Для иллюстрации этого факта на рис.3 показаны зависимости амплитуды пика поглощения полосы 1.24 мкм от времени после завершения обработки водородом, измеренные для световода № 4 при давлении в камере 150 и 12.5 МПа. Отметим, что зависимость, измеренная при низком давлении, умножена на 5.3 (в первые часы измерений амплитуда поглощения составляла около 0.8 дБ/м) с целью наилучшего совмещения участков обеих зависимостей для времени более 50 ч. Как видно из рис.3, кривые спада поглощения существенно различаются в начальный промежуток времени (менее 50 ч): при высоких давлениях насыщения поглощение и соответственно относительная концентрация водорода на оси световода уменьшаются значительно быстрее, чем при низких давлениях.

Кроме того, на рис.3 штриховой кривой приведена зависимость концентрации водорода на оси световода от времени, рассчитанная путем решения нестационарного уравнения диффузии с постоянным коэффициентом диффузии $D_{H_2} = 2.5 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ при температуре 25°C [1]. Видно, что такой расчет хорошо согласуется с измерениями, проведенными при низком давлении насыщения (на обеих зависимостях присутствует начальный участок с практически постоянной концентрацией водорода). Последнее обусловлено тем, что в начальный промежуток времени молекулярный водород выходит из области оболочки, и лишь спустя определенное время, зависящее от диаметра оболочки и температуры, начинается уменьшение концентрации водорода в области сердцевины световода. При комнатной температуре и диаметре оболочки световода 125 мкм заметное уменьшение концентрации водорода на оси световода происходит через 20–30 ч после завершения обработки водородом. Вместе с тем, как видно из рис.3, при высоких давлениях насыщения длительность начального участка сокращается до 3–5 ч. Это свидетельствует либо об увеличении коэффициента диффузии молекулярного водорода, либо о возникновении некоторого дополнительного механизма его массопереноса. Судя по концентрации водорода в момент времени, когда обе кривые спада поглощения начинают совпадать друг с другом, этот механизм становится существенным при давлениях насыщения выше 50–

60 МПа (500–600 атм), тогда как при меньшем давлении выход водорода описывается стандартным уравнением диффузии с постоянным коэффициентом.

3.3. Изменение спектральных свойств брэгговских решеток

Резонансная длина волны отражения брэгговской решетки ПП λ_{Br} , записанной в сердцевине световода, зависит от концентрации молекулярного водорода на оси световода [12, 16] и в то же время непосредственно не связана с его колебательными спектрами. Растворение молекулярного водорода в световоде увеличивает эффективный ПП основной моды n_{eff} и, в соответствии с условием Брэгга $\lambda_{Br} = 2n_{eff}A$ (где A – период решетки), приводит к сдвигу резонансной длины волны в длинноволновую область [12].

На рис.4 представлены спектры пропускания двух решеток, записанных на расстоянии 1 см друг от друга в световоде № 5. Первая решетка (Gr1) в соответствии с динамикой записи являлась решеткой типа I, а вторая (Gr2) была записана до состояния, когда решетка типа I уже исчезла, а решетка типа II еще не появилась [15]. На рис.4 показаны исходный спектр пропускания этой цепочки решеток, а также два спектра, измеренные через 5 и 25 ч после завершения обработки водородом (для наглядности спектры сдвинуты относительно друг друга по вертикальной оси на 0.25 дБ).

Примечательно, что присутствие растворенного молекулярного водорода заметно сказывается не только на среднем ПП решетки (сдвиг резонансной длины волны), но также приводит к обратимым изменениям амплитуды модуляции ПП. Насколько нам известно, этот эффект наблюдается впервые. Отметим, что после выхода водорода из световода происходит практически полное (в пределах погрешности измерения) восстановление спектра, который решетка имела до обработки. У обоих типов решеток обработка водородом вызывает изменение амплитуды модуляции наведенного ПП. В решетке Gr1 исходная амплитуда модуляции ПП составляла $\sim 3 \times 10^{-4}$, а после обработки она возросла на $\delta n_{mod}^{G1} \approx 1 \times 10^{-4}$. В решетке Gr2 амплитуда модуляции в первом порядке дифракции изменилась еще более значительно – от практически нулевого значения до $\delta n_{mod}^{G2} \approx 3 \times 10^{-4}$. Отметим, что расстояние между резонансными длинами волн обеих решеток после обработки водородом увеличилось на

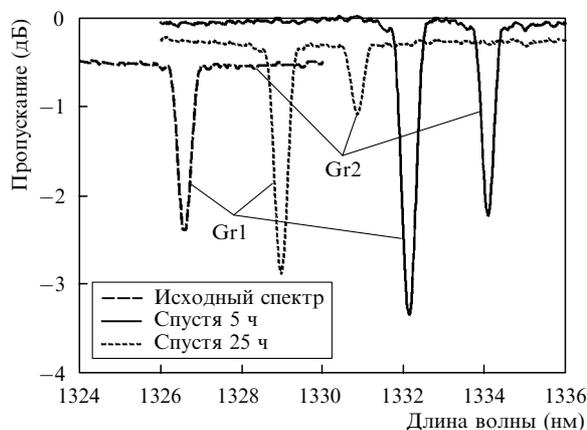


Рис.4. Спектры пропускания записанных в световоде № 5 брэгговских решеток Gr1 и Gr2, измеренные до обработки водородом, а также через 5 и 25 ч после ее завершения. Для лучшего восприятия спектры смещены по вертикали относительно друг друга на 0.25 дБ.

0.1 нм. Это соответствует тому, что в решетке Gr2 усредненное значение наведенного ПП оказалось больше, чем в решетке Gr1, на $\delta n_{\text{avr}}^{\text{Gr2}} - \delta n_{\text{avr}}^{\text{Gr1}} \approx 1 \times 10^{-4}$, что примерно равно $(\delta n_{\text{mod}}^{\text{Gr2}} - \delta n_{\text{mod}}^{\text{Gr1}})/2 \approx 1 \times 10^{-4}$.

Приведенные оценки позволили предположить, что увеличение амплитуды модуляции ПП решеток связано с большей растворимостью водорода в облученных областях световода по сравнению с необлученными. Принимая во внимание общий сдвиг решеток, соответствующий изменению ПП около 6×10^{-3} , можно констатировать, что в ГС световоде с молярной концентрацией GeO₂ 24 % (образец № 5) после облучения дозой $D = 70$ кДж/см² на $\lambda = 244$ нм (условия записи Gr2) растворимость водорода в облученных участках сердцевины увеличилась примерно на 5 % по сравнению с необлученными областями.

Можно предположить следующий механизм увеличения растворимости водорода в облученном ультрафиолетом стекле. Как известно, при облучении ГС стекла происходит перестройка его сетки, сопровождающаяся разрывом связей и образованием колец меньшей звенности [17]. Такая перестройка, по-видимому, осуществляется в результате растяжения или разрыва слабых связей на границах кластеров, образующих сетку стекла. По нашему мнению, при этом может происходить уменьшение среднего размера кластеров при одновременном возрастании их собственной плотности и увеличении размера менее плотных областей между кластерами. Последнее обстоятельство может быть главной причиной увеличения растворимости водорода в германосиликатном стекле, подвергнутом УФ облучению. Для подтверждения этой гипотезы и более полного понимания наблюдаемого явления требуются дополнительные исследования.

Отметим, что обсуждаемое увеличение растворимости водорода в облученных участках световода может проявляться и в случае обработки водородом при стандартных давлениях (10–15 МПа), при этом амплитуда модуляции наведенного ПП решеток должна изменяться примерно на 10^{-5} . Возможно, именно данное обстоятельство объясняет появление термически нестойкой компоненты наведенного ПП, проявляющейся в решетках, записанных в обработанных водородом световодах. Так, в [18] было отмечено, что уменьшение наведенного ПП решетки на 10 % произошло при комнатной температуре в течение первых двух недель после ее записи (это примерно соответствует времени выхода молекулярного водорода из световода), а затем оставалось неизменным в течение 6 месяцев.

На рис.5 представлена измеренная в световоде № 4 зависимость изменения резонансной длины волны решетки по мере выхода водорода. Хорошая линейность приведенной зависимости указывает на то, что даже при высоких концентрациях водорода изменение ПП кварцевого стекла происходит аддитивно и не имеет насыщения. Это обстоятельство свидетельствует об отсутствии сильного взаимодействия между растворенными молекулами водорода вплоть до измеренных нами молярных концентраций H₂ ($C_{\text{H}_2} \sim 10\%$). Изменение среднего ПП, наведенное обработкой водородом при такой концентрации в начальный момент времени, составляло около 4.5×10^{-3} , а сдвиг резонансной длины волны решетки – порядка 4 нм. Угол наклона зависимости $\Delta l(C_{\text{H}_2})$ составил $4.42 \times 10^{-4} (\%)^{-1}$, что примерно в 1.5 раза превышает это значение, полученное для планарных волноводов в работе [9].

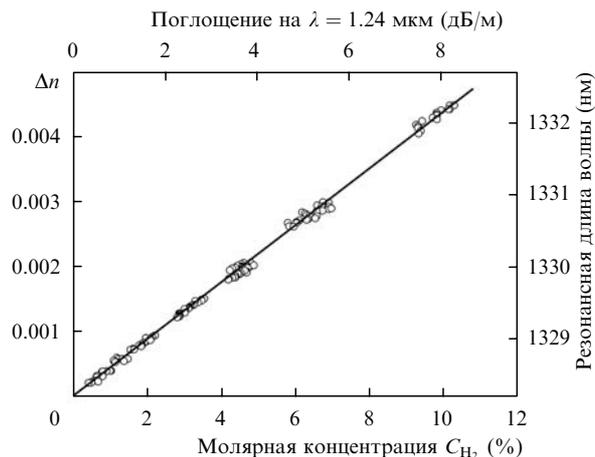


Рис.5. Зависимости наведенного водородом ПП и резонансной длины волны брэгговской решетки от молярной концентрации водорода C_{H_2} в сетке стекла световода № 4.

Аналогичный, только несколько больший (5.5 нм) сдвиг пика отражения решетки, наблюдался нами и для световода № 5 (см. рис.4). Это свидетельствует о том, что растворимость водорода зависит от состава стекла, в нашем случае – от концентрации германия в сердцевине, и увеличивается с ростом его концентрации (в световоде № 5 она почти вдвое больше). Отметим, что подобные экспериментальные зависимости были получены и при измерении динамики выхода водорода из световодов № 2 и 3, в которых брэгговские решетки записывались импульсным излучением эксимерного КгF-лазера через фазовую маску.

Несмотря на то что по указанным выше причинам нам не удалось измерить изменения, происходящие в отдельных вращательных полосах КР по мере выхода водорода, интегральная интенсивность Q_1 -полосы была измерена. Ее зависимость от концентрации водорода на оси световода приведена на рис.6. Видно, что указанная зависимость, как и зависимость $\Delta l(C_{\text{H}_2})$, является линейной.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Как было показано в предыдущих разделах, экспериментальные зависимости (амплитуда полосы поглощения на 1.24 мкм, изменение ПП стекла и интенсивность

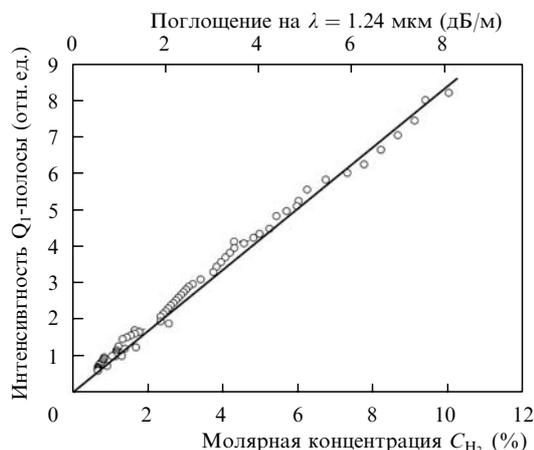


Рис.6. Зависимость интегральной интенсивности Q_1 -полосы КР от концентрации водорода в световоде.

колебательной полосы Q_1 в спектре КР), измеренные нами по мере выхода молекулярного водорода из световодов, подвергнутых обработке при высоком давлении, пропорциональны друг другу и свидетельствуют о том, что в начальный интервал времени после завершения обработки водородом скорость выхода водорода из сетки стекла значительно более высокая, чем при низких давлениях насыщения. Только при снижении концентрации водорода в сердцевине до уровня насыщения при давлении 50 МПа ее дальнейшее изменение соответствует диффузии с известным постоянным коэффициентом и может быть хорошо описано путем решения нестационарного уравнения диффузии. Однако наблюдавшийся в наших экспериментах ускоренный начальный выход водорода при высоких давлениях насыщения не может быть объяснен в рамках этого подхода. Отметим, что ускоренная стадия выхода водорода наблюдалась во всех исследованных нами ГС световодах и не зависела от концентрации германия в сердцевине.

Как было отмечено, ускоренный выход H_2 можно объяснить увеличением коэффициента диффузии при повышении концентрации водорода в сетке стекла или присутствием дополнительного механизма массопереноса, который приводит к более быстрому уменьшению концентрации водорода в области сердцевины световода в начальный отрезок времени.

Мы полагаем, что ускоренный выход H_2 в начальный отрезок времени после завершения обработки водородом объясняется вкладом так называемой бародиффузии [19, 20], обусловленной радиальными градиентами давления водорода P_{H_2} в световоде. При наличии градиента давления плотность потока диффундирующих частиц J выражается соотношением

$$J = -D_{H_2} [\text{grad } C_{H_2} + \alpha_P \text{grad}(\ln P_{H_2})], \quad (1)$$

где D_{H_2} – коэффициент диффузии молекул водорода; α_P – бародиффузионное отношение.

В случае низкой концентрации молекул водорода они при движении сталкиваются, главным образом, с атомами сетки стекла, поэтому градиенты давления водорода не сказываются на общем массопереносе (преобладает первый член в уравнении (1)). Такая ситуация реализуется, когда среднее число молекул H_2 в междоузлиях сетки стекла много меньше единицы. Именно поэтому при рассмотрении процессов диффузии водорода в световодах при низких давлениях пользуются уравнением, которое содержит только первый член. Как было показано выше, при увеличении давления насыщения до 100–200 МПа концентрация растворенного в световоде водорода уже не является строго пропорциональной этому давлению, что свидетельствует о возникновении взаимодействия молекул друг с другом из-за увеличения их концентрации в сетке стекла. Это говорит о том, что среднее число молекул H_2 в междоузлиях сетки становится сравнимым с единицей, хотя, по нашим оценкам, и не превышает ее. При такой высокой концентрации молекул водорода ($\sim 3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$) частота межмолекулярных столкновений становится сравнимой с частотой их столкновений с атомами сетки, а наличие градиента давления в каком-либо выделенном направлении приводит к возникновению потока молекул H_2 в направлении, противоположном этому градиенту. Поток, описываемый вторым членом в уравнении (1), в рассматриваемом нами

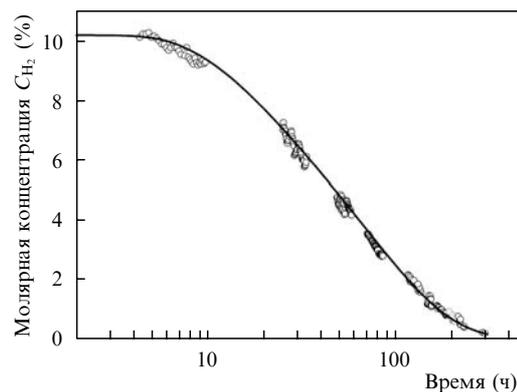


Рис. 7. Измеренный (точки) и рассчитанный с учетом явления бародиффузии (сплошная кривая) спад концентрации молекулярного водорода на оси световода.

случае становится сравнимым с обычным диффузионным потоком молекул водорода.

На рис. 7 приведена экспериментальная динамика концентрации водорода в сердцевине световода № 4, измеренная по зависимости амплитуды пика поглощения полосы с $\lambda = 1.24$ мкм. На основе этой зависимости была проведена оптимизация безразмерного коэффициента α_P в предположении, что он пропорционален степенной функции концентрации водорода, т.е. имеет вид $\alpha_P = A \bar{C}_{H_2}^B$. При вычислениях использовалась относительная концентрация водорода $\bar{C}_{H_2} = C_{H_2}(t)/C_{H_2}(0)$. Наилучшее соответствие расчетной и экспериментальной кривых выхода водорода было получено для $A = 3.5 \pm 0.5$ и $B = 4 \pm 0.5$. Соответствующая расчетная зависимость приведена на рис. 7 сплошной линией. Отметим, что использованная для вычисления α_P степенная функция концентрации позволила с хорошей точностью аппроксимировать наблюдаемые экспериментальные зависимости и что бародиффузионный коэффициент быстро растет с увеличением концентрации водорода в сетке стекла.

5. Заключение

Исследованы полосы КР и поглощения молекул H_2 в одномодовых волоконных световодах с сердцевиной из ГС стекла после их насыщения водородом при давлениях 150–170 МПа. Насыщение световодов до указанных давлений впервые позволило наблюдать чисто вращательные переходы S_0 -ветви в спектрах КР молекулярного водорода, растворенного в кварцевом стекле. Установлено, что с ростом концентрации H_2 в стекле максимумы колебательной Q_1 -полосы в спектре КР и полосы поглощения в районе $\lambda = 1.24$ мкм смещаются в коротковолновую область.

Впервые обнаружена ускоренная начальная стадия в динамике изменения спектральных параметров полос поглощения и КР молекул H_2 , а также характеристик волоконных брэгговских решеток по мере выхода водорода из световода. Указанный эффект наблюдался для всех исследованных волоконных световодов и не зависел от концентрации германия в сердцевине. Показано, что это явление может быть объяснено вкладом процесса бародиффузии молекул H_2 , который связан с радиальным градиентом давления водорода в сетке стекла при его высоких концентрациях.

Впервые, по-нашему мнению, обнаружено влияние молекулярного водорода, растворенного в сетке стекла, не

только на спектральное положение резонансной длины волны брэгговских решеток, но и на амплитуду модуляции показателя преломления. Последнее, по-видимому, объясняется более высокой растворимостью водорода в областях световода, подвергнутых УФ облучению.

Отметим, что обнаруженные при проведении исследований явления и закономерности, связанные с достижением высоких концентраций водорода, введенного в волоконные световоды, следует учитывать при анализе оптических потерь в телекоммуникационном диапазоне спектра, а также, с учетом высокой фоточувствительности световодов в случае подобной обработки, при записи в них фотоиндуцированных решеток ПП.

Авторы выражают глубокую признательность А.С. Бирюкову за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Работа была поддержана РФФИ (гранты № 01-01-16848, 04-02-17025 и 03-02-16201), а также Московским комитетом по науке и технологиям (грант 1.2.30, 2004 г.).

1. Lemaire P.J. *Opt. Eng.*, **30**, 780 (1991).
2. Stone J. J. *Lightwave Technol.*, **5**, 712 (1987).
3. Lemaire P.J., Atkins R.M., Mizrahi V., Reed W.A. *Electron. Lett.*, **29**, 1191 (1993).
4. Starodubov D.S., Dianov E.M., Vasiliev S.A., Frolov A.A., Medvedkov O.I., Rybalovskii A.O., Titova V.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2998**, 111 (1997).
5. Brennan J.F., Sloan D., Dent J., LaBrake D. *Proc. Conf. Opt. Fib. Commun.*, **3**, 59 (1999).
6. Grubsky V., Starodubov D.S., Feinberg J. *Opt. Lett.*, **24**, 729 (1999).
7. Cordier P., Dalle C., Depecker C., Bernage P., Douay M., Niay P., Bayon J.-F., Dong L. *J. Non-Cryst. Sol.*, **224**, 277 (1998).
8. Plotnichenko V.G., Rybalovskii A.O., Sokolov V.O., Koltashev V.V., Malosiev A.R., Popov V.K., Dianov E.M. *J. Non-Cryst. Sol.*, **281**, 25 (2001).
9. Faerch K., Svalgaard M. *Proc. Conf. BGPP'2003* (Monterey, USA, 2003, vol. 178, paper TuA2).
10. Hartwig C.M. *J. Appl. Phys.*, **47**, 956 (1976).
11. Schmidt B.C., Holtz F.M., Beny J.-M. *J. Non-Cryst. Sol.*, **240**, 91 (1998).
12. Malo B., Albert J., Hill K.O., Bilodeau F., Johnson D.C. *Electron. Lett.*, **30**, 442 (1994).
13. Hill K.O., Malo B., Bilodeau F., Johnson D.C., Albert J. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1035 (1993).
14. Медведков О.И., Королев И.Г., Васильев С.А. *Препринт НЦВО ИОФ РАН № 6* (М., 2004).
15. Xie W.X., Niay P., Bernage P., Douay M., Bayon J.F., Georges T., Monerie M., Poumellec B. *Opt. Commun.*, **104**, 185 (1993).
16. Fu L.B., Tan G., Xu W.J., An H.L., Cui X.M., Lin X.Z., Liu H.D. *Opt. Lett.*, **25**, 527 (2000).
17. Dianov E.M., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V., Pyrkov Yu.N., Ky N.H., Limberger H.G., Salathe R.P. *Opt. Lett.*, **22**, 1754 (1997).
18. Patrick H., Gilbert S.L., Lidgard A., Gallagher M.D. *J. Appl. Phys.*, **78**, 2940 (1995).
19. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. *Молекулярная теория газов и жидкостей* (М.: ИЛ, 1961, с. 933).
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика* (М.: Наука, 1988, с. 736).