

# Фоточувствительность световодов с большой концентрацией GeO<sub>2</sub> под действием ближнего УФ излучения (300 – 350 нм)

Е.М.Дианов, А.А.Рыбалтовский, С.Л.Семенов, А.Н.Гурьянов, В.Ф.Хопин

*Впервые исследована фоточувствительность световода с молярной концентрацией (долей) GeO<sub>2</sub> в сердцевине 97 % на длинах волн ближнего УФ диапазона. Обнаружено, что при низкоинтенсивном (150 Вт/см<sup>2</sup>) облучении на длинах волн 305.5 и 333.6 нм наведенный показатель преломления в данном световоде имеет высокое значение (~1.5 × 10<sup>-3</sup>). Показано, что с уменьшением длины волны облучения фоточувствительность возрастает.*

**Ключевые слова:** фоточувствительность, брэгговские решетки, германосиликатный световод.

## 1. Введение

Волоконные световоды с высоким и сверхвысоким содержанием GeO<sub>2</sub> в сердцевине перспективны для создания на их основе рамановских лазеров (конвертеров длины волны) [1]. Одним из основных элементов рамановского лазера являются внутриволоконные брэгговские решетки показателя преломления, формирующие лазерный резонатор, запись которых в германосиликатных световодах возможна благодаря их фоточувствительности – эффективному изменению показателя преломления (ПП) в сердцевине световода под действием УФ излучения. Обычно для записи брэгговских решеток в германосиликатных световодах используется излучение УФ диапазона (190–360 нм). Наиболее распространенным является применение излучения эксимерных ArF- и KrF-лазеров, генерирующих на длинах волн 193 и 248 нм, либо излучения второй гармоники линии 488 нм Ar<sup>+</sup>-лазера (λ = 244 нм). На указанных длинах волн германосиликатные световоды обладают высокой фоточувствительностью. Технологический интерес представляет запись брэгговских решеток в световоде через полимерное покрытие. В то же время область прозрачности стандартного полимерного покрытия на основе акрилатов в коротковолновой области спектра ограничена длиной волны ~300 нм [2]. Поэтому исследование фоточувствительности новых высоколегированных германосиликатных световодов под действием излучения на длинах волн, превышающих 300 нм, является актуальной задачей.

## 2. Эксперимент

Исследование фоточувствительности проводилось на двух германосиликатных световодах с молярной кон-

центрацией (долей) GeO<sub>2</sub> в сердцевине 97 % (световод I) и 22 % (световод II). Заготовки для вытяжки данных световодов были получены с использованием технологии модифицированного химического осаждения из газовой фазы (MCVD-технология). Вытяжка световодов осуществлялась при температуре 1905 °С. Часть образцов световодов выдерживалась в атмосфере водорода в течение 16 ч при температуре 100 °С и давлении 120 атм. Таким образом производилось предварительное насыщение световодов молекулярным водородом.

Величина наведенного ПП  $n_{\text{ind}}$  определялась путем измерения параметров записанной в сердцевине световода брэгговской решетки [3]:

$$\Delta n_{\text{ind}} = \lambda_{\text{Br}} \ln \left( \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \right) / 2\pi\eta L, \quad (1)$$

где  $\lambda_{\text{Br}}$  – длина волны, на которой наблюдается максимальное отражение решетки;  $R$  – коэффициент отражения решетки;  $L$  – длина решетки;  $\eta$  – доля энергии основной моды HE<sub>11</sub> в сердцевине световода. Для записи решеток нами использовалась схема на основе интерферометра Ллойда. Источником ближнего УФ излучения служил Ar<sup>+</sup>-лазер BeamLok 2085 фирмы Spectra Physics. В ближнем УФ диапазоне данный лазер генерирует излучение на длинах волн 300.3, 305.5, 333.6, 351 и 363.8 нм. Поглощение стандартного полимерного покрытия на длине волны 300 нм и менее составляет сотни обратных сантиметров [2], а фоточувствительность германосиликатных световодов на длине волны 364 нм уже на два порядка меньше, чем на λ = 333.6 и 305.5 нм [4]. Поэтому в настоящей работе фоточувствительность световодов исследовалась только на трех длинах волн – 305.5, 333.6 и 351 нм.

Запись брэгговских решеток проводилась на участках световода, предварительно очищенных от полимерного покрытия. Излучение лазера фокусировалось в область сердцевины световода при помощи цилиндрической линзы так, что интенсивность излучения в сердцевине световода была равна ~150 Вт/см<sup>2</sup>. Длина записываемых в световодах брэгговских решеток составляла 2 мм. Период решеток выбирался равным ~0.5 мкм, что соответ-

Е.М.Дианов, А.А.Рыбалтовский, С.Л.Семенов. Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: dianov@fo.gpi.ru, andy@fo.gpi.ru, sls@fo.gpi.ru  
А.Н.Гурьянов, В.Ф.Хопин. Институт химии высокочистых веществ РАН, Россия, 603600 Н. Новгород, ул. Тропинина, 49; e-mail: tvs@ihps.nnov.ru, vkhopin@mail.ru

ует  $\lambda_{\text{ВГ}} \sim 1.5$  мкм. Спектр пропускания световода с брэгговской решеткой регистрировался в процессе ее записи со спектральным разрешением 0.1 нм при помощи оптического спектроанализатора AQ6317В фирмы Ando. Точность определения величины наведенного ПП в данной экспериментальной установке составляла  $10^{-4}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

В образцах световодов I и II, для которых не проводилось предварительного насыщения водородом, при облучении на длине волны 351 нм в течение 50 мин (доза облучения  $\sim 500$  кДж/см<sup>2</sup>) не было зарегистрировано наведения брэгговской решетки. Однако даже кратковременное (в течение 1 мин) облучение образцов световода I на  $\lambda = 305.5$  и 333.6 нм (доза облучения  $\sim 10$  кДж/см<sup>2</sup>) приводило к наведению в них брэгговских решеток с модуляцией коэффициента отражения 0.2–0.5 дБ, что соответствует наведенному ПП, равному  $(1.5 - 2.5) \times 10^{-4}$ . Как видно из рис.1 (кривая 1), зависимость наведенного ПП от дозы облучения сравнительно быстро насыщается. Отметим, что в световоде II наведения брэгговской решетки по-прежнему не наблюдалось (наведенный ПП был меньше  $10^{-4}$ ).

К значительному увеличению фоточувствительности приводит насыщение световодов молекулярным водородом (кривые 2–5 на рис.1). Видно, что для световода I наведенный ПП, равный  $10^{-3}$ , достигается при дозе облучения  $\sim 10$  кДж/см<sup>2</sup> на длине волны 305.5 нм (кривая 2) и  $\sim 200$  кДж/см<sup>2</sup> на длине волны 333.6 нм (кривая 3). Достижение наведенного ПП, примерно равного  $10^{-3}$ , является практически важным результатом, поскольку это значение вполне достаточно для записи глубоких ( $R > 99.9\%$ ) брэгговских решеток в сердцевине световода.

Важная особенность проведенных нами экспериментов заключается в использовании для записи брэгговских решеток низкоинтенсивного лазерного излучения. Обычно для эффективного наведения ПП в германоосиликатных световодах непрерывным излучением с длиной волны более 300 нм используются интенсивности  $10^3 - 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> [4, 5]. Однако воздействие излучения такой ин-

тенсивности на стандартное полимерное покрытие в течение нескольких секунд приводит к его разрушению (возгоранию). Уменьшение интенсивности излучения позволяет избежать преждевременного разрушения полимерного покрытия [2]. Таким образом, в настоящей работе мы продемонстрировали возможность наведения достаточно большого ( $\sim 10^{-3}$ ) ПП под действием непрерывного излучения ближнего УФ диапазона с интенсивностью  $\sim 10^2$  Вт/см<sup>2</sup>.

Анализируя дозные зависимости наведенного ПП для световодов, насыщенных водородом, можно утверждать, что на одной и той же длине волны облучения световод с большей концентрацией GeO<sub>2</sub> обладает и более высокой фоточувствительностью. Причем это утверждение верно для случая облучения как на длине волны 333.6 нм (кривые 4 и 5), попадающей в максимум триплетного поглощения германиевых кислорододефицитных центров (ГКДЦ) [6], так и на длине волны 305.5 нм (кривые 2 и 3), спектрально расположенной между синглетной (242 нм) и триплетной (330 нм) полосами поглощения. Из анализа кривых дозных зависимостей на рис.1 также следует, что использование длины волны облучения 305.5 нм вместо 333.6 нм приводит к увеличению эффективности наведения ПП примерно в 10 раз.

Известны результаты, которые позволяют считать, что в высоколегированных германоосиликатных световодах, насыщенных водородом, основной вклад в наведение ПП при воздействии излучения ближнего УФ диапазона дают не столько фотохимические процессы с участием ГКДЦ, сколько реакции атомов водорода со стеклообразующими связями  $\equiv \text{Ge} - \text{O} - \text{Ge} \equiv$  и  $\equiv \text{Ge} - \text{O} - \text{Si} \equiv$  [7]. Результатом этих реакций является образование новых структурных дефектов в сетке стекла. Вызванные ими структурные изменения могут быть причиной наведения в стекле ПП.

В работе [8] была предложена гипотеза, согласно которой образование дефектов в сетке германоосиликатного стекла под действием УФ излучения происходит в результате одно- или двухэтапных реакций. Согласно этой гипотезе изменения концентраций исходных (A), промежуточных (B) и конечных (C) дефектов в двухэтапном процессе их образования могут быть представлены в дифференциальной форме в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{A} &= -k_1[A], \\ \dot{B} &= k_1[A] - k_2[B], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\dot{C} = k_2[B],$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скоростей фотохимических реакций  $A \xrightarrow{k_1} B$  и  $B \xrightarrow{k_2} C$ , соответствующих первому и второму этапам образования дефектов. При одноэтапном образовании дефектов выражение (2) упрощается:

$$\dot{C} = k_3[A], \quad (3)$$

где  $k_3$  – константа скорости одноэтапной фотохимической реакции  $A \xrightarrow{k_3} C$ . Согласно [8] наведенный ПП  $\Delta n$  можно представить в виде суммы двух показателей преломления:  $\Delta n_1$ , наводимого при одноэтапных реакциях, и  $\Delta n_2$ , являющегося результатом двухэтапных реакций:

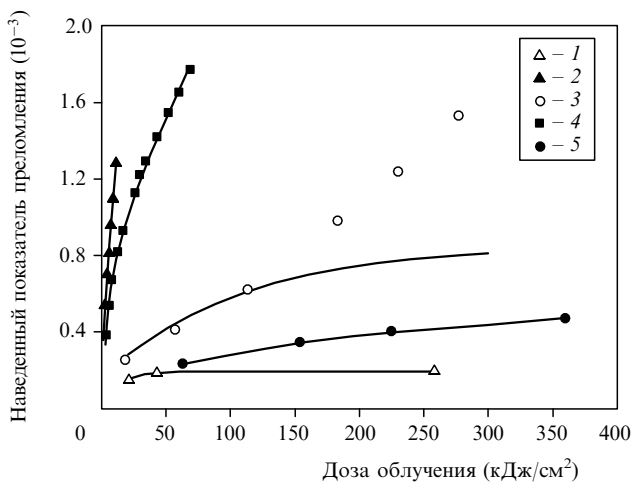


Рис.1. Дозные зависимости показателя преломления, наведенного под действием УФ излучения с различными длинами волн  $\lambda$ , для световодов с разными молярными концентрациями окиси германия  $N$ : 1, 2 –  $\lambda = 305.5$  нм,  $N = 97\%$ ; 3 –  $\lambda = 333.6$  нм,  $N = 97\%$ ; 4 –  $\lambda = 305.5$  нм,  $N = 22\%$ ; 5 –  $\lambda = 333.6$  нм,  $N = 22\%$ ; зависимости 2–5 получены для световодов, насыщенных водородом.

Табл.1.

Тип световода	Насыщение водородом	Длина волны облучения (нм)	$k_1$ (с <sup>-1</sup> )	$k_2$ (с <sup>-1</sup> )	$k_3$ (с <sup>-1</sup> )	$n_1^0$	$n_2^0$
I	нет	305.5	$2 \times 10^{-6}$	$10^{-6}$	$7.85 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$10^{-6}$
I	да	305.5	1.0914	0.2661	$5.65 \times 10^{-2}$	$2.29 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$
I	да	333.6	15	1	$9.5 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$
II	да	305.5	0.219	0.0148	$9.5 \times 10^{-3}$	$2.56 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-4}$
II	да	333.6	18	0.7	$4.4 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$

$$\Delta n = \Delta n_1 + \Delta n_2,$$

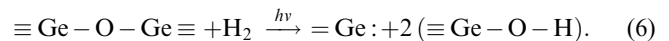
$$\Delta n_1 = n_1^0(1 - e^{-k_1 t}), \tag{4}$$

$$\Delta n_2 = n_2^0 \left[ 1 + \left( \frac{k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \right],$$

где  $t$  – время облучения;  $n_1^0$  и  $n_2^0$  – максимальные значения ПП, достигаемые при насыщении зависимостей  $\Delta n_1(t)$  и  $\Delta n_2(t)$ . Используя выражения (4), мы провели численную аппроксимацию экспериментальных дозных зависимостей, показанных на рис.1. Результаты аппроксимации приведены в табл.1. Из таблицы видно, что для облученного световода, не насыщенного водородом, коэффициенты  $k_1$ ,  $k_2$  и  $n_2^0$ , которые характеризуют двухэтапный процесс образования дефектов, пренебрежимо малы ( $\sim 10^{-6}$ ). Следовательно, можно предположить, что при облучении германосиликатного световода без предварительного насыщения молекулярным водородом наведение ПП является результатом только одноэтапного процесса преобразования дефектов. Напротив, облучение насыщенного водородом световода приводит к возникновению реакций с образованием промежуточных дефектов, протекающих в два этапа. При этом ПП, наводимый в результате одноэтапных реакций, оказывается в несколько раз больше ( $\sim 10$  раз для световода I и  $\sim 5$  раз для световода II) ПП, наводимого в результате двухэтапных реакций. Кроме того, для дозных зависимостей, полученных при облучении насыщенных водородом световодов, константы скоростей реакций  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  удовлетворяют соотношению  $k_1 \gg k_2 > k_3$ . Точно такое же соотношение было получено в [8] для дозных зависимостей ПП, наводимого излучением с длинами волн 244 и 193 нм. Сопоставив значения  $n_1^0$  и  $n_2^0$ , соответствующие одному и тому же световоду на разных длинах волн, можно получить другую интересную закономерность:  $n_1^0$  и  $n_2^0$  возрастают с уменьшением длины волны облучения. Иными словами, воздействие излучения с длиной волны 305.5 нм и энергией кванта 4.1 эВ оказывается в несколько раз более эффективным, чем воздействие излучения с длиной волны 333.6 нм и энергией кванта 3.7 эВ. Таким образом, анализ результатов, представленных в табл.1, еще раз подтверждает гипотезу об основной роли связей типа  $\equiv \text{Ge} - \text{O} - \text{Ge} \equiv$  и  $\equiv \text{Ge} - \text{O} - \text{Si} \equiv$  в фотохимических реакциях, дающих наибольший вклад в наведение ПП. Поэтому данные связи можно рассматривать в качестве исходных дефектов А. Известно, что в результате фотохимических реакций, протекающих с участием молекулярного водорода, образуются дефекты, содержащие гидридные и гидроксильные группы [7]:



Эти дефекты могут быть отнесены к дефектам конечного типа С. В работе [9] была представлена модель другой фотохимической реакции с участием H<sub>2</sub>, продуктами которой являются ГКДЦ и дефекты, содержащие гидроксильные группы:



Согласно [10] ГКДЦ могут в дальнейшем вступить в реакцию с H<sub>2</sub> и образовать GeH<sub>2</sub>-центры:



В данном случае оправданно рассматривать предложенную в [9] модель в качестве модели, описывающей двухэтапный процесс, где ГКДЦ выполняют функцию промежуточных дефектов В.

Таким образом, следует отметить, что кривая 3, соответствующая динамике наведения ПП в световоде I при облучении на длине волны 333.6 нм, имеет более сложную форму, чем остальные кривые. В отличие от кривых 1, 2, 4 и 5, которые монотонно стремятся к насыщению с увеличением дозы облучения, в форме кривой 3 при дозе  $\sim 100$  кДж/см<sup>2</sup> отчетливо виден излом, после которого наклон кривой 3 к оси абсцисс изменяется. Этот излом может быть связан со сменой одного механизма наведения ПП другим при увеличении дозы облучения. Однако для более глубокого понимания этого эффекта потребуются, по-видимому, комплексное исследование спектральных изменений, наводимых в сетке германосиликатного стекла излучением ближнего УФ диапазона. Получение и анализ спектров пропускания, а также спектров комбинационного рассеяния и ЭПР-спектров является предметом нашей дальнейшей работы.

#### 4. Заключение

Впервые исследована фоточувствительность германосиликатных световодов с ультравысокой молярной концентрацией GeO<sub>2</sub> в сердцевине (97%) под действием излучения ближнего УФ диапазона.

Показано, что даже для высоколегированных германосиликатных световодов предварительное насыщение водородом является обязательным условием эффективного наведения ПП и, следовательно, эффективной записи брэгговских решеток. Тем не менее обнаруженная высокая фоточувствительность ( $\sim 1.5 \times 10^{-3}$ ) при сравнительно низкой ( $\sim 150$  Вт/см<sup>2</sup>) интенсивности на длине волны облучения как 305.5 нм, так и 333.6 нм позволяет сделать предположение о возможности записи решеток в световодах данного типа непосредственно через полимерное покрытие. При этом необходимо подбирать полимерное покрытие с минимальными потерями в ближнем УФ диапазоне.

Обнаружено, что в германосиликатных световодах, насыщенных водородом, наведение ПП под действием УФ излучения происходит за счет как одноэтапных, так и двухэтапных фотохимических реакций. Напротив, в световодах, не подвергавшихся насыщению водородом, наведение ПП обусловлено, по-видимому, только фотохимическими реакциями, проходящими в один этап.

Авторы благодарят А.А.Фролова за помощь в проведении экспериментов по записи брэгговских решеток, полезные обсуждения механизма фоточувствительности в германосиликатных световодах, а также за ряд ценных замечаний по тексту публикации.

1. Дианов Е.М., Буфетов И.А., Машинский В.М., Неуструев В.Б., Медведков О.И., Шубин А.В., Мелькумов М.А., Гурьянов А.Н., Хопин В.Ф., Яшков М.В. *Квантовая электроника*, **34** (8), 695 (2004).
2. Canning J., Canagasabay A., Groothoff N. *Opt. Commun.*, **214**, 141 (2002).
3. Hill K.O., Meltz G. J. *Lightwave Technol.*, **15**, 1263 (1997).
4. Grubsky V., Starodubov D.S., Feinberg J., in *Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Fibers and Waveguides: Applications and Fundamentals* (Techn. Dig. Ser.) (New York: OSA, 1997, Vol. 17, p. 98).
5. Dianov E.M., Starodubov D.S., Vasiliev S.A., Frolov A.A., Medvedkov O.I. *Opt. Lett.*, **22** (4), 221 (1997).
6. Neustruev V.B. *J. Phys. Condens. Matter.*, **6**, 6901 (1994).
7. Grubsky V., Starodubov D.S., Feinberg J. *Opt. Lett.*, **24** (11), 729 (1999).
8. Canning J. *Opt. Fiber Technol.*, № 6, 275 (2000).
9. Awazu K., Kawazoe H., Yamane M. *J. Appl. Phys.*, **68** (6), 2713 (1990).
10. Greene B.I., Krol D.M., Kosinski S.G., Lemaire P.J., Saeta P.N. *J. Non-Cryst. Sol.*, **168**, 195 (1994).