

Фото- и термоиндуцированные реакции с участием водорода в волоконных световодах с высокой концентрацией германия в сердцевине

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

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы механизмы фото- и термоиндуцированных реакций с участием молекул H_2 в германосиликатных волоконных световодах с молярной концентрацией GeO_2 в сердцевине 22% (BC1) и 97% (BC2) после их насыщения молекулярным водородом при давлениях 150 МПа (1500 атм). Механизмы фотореакций изучались в широком диапазоне длин волн воздействующего лазерного излучения (244, 333, 354, 361 и 514 нм), а термоиндуцированные реакции – при нагреве световода до 500 °С. Установлено, что основной механизм образования водородсодержащих дефектов, имеющих полосы КР с максимумами на частотах 700, 750, 2190, 3600 и 3680 cm^{-1} , связан с разрывом регулярных связей $\equiv Ge-O-Ge \equiv$ или $\equiv Ge-O-Si \equiv$ и с образованием гидридных и гидроксильных групп $= GeH_2$ (700, 750), $\equiv Ge-H$ (2190), $\equiv GeO-H$ (3600) и $\equiv SiO-H$ (3680 cm^{-1}). Обнаружены особенности этих реакций, проявляющиеся в световодах BC1 или BC2. Так, только в световодах BC1 в фотоиндуцированных реакциях наблюдается образование гидроксильных групп $\equiv Si-OH$. И только в световодах BC2 обнаружено появление нанокластеров германия в результате их отжига при сравнительно низкой температуре (~ 500 °С) и дефектов $\equiv GeO-H$ и $\equiv Ge-H$ – при возбуждении длинноволновым лазерным излучением с длиной волны 514 нм.

Ключевые слова: германосиликатный световод, фоточувствительность, нанокластеры германия, фотохимические реакции, молекулярный водород.

1. Введение

Одномодовые волоконные световоды с высоким (от 20% до 100%) молярным содержанием GeO_2 в сердцевине позволяют создавать эффективные ВКР-лазеры и усилители в видимой и ближней ИК областях спектра [1]. Хотя в рабочем диапазоне длин волн 1300–1700 нм такие световоды имеют более высокий уровень оптических потерь по сравнению со стандартными телекоммуникационными световодами (~ 10 дБ/км против 0.2–0.3 дБ/км), они обладают более выраженными нелинейными свойствами [2] и, как показывают недавно проведенные исследования, большей фоточувствительностью [3–5].

Изучение механизмов фоточувствительности и способов ее повышения для световодов с сердцевиной из германосиликатного стекла, в частности с помощью насыщения их молекулярным водородом (H_2), проводится с начала 1990-х годов [6, 7]. Это обусловлено, в основном, необходимостью разработки эффективных методик записи внутриволоконных решеток показателя преломле-

ния (ПП) и является особенно важным при создании волоконных ВКР-лазеров и усилителей, в которых такие решетки выполняют функцию зеркал [8].

Результаты первых исследований наведения ПП в высоколегированных германосиликатных световодах под действием лазерного излучения ближнего УФ диапазона были опубликованы в работе [3]. В ней на основании известных представлений о механизмах фотохимических реакций с участием молекул H_2 была сделана попытка объяснить различия в динамике дозных зависимостей наведенного ПП, полученных для световодов с молярной концентрацией GeO_2 $C_{GeO_2} = 22\%$ и 97%. Исследование фоточувствительности таких световодов с использованием метода комбинационного рассеяния (КР), как это уже осуществлялось ранее для световодов с относительно низкой концентрацией C_{GeO_2} [9,10], дает возможность уточнить особенности механизмов химических реакций с участием молекул H_2 в сетке GeO_2 , поскольку позволяет наблюдать изменения интенсивности полос КР, связанных с сеткой стекла, при воздействии на световоды УФ излучения или высокой температуры.

Следует также отметить, что некоторые вопросы, касающиеся выяснения роли германиевых кислородно-дефицитных центров (ГКДЦ), которые, как полагают [11], участвуют в формировании решеток ПП, а также с вкладом в общее изменение ПП образующихся в результате реакций с молекулами H_2 гидридных и гидроксильных групп [12, 13], до сих пор считаются дискуссионными и требуют дальнейшего исследования.

Целью настоящей работы являлись исследования методом КР-спектроскопии особенностей фото- и термохимических реакций с участием молекул H_2 в высоколегированных германосиликатных световодах с C_{GeO_2} в

А.О.Рыбалтовский. НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: aog@raven.phys.msu.ru

В.В.Колташев, О.И.Медведков, В.Г.Плотниченко, А.А.Рыбалтовский, В.О.Соколов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: kvv@fo.gpi.ru, medoi@fo.gpi.ru, andy@fo.gpi.ru, vvv1@bigfoot.com, victor@fo.gpi.ru; dianov@fo.gpi.ru

С.Н.Клямкин. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 2 февраля 2008 г., после доработки – 1 апреля 2008 г.

сердцевине 97 %, насыщенных водородом при давлении 150 МПа. Для сопоставления полученных результатов с уже известными аналогичные исследования параллельно были выполнены на световодах с $C_{\text{GeO}_2} = 22\%$. Данная работа является продолжением цикла наших исследований фото- и термоиндуцированных явлений в германосиликатных световодах с более низким содержанием GeO_2 [3, 14–17]. Применение режима насыщения световодов водородом при больших давлениях позволяло надеяться на получение дополнительной информации о химических реакциях с участием молекул H_2 , протекающих в сердцевине германосиликатных световодов под действием лазерного УФ излучения или повышенной температуры.

2. Экспериментальные методики и объект исследования

В работе исследовались три волоконных световода (ВС) с сердцевиной из германосиликатного стекла:

- одномодовый ВС с диаметром сердцевины $2a = 2$ мкм и концентрацией C_{GeO_2} в ней 22 % (BC1);
- одномодовый световод с $2a = 1.8$ мкм и $C_{\text{GeO}_2} = 97\%$ (BC2a);
- многомодовый световод с $2a = 8$ мкм и $C_{\text{GeO}_2} = 97\%$ (BC26).

Все световоды были вытянуты при температуре 1900 °С из заготовок, синтезированных по MCVD-технологии. Образцы световодов насыщались водородом в специальной камере высокого давления при температуре 100 °С и давлении 150 МПа (1500 атм) в течение 24 ч. Та же методика насыщения использовалась нами при исследовании спектральных особенностей и диффузии молекул H_2 в германосиликатных световодах с относительно невысоким (от 5 % до 24 %) содержанием GeO_2 в сердцевине [14, 15]. В работе [3] исследование фоточувствительности проводилось на образцах световодов BC1 и BC2a, насыщенных водородом при давлении 12 МПа.

Для облучения световодов использовались три аргоновых лазера Spectra Physics: лазер 2040E (далее лазер А), генерирующий на выходе из удвоителя частоты излучение с длиной волны $\lambda = 244$ нм; лазер VeamLok 2085 (лазер В), излучающий на $\lambda = 333, 351$ и 364 нм; лазер Stabilite 2017 (лазер С), использующийся в качестве источника возбуждающего излучения с $\lambda = 514$ нм.

Облучение световодов лазером В производилось как через торец световода, так и через очищенную от полимера его боковую поверхность, лазером А – только через боковую поверхность, т. к. поглощение в его сердцевине на $\lambda = 244$ нм значительно превышало поглощение на $\lambda = 333 - 364$ нм [2, 18], лазером С – через торец световода.

Табл.1.

Тип лазера	Длина волны (нм)	Метод облучения	Плотность мощности (Вт/см ²)	Доза облучения (кДж/см ²)
А	244	через боковую поверхность	$\sim 10^4$	1
В	333, 351, 364	через торец через боковую поверхность	$\sim 5 \times 10^4$ 1.5×10^2	$\sim 10^2$ 1
С	514.5	через торец	$(1 - 4) \times 10^5$	не определена

При облучении световодов через боковую поверхность длина экспонируемого участка составляла ~ 10 см. Основные характеристики облучения указаны в табл.1.

Термический отжиг насыщенных водородом световодов осуществлялся на установке на основе нагревателя, управляемого прецизионным регулятором температуры «Минитерм-300» (ОАО «МЗТА»). Конструкция установки обеспечивала в зоне нагрева световода одинаковую и стабильную температуру от 50 до 700 °С с погрешностью до 2 °С. Диаметр канала нагревателя, в который помещался световод, был равен ~ 2 мм. При помощи данной установки оказалось возможным повысить скорость нагрева световода до 150 °С/мин, что на порядок выше, чем в аналогичных экспериментах по термическому отжигу, описанных в [19]. Столь высокая скорость нагрева позволяла, по нашему мнению, обеспечить в термохимических реакциях, протекающих в области сердцевины световода, значительно большие концентрации молекулярного водорода, чем это удавалось ранее, поскольку при концентрации H_2 , соответствующей внешнему давлению 150 МПа при насыщении, скорость его обратной диффузии из сердцевины возрастает на порядок [15].

Комбинационное рассеяние в волоконных световодах возбуждалось излучением лазера С через микроскоп Olympus NB2-UMA. Регистрация стоксовых спектров КР производилась в геометрии обратного рассеяния в диапазоне частот 10–4000 см⁻¹ с разрешением ~ 1 см⁻¹. Для этого использовался тройной КР-спектрограф T64000 (Jobin Ivon) с охлаждаемой жидким азотом CCD-матрицей. Все измеренные спектры нормировались на интенсивность фундаментальной полосы КР в германосиликатном стекле, имеющей максимум вблизи частоты 430 см⁻¹ [14].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Фотоиндуцированные реакции

На рис.1 представлены спектры КР световодов, насыщенных водородом и облученных самым коротковолновым лазером – А. В области частот свыше 1000 см⁻¹ наблюдается фотоиндуцированное появление полос КР с максимумами на 2190 и 3600 см⁻¹. Полоса с максимумом на 2190 см⁻¹ по форме и положению похожа на известную из литературы полосу с максимумом на 2185 см⁻¹ в спектрах КР германосиликатных стекол с C_{GeO_2} около 10 % [9], обусловленную колебанием гидридных групп

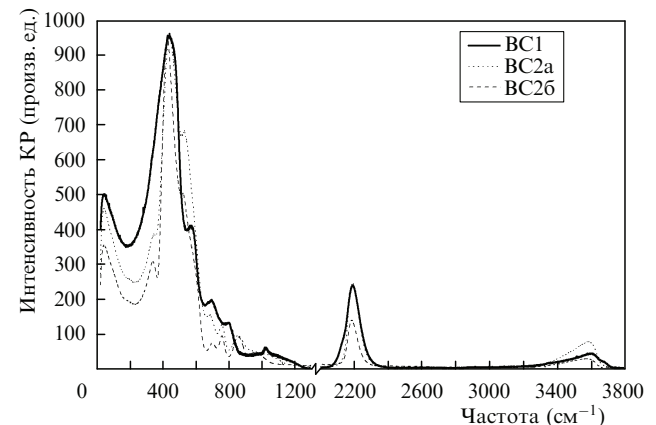


Рис.1. Спектры КР световодов, предварительно насыщенных водородом и облученных затем излучением лазера А.

≡ Ge–H. Полоса с максимумом на 3600 см⁻¹ соответствует частоте колебаний водорода в гидроксильных центрах, связанных с германием (≡ GeO–H) [20]. Как показано в [21], данная полоса имеет, как правило, сложную форму и состоит из нескольких компонентов, соответствующих разным условиям формирования центров ≡ Ge–OH в сетке стекла [20,21]. Следует обратить внимание на то, что форма полос на частотах 2190 и 3600 см⁻¹ в спектрах образцов ВС1 является более сложной, чем в спектрах световодов ВС2.

Кроме того, в области частот менее 1000 см⁻¹ обнаружено заметное увеличение интенсивности полосы с максимумом на 540 см⁻¹, которую связывают с образованием малозвенных колец из тетраэдров SiO₄ и GeO₄ в сетке стекла [10, 22]. Особо отметим, что увеличение интенсивности полосы КР на 540 см⁻¹ для образцов ВС1 оказалось по крайней мере на порядок выше, чем наблюдавшийся в [10, 22] рост этой полосы для световода с C_{GeO₂} = 18 %, облученного такой же дозой, но без предварительного насыщения водородом.

В спектрах КР образцов ВС2, насыщенных водородом и облученных затем квантами УФ излучения с энергией 5.08 или 3.72 эВ, отчетливо наблюдаются две полосы с максимумами на частотах примерно 700 и 750 см⁻¹ соответственно (рис. 1 и 2). По нашим данным, появление этих полос в спектрах КР легированных GeO₂ световодов наблюдается впервые, и, таким образом, их описание в литературе отсутствует. Однако в пленках a-Ge : H наблюдались похожие полосы ИК спектра с максимумами на 630 и 830 см⁻¹ [23], которые авторы этой работы связывают с колебаниями центров = GeH₂. Поскольку в наших экспериментах полосы с максимумами на 700 и 750 см⁻¹ были зарегистрированы только в спектрах КР образцов ВС2 с почти 100 %-ным содержанием GeO₂, можно сделать аналогичные предположения относительно природы связанных с ними дефектов. Вполне возможно, что регистрируемые нами полосы на 700 и 750 см⁻¹ характеризуют, как и в пленках a-Ge : H, колебания центров = GeH₂, наведенных УФ облучением в сердцевине насыщенного водородом световода ВС2.

С точки зрения наблюдения фотоиндуцированных реакций наибольший интерес, по нашему мнению, представляют изменения спектров КР после облучения образцов световода ВС2а квантами излучения с энергиями 3.72, 3.53 и 3.41 эВ, генерируемыми лазером В. Результаты

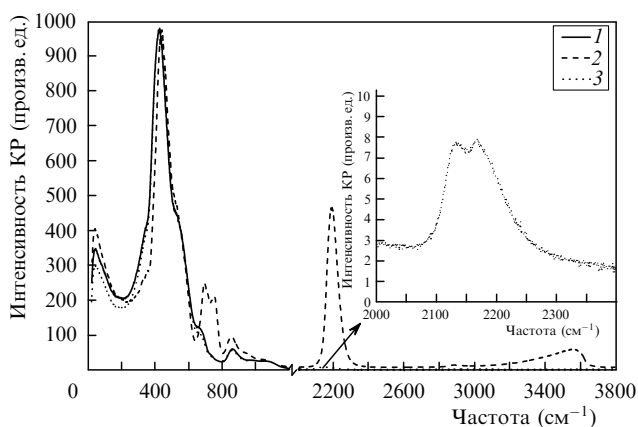


Рис.2. Спектры КР предварительно насыщенного водородом образца ВС2а до облучения (1) и после облучения лазером В через торец (2) и боковую поверхность (3).

такого воздействия представлены на рис.2. Видно, что форма полос КР в диапазоне частот свыше 1000 см⁻¹ при возбуждении через торец практически не отличается от формы полос для образца ВС2а, облученного квантами с большей энергией (5.08 эВ). В спектрах наблюдаются интенсивные полосы с максимумами на 2190 и 3600 см⁻¹. В то же время при облучении через боковую поверхность дозой 1 кДж/см² эти полосы имеют значительно более низкую интенсивность, но более сложную форму. Полоса на 2190 см⁻¹ имеет два четко выраженных максимума, а интенсивность полосы на 3600 см⁻¹ близка к уровню шума. Более высокая интенсивность наведенных полос КР при облучении через торец по сравнению с облучением через боковую поверхность обусловлена более высокой дозой поглощенного излучения (см. табл.1). Согласно [2, 18] поглощение в германосиликатном стекле с высоким содержанием GeO₂ в диапазоне длин волн 330–360 нм составляет 0.3–0.5 дБ/мм, что на порядок ниже, чем вблизи 240 нм. Исходя из этой величины, а также из времени облучения (~5 мин), средняя доза поглощенного излучения на участке световода длиной ~10 см оценивается нами в 10² Дж/см². Данная оценка позволяет объяснить наблюдаемую в экспериментах более высокую, чем при облучении через боковую поверхность, интенсивность наведенных полос КР в случае облучения световодов через торец. При этом интенсивности наводимых полос КР от гидридных и гидроксильных групп оказываются сопоставимыми с таковыми в случае возбуждения квантами с энергией 5.08 эВ при меньшей (1 кДж/см²) дозе облучения (ср. спектры на рис. 1 и 2).

При облучении образцов ВС2а и ВС2б излучением лазера С с длиной волны 514.5 нм (энергия кванта 2.41 эВ) мы также наблюдали появление полос, связанных с гидридными и гидроксильными группами. В образцах ВС1 такие полосы обнаружены не были. На рис.3 представлены спектры КР вблизи 2190 см⁻¹, полученные при различных временах облучения световода ВС2а; видно, что с увеличением времени экспонирования интенсивность полосы с максимумом на 2190 см⁻¹ значительно возрастает. Тем не менее интенсивность этой полосы, несмотря на высокую плотность мощности облучения (4 × 10⁵ Вт/см²), остается намного меньшей, чем при облучении квантами с большими энергиями. Это связано, скорее всего, со значительно более слабым (на несколько поряд-

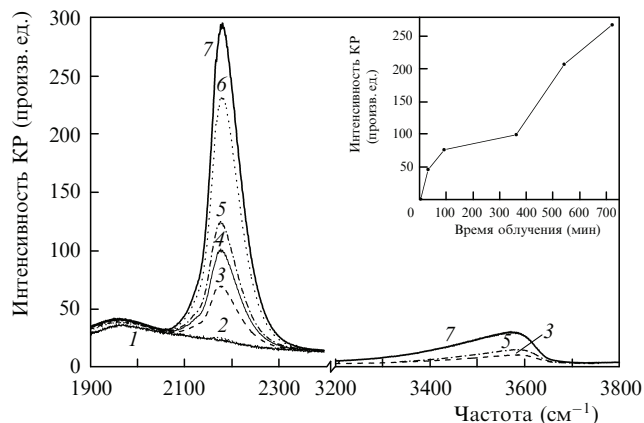


Рис.3. Спектры КР образца ВС2а, полученные до начала облучения лазером С (1) и через 2 мин (2), 30 мин (3), 1.5 ч (4) и 6 ч (5) облучения, проведенного после 15-часового перерыва. На вставке – динамика изменения интенсивности полосы на частоте 2190 см⁻¹ при облучении.

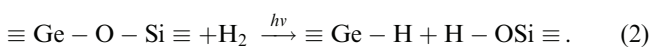
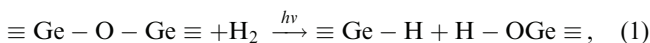
ков) поглощением германосиликатного стекла на длине волны 514 нм по сравнению с поглощением на длинах волн менее 360 нм [18].

При наблюдении за изменением интенсивности полосы КР с максимумом на частоте 2190 см⁻¹ во время облучения лазером С был обнаружен интересный эффект – постепенное замедление роста интенсивности полосы в процессе облучения, который, однако, возобновлялся при повторном облучении световода, проведенном после 15-часового перерыва (рис.3). Как видно из рисунка, после участка монотонного роста интенсивности полосы следует этап насыщения для времени облучения более 100 мин, который опять сменяется участком роста интенсивности во время повторного облучения, проведенного спустя 15 ч (в течение этого времени световод находился в нормальных условиях).

Одной из причин возобновления роста интенсивности полосы при повторном облучении может быть релаксация сетки стекла, необходимая для протекания фотохимических реакций с участием молекул Н₂, а именно повторное заполнение молекулами водорода облученной области сердцевинки в результате их диффузии из отражающей оболочки световода. Диффузия в этом случае вызвана уменьшением концентрации Н₂ в сердцевине в результате его потребления в процессе фотохимических реакций с элементами сетки стекла [24].

Другой причиной может быть увеличение мощности проходящего через световод возбуждающего излучения, обусловленное уменьшением его рассеяния в результате выхода из сердцевинки большей части молекулярного водорода во время 15-часового перерыва в облучении [15]. В пользу данного предположения говорит следующее экспериментальное наблюдение: после повторного облучения, время которого примерно равно времени первого облучения (до перерыва), интенсивность полосы КР на 2190 см⁻¹ возрастает в два раза. Этот эффект оказывается значительно более чувствительным к изменению концентрации Н₂, чем отмеченное в [24] увеличение рефракции, также пропорциональное концентрации водорода, диффундирующего из оболочки обратно в сердцевину облученного световода.

Обсудим теперь особенности формирования фотоиндуцированных водородсодержащих центров в исследуемых образцах световодов, взяв за основу полученные нами экспериментальные данные и результаты известных работ, посвященных изучению фотохимических реакций с участием молекулярного Н₂ в сетке германосиликатных стекол. Согласно [9, 12, 25], воздействие лазерного излучения УФ диапазона на предварительно насыщенное молекулярным водородом германосиликатное стекло приводит к образованию в нем водородсодержащих дефектов ≡ Ge–Н, ≡ GeO–Н и ≡ SiO–Н в результате следующих фотохимических реакций:



Кроме того, в германосиликатных стеклах с большой концентрацией дефектов типа ГКДЦ под действием УФ излучения и при участии молекулярного водорода могут протекать реакции захвата этими центрами молекул Н₂ [9,13,25], в результате чего образуются также водородсодержащие центры = GeH₂, характеризующиеся полосой КР

с максимумом вблизи 2140 см⁻¹:



Наличие ГКДЦ в сетке стекла сердцевинки исследованных нами образцов световодов подтверждается существованием в УФ спектрах пропускания заготовок, из которых вытянуты световоды, интенсивной полосы поглощения с максимумом на 242 нм [2, 18]. При этом концентрация ГКДЦ, судя по интенсивности полосы на 242 нм, в образцах ВС2 меньше, чем в ВС1 [2]. В целом число ГКДЦ в исследованных нами образцах световодов на 2–3 порядка меньше общего количества структурных единиц типа ≡ Ge–O–Ge ≡ или ≡ Ge–O–Si ≡, которые потенциально могут участвовать в реакциях (1) или (2). В сердцевине одномодовых световодов ВС2 имеется больше напряженных связей, чем в многомодовых, что при одинаковых условиях УФ облучения приводит к более значительному фотоиндуцированному росту полос КР на 2190 и 3600 см⁻¹. Иными словами, в одномодовом германосиликатном световоде фотоиндуцированные реакции (1) протекают более эффективно, чем в многомодовом.

Проявление реакций (2) и (3) наиболее заметно в образцах ВС1. Из рис. 1 и 4,а видно, что полосы КР на 2190 и 3600 см⁻¹ имеют, как уже было отмечено, достаточно сложную форму. Так, в полосе КР с максимумом на 2190 см⁻¹ виден заметный вклад от составляющей, обусловленной = GeH₂-центрами, максимум которой приходится на 2140 см⁻¹. А участок спектра с полосой КР на 3600 см⁻¹ имеет вклад от составляющей на 3670 см⁻¹, связан-

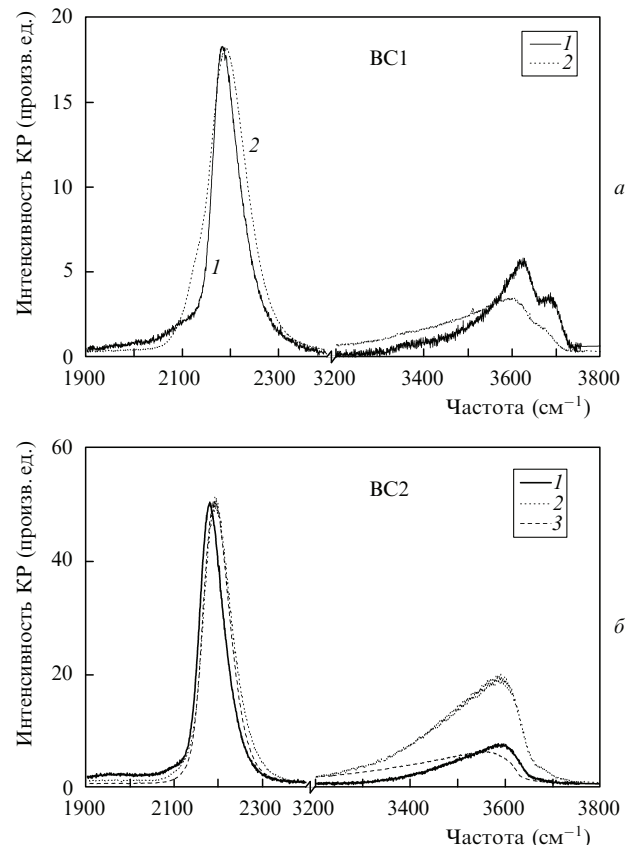


Рис.4. Спектры КР образцов ВС1 (а) и ВС2 (б), облученных и подвергнутых термическому отжигу; 1 – отжиг при 500 °С; 2 – облучение лазером А; 3 – облучение лазером В.

ной с силанольными центрами $\equiv \text{SiO}-\text{H}$ [21]. Сложная форма полосы КР на 2190 см^{-1} проявляется в спектрах КР образцов ВС2а после их облучения через боковую поверхность квантами с энергиями 3.72, 3.53 и 3.41 эВ (см. рис.2) и даже после облучения квантами с энергией 2.41 эВ, если время экспонирования световода не превышает 90 мин (рис.3). В световодах ВС2, по-видимому, также имеют место фотохимические реакции (3). Поэтому мы предполагаем, что низкочастотная компонента с максимумом на $\sim 2130 \text{ см}^{-1}$ соответствует центрам $=\text{GeH}_2$, образовавшимся после облучения в сетке стекла, которое практически полностью состоит из GeO_2 . Сдвиг максимума этой полосы в низкочастотную по сравнению с полосой на 2140 см^{-1} область связан, по-видимому, со значительно большей концентрацией GeO_2 в сердцевине образца ВС2а. С увеличением дозы экспонирования вклад от $\equiv \text{Ge}-\text{H}$ -центров в полосу КР с максимумом на 2190 см^{-1} становится преобладающим, а вклад от низкочастотной компоненты – практически незаметным. Фотохимические реакции при облучении квантами с энергией 2.41 эВ могут быть инициированы как одно-, так и двухфотонным поглощением на мостиках $\equiv \text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv$. Для установления механизма фотохимических реакций необходимы измерения зависимости интенсивности полосы на 2190 см^{-1} от мощности лазерного излучения.

Сравнивая соотношения интенсивностей полос КР на 2190 и 3600 см^{-1} в облученных образцах ВС2а (рис.1–3), мы обнаружили следующую закономерность: с уменьшением энергии квантов воздействующего излучения отношение интенсивностей этих полос возрастает. Отсюда можно предположить, что помимо реакций (1), в результате которых образуется одинаковое количество гидридных и гидроксильных центров, в образцах ВС2а существует по крайней мере еще один механизм образования гидридных центров $\equiv \text{Ge}-\text{H}$, проявляющийся особенно заметно при облучении световодов низкоэнергетичными квантами. Следует подчеркнуть, что основой этого механизма не является разрыв мостиковых связей $\equiv \text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv$. Реализация такого механизма возможна, если предположить, что в сердцевине образцов ВС2 существует значительно больше, чем у ВС1, микрообластей с повышенным содержанием германия (нестехиометричного состава GeO_{2-x}) или даже областей, состоящих из «чистого» Ge в виде нанокластеров размером в несколько нанометров и менее [14]. Именно на границах таких областей имеется значительное количество напряженных связей, которые эффективно реагируют на кванты лазерного излучения и в результате взаимодействия с водородом формируют гидридные центры $\equiv \text{Ge}-\text{H}$, нескомпенсированные образованием гидроксильных центров $\equiv \text{GeO}-\text{H}$. При этом вполне вероятно, что наличие в сердцевине образцов ВС2 множества микрообластей с повышенным содержанием нанокластеров Ge будет способствовать развитию нелинейных процессов преобразования вводимого в световод лазерного излучения.

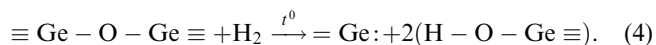
3.2. Термохимические реакции

Рассмотрим особенности термохимических реакций с участием H_2 и их проявления в спектрах КР исследуемых образцов световодов. На рис.4 и 5 представлены спектры КР образцов ВС1 и ВС2а, предварительно насыщенных водородом и затем подвергнутых термическому отжигу при температуре 500°C . Как и в случае облучения, здесь оказываются доминирующими реакции (1), приводящие

к образованию в обоих световодах центров $\equiv \text{Ge}-\text{H}$ и $\equiv \text{GeO}-\text{H}$ с соответствующими им полосами КР на 2190 и 3600 см^{-1} . Так же как и при фотооблучении, в спектре образца ВС1 наблюдается появление полосы с максимумом на 3670 см^{-1} , которая соответствует центрам $\equiv \text{SiO}-\text{H}$ (рис.4,а).

Тем не менее существуют определенные различия в механизмах формирования конечных продуктов реакций при фото- и термовозбуждении предварительно насыщенных водородом световодов с высокой концентрацией GeO_2 в сердцевине.

Одна из особенностей термохимических реакций в германосиликатных световодах заключается в отсутствии в КР-спектре отожженного световода полосы с максимумом на 2140 см^{-1} , связанной с $\equiv \text{Ge}-\text{H}_2$ -центрами, которая отчетливо видна в спектре образца ВС1, подвергнутого УФ облучению (см. рис.1). Данная особенность была отмечена ранее авторами [9] при анализе спектров КР насыщенных водородом (при давлении ~ 10 МПа) световодов с $C_{\text{GeO}_2} = 10\%$ в сердцевине, подвергнутых УФ облучению и термическому отжигу. Кроме того, согласно [26] в матрице германосиликатного стекла при участии молекул H_2 считаются вполне вероятными термохимические реакции с образованием ГКДЦ:



Возможно, что именно вклад от реакций (4) приводит к изменению соотношения интенсивностей полос КР с максимумами на 2190 и 3600 см^{-1} в пользу увеличения интенсивности последней, рост которой в термообработанном образце происходит более эффективно, чем при облучении квантами с энергией 5.04 эВ. Следует указать, что проявление реакции (4) отмечалось ранее в работе [27] при регистрации роста интенсивности полосы поглощения ГКДЦ с максимумом на $\lambda = 242 \text{ нм}$ в насыщенных водородом германосиликатных световодах после их отжига.

Другой особенностью термохимических реакций с участием молекул H_2 является изменение формы низкочастотного крыла полосы в области 3600 см^{-1} в термически отожженных образцах ВС1 и ВС2 по сравнению с фотооблученными образцами (рис.4). Изменение формы связано, на наш взгляд, с уменьшением вклада от компоненты на 3530 см^{-1} , которую авторы [20] приписывают центрам $\equiv \text{Ge}-\text{OH}$, имеющим слабую водородную связь с мостиком $\equiv \text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv$. Вполне возможно, что эти центры не являются термостабильными при используемой в наших экспериментах температуре отжига (500°C) и поэтому не оказывают существенного влияния на формирование гидроксильных центров в сетке стекла.

В отличие от фотооблученных образцов световодов, в спектре КР термически отожженных образцов для полосы на частоте 2190 см^{-1} наблюдается небольшой (не более 10 см^{-1}) сдвиг максимума в низкочастотную область, а также уменьшение ее полуширины примерно на 20% (см. рис.4). Это связано с более глубокой релаксацией окружения гидридных центров именно при их термоиндуцированном образовании.

В спектре КР термически отожженного образца ВС2а видны полосы с максимумами на 700 и 750 см^{-1} (рис.5). Предположение о связи этих полос с колебаниями центров $=\text{GeH}_2$ было высказано нами выше, поскольку ана-

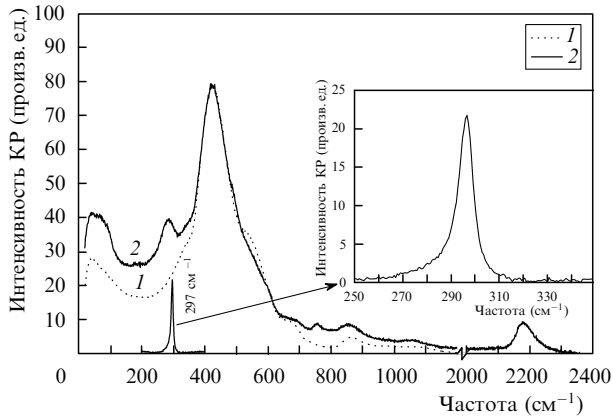


Рис.5. Спектр КР отожженного образца ВС2а с полосой на частоте 297 см^{-1} , связанной с нанокластерами германия, до начала термического отжига (1) и после термического отжига при температуре 500 °C в течение 30 мин (2).

логичные полосы были обнаружены и в спектрах фотооблученных образцов.

В заключение рассмотрим еще один термоиндуцированный эффект в насыщенных водородом световодах. В некоторых образцах ВС2а после термического отжига при температуре 500 °C было зарегистрировано появление полосы КР на частоте 297 см^{-1} (рис.5). Эта полоса подобна обнаруженной нами ранее в световодах с меньшим значением C_{GeO_2} (20%–30%) и связанной с нанокластерами германия (НКГ), образующимися в результате нагрева водородсодержащего световода пламенем газовой горелки при температурах свыше 1000 °C . В данной работе мы не зарегистрировали появление НКГ в образцах ВС1, близких по характеристикам к световодам из работы [14], после их отжига при температуре 500 °C .

Нестабильность образования НКГ, проявляющаяся на разных отрезках одного и того же образца ВС2, связана, скорее всего, с вариациями параметров сердцевины по его длине – в частности, с изменением напряжений на границе сердцевина – оболочка, или с концентрацией предшественников НКГ (диаметром не более 2 нм), которые не могут быть обнаружены в спектрах КР. Именно о таких факторах, влияющих на эффективность образования НКГ в насыщенных водородом световодах, говорилось в предыдущих работах [14,17].

3.3. Оценка концентрации гидридных групп в световоде с высокой концентрацией GeO_2

Оценим концентрацию групп $\equiv\text{Ge}-\text{H}$, образованных в сердцевине световода ВС2а после фотооблучения, используя спектры КР и результаты квантовохимического моделирования.

Следует подчеркнуть, что при сравнении интенсивности полос спектра КР между собой и с результатами расчетов должен использоваться «приведенный» спектр КР [28, 29]:

$$I_r(\omega_{\text{las}}, \Omega) \propto I_m(\omega_{\text{las}}, \Omega) \frac{\Omega}{n(\Omega) + 1} \frac{1}{(\omega_{\text{las}} - \Omega)^4}, \quad (5)$$

где I_r – приведенная интенсивность КР; I_m – экспериментально измеренная интенсивность КР; ω_{las} – частота падающего (лазерного) излучения; Ω – стоксов сдвиг; $n(\Omega) = [\exp(\hbar\Omega/kT) - 1]^{-1}$ – функция распределения Бозе для фононов на стоксовской частоте.

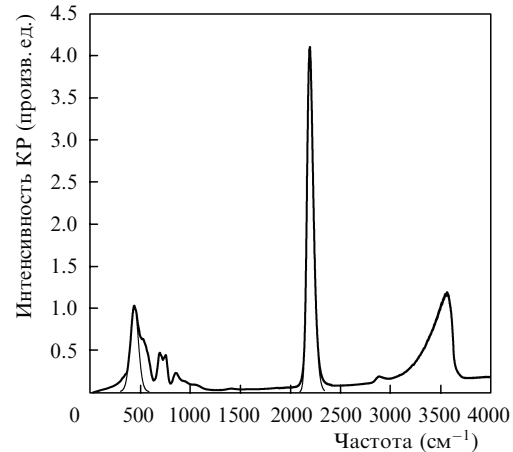


Рис.6. Теоретическая модель спектра КР (приведенный спектр КР) облученного германосиликатного стекла, предварительно насыщенного водородом.

Приведенный спектр КР облученного германосиликатного стекла, насыщенного водородом, показан на рис.6. Каждая из двух полос КР (вблизи 2190 см^{-1} она обусловлена валентным колебанием связи $\text{H}-\text{Ge}$ в гидридной группе $\equiv\text{Ge}-\text{H}$, а вблизи 430 см^{-1} – деформационным A_1 -колебанием кислородного мостика $\equiv\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv$) была аппроксимирована функцией Фойгта по методу χ^2 (тонкие линии на рис.6). Аппроксимация позволила определить, что частоты указанных колебаний равны 2194 ± 2 и $443 \pm 1\text{ см}^{-1}$ соответственно, и оценить отношение интенсивностей КР в данных полосах по отношению площадей под аппроксимирующими кривыми как примерно 3 : 1.

Для моделирования свойств сетки германатного компонента стекла использовался кластер $(\text{GeO})_3 \equiv \text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv (\text{GeO})_3$, а для моделирования гидридной группы $\equiv\text{Ge}-\text{H}$ – кластер $\text{H}-\text{Ge}\equiv (\text{GeO})_3$. Оборванные связи атомов Ge насыщались атомами водорода. Все расчеты были выполнены с помощью программы GAMESS (US) [30] методом функционала плотности с использованием функционала BLYP, который, как известно, обеспечивает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных геометрических параметров и колебательных частот. Использованы базисы и эффективные потенциалы (ECP), предложенные в работах [31, 32], причем в базисы атомов кислорода и германия добавлено по одной поляризационной функции d-типа (орбитальная экспонента $\zeta = 0.8000$ и 0.2460 Бор^{-1} соответственно). Такой выбор базиса обеспечивает хорошее описание свойств подобных систем [33, 34]. Для атомов водорода, насыщающих оборванные связи, использован стандартный базис 3-21G.

При моделировании проводилась полная оптимизация геометрии каждого кластера. Расчетные конфигурации кислородного мостика $\equiv\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv$ и гидридной группы HGeO_3 показаны на рис.7. Расчет интенсивностей полос КР показал, что для полос на частотах 2190 и 430 см^{-1} их отношение составляет примерно 122, а коэффициенты деполаризации равны 0.18 и 0.66 соответственно.

Сравнение экспериментального и расчетного значений отношений интенсивностей полос в спектрах КР позволило оценить отношение концентраций мостиков $\equiv\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv$ и гидридных групп $\equiv\text{Ge}-\text{H}$ в германосиликатном стекле как 39 : 4, что с учетом известной плотности германосиликатного стекла (5.7 г/см^3) дает концентрацию гидридных групп $6 \times 10^{21}\text{ см}^{-3}$.

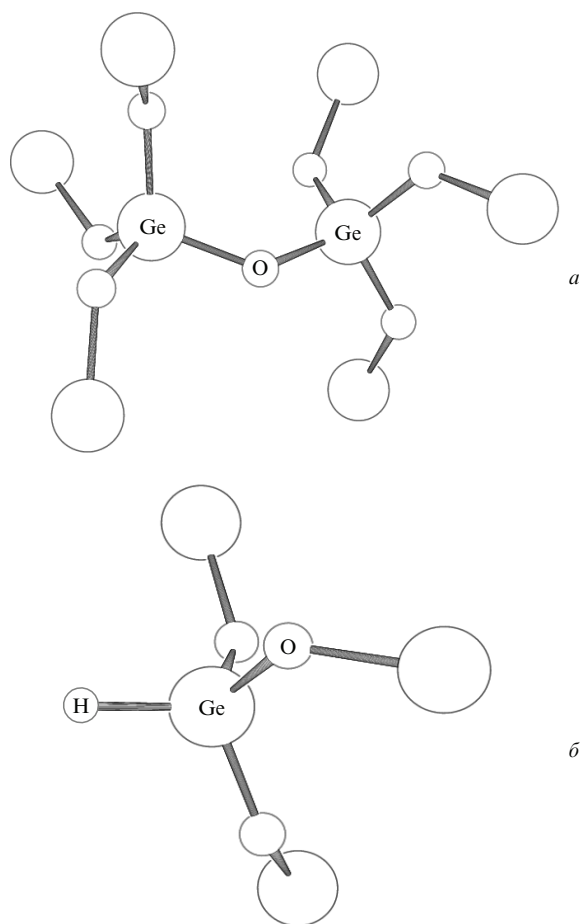


Рис. 7. Расчетные конфигурации элементов сетки германосиликатного стекла – кислородного мостика $(\text{GeO})_3 \equiv \text{Ge}-\text{O}-\text{Ge} \equiv (\text{GeO})_3$ (а) и гидридной группы $\text{H}-\text{Ge} \equiv (\text{GeO})_3$ (б).

Данная оценка, как и некоторые другие наши выводы, связанные с обсуждением соотношений между концентрациями гидридных и гидроксильных групп в различных образцах световодов, основана на сопоставлении интенсивностей полос КР с максимумами на частотах вблизи 430, 2190 и 3600 см^{-1} . Известно, что эти полосы принадлежат стоковым компонентам рассеянного в сердцевине световода лазерного излучения с длинами волн 525, 580 и 630 нм соответственно. Поэтому из-за вариации коэффициента наведенного поглощения сердцевины световода в диапазоне длин волн 525–630 нм величины интенсивностей регистрируемых полос КР могут быть искажены. Следовательно, при расчете соотношения интенсивностей полос на 430, 2190 и 3600 см^{-1} необходимо ввести поправку, связанную с коэффициентом наведенного поглощения.

Наведенное УФ облучением поглощение в германосиликатных световодах в области длин волн более 400 нм было исследовано в работе [35]. Оно обусловлено вкладом от длинноволнового края фотоиндуцированных полос поглощения УФ диапазона, связанных с германиевыми E' -центрами. В видимой области спектра кривая, связанная с УФ поглощением, аппроксимируется экспоненциальным выражением, а конкретный вид выражения зависит как от типа световода, так и от условий его облучения. Поэтому нами была измерена спектральная зависимость коэффициента поглощения в диапазоне длин волн 400–700 нм для образцов ВС1 и ВС2а, предвари-

Табл.2.

Длина волны рассеянного лазерного излучения (нм)	Положение максимума интенсивности соответствующей полосы КР (см^{-1})	Коэффициент ослабления	
		Образец ВС1	Образец ВС2а
630	3600	1	1
580	2190	1.2	1.5
525	430	2	3

тельно насыщенным молекулярным водородом при давлении 150 МПа и облученных затем лазером А дозой в 1 кДж/ см^2 .

Результаты измерений приведены в табл.2, где даны коэффициенты ослабления k для рассеянного лазерного излучения на длинах волн 525, 580 и 630 нм, причем значение k для излучения с $\lambda = 630$ нм было принято нами равным единице. Из табл.2 следует, что учет поправочного коэффициента k не оказывает существенного влияния на соотношение интенсивностей для полос КР на 3600 и 2190 см^{-1} и, таким образом, на справедливость связанных с данным соотношением выводов. Однако при оценке концентрации гидридных групп в световоде ВС2а исходя из соотношения интенсивностей полос на 2190 и 430 см^{-1} , коэффициент k следует учитывать.

С учетом влияния наведенного поглощения на соотношение интенсивностей полос КР на 2190 и 430 см^{-1} мы находим, что концентрация наведенных гидридных групп HGeO_3 равна $3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

4. Заключение

Впервые методом КР-спектроскопии исследованы особенности фото- и термохимических реакций с участием молекулярного водорода в волоконных световодах с высоким молярным содержанием GeO_2 в сердцевине (до 97%), предварительно насыщенным H_2 при давлении 150 МПа (1500 атм).

После воздействия лазерного УФ излучения с энергией квантов 5.08 эВ наблюдался значительный рост интенсивности в области высокочастотного края основной полосы КР с максимумом на частоте 540 см^{-1} , который считается связанным с колебаниями малозвенных (трех- и четырехзвенных) колец из тетраэдров GeO_4 [10]. Наблюдаемый рост этой полосы в германосиликатных стеклах увеличивается более чем на порядок при предварительном насыщении световодов молекулярным водородом.

Обнаружено появление двух новых полос КР с максимумами на частотах 700 и 750 см^{-1} в спектре световода с $C_{\text{GeO}_2} = 97\%$, предварительно насыщенного H_2 и подвергнутого затем УФ облучению либо термическому отжигу. Высказана гипотеза о связи этих полос с колебаниями $=\text{GeH}_2$ -центров.

Основной реакцией при фото- и термовозбуждении сердцевины волоконных световодов с $C_{\text{GeO}_2} = 97\%$ является разрыв связей в мостике $\equiv \text{Ge}-\text{O}-\text{Ge} \equiv$ с последующей стабилизацией оборванных связей атомами водорода. При этом в спектрах КР появляются интенсивные полосы с максимумами на 2190 и 3600 см^{-1} , связанные с образованием центров $\equiv \text{Ge}-\text{H}$ и $\equiv \text{GeO}-\text{H}$ в сетке стекла. С помощью приведенного спектра КР, полученного на основе экспериментального спектра и с использованием результатов квантовохимического моделирования кластеров, включающих кислородный мостик

≡ Ge–O–Ge≡ и гидридные группы ≡ Ge–H, сделана оценка отношений концентраций в насыщенном водородом и затем облученном световоде. Рассчитанная на основе этих оценок концентрация гидридных групп ≡ Ge–H ($3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$) указывает на высокую эффективность фотохимических реакций с участием водорода в материале сердцевины таких световодов.

Во всех исследованных световодах при фотовозбуждении имеют место также реакции молекулярного H_2 с ГКДЦ, в результате которых образуются центры =GeH₂. С этими центрами связана полоса КР с максимумом вблизи 2140 см^{-1} , вклад которой в общую полосу с максимумом на 2190 см^{-1} для световодов с $C_{\text{GeO}_2} = 22\%$ оказывается больше, чем для световодов с $C_{\text{GeO}_2} = 97\%$.

В спектрах КР всех световодов, насыщенных водородом и подвергнутых термическому отжигу, отсутствует составляющая гидроксильной полосы с максимумом на 3530 см^{-1} , которая соответствует центру ≡ GeOH, имеющему водородную связь с атомом кислорода в цепочке ≡ Ge–O–Ge≡, и всегда наблюдается в спектрах германосиликатных КР-световодов, насыщенных водородом и подвергнутых УФ облучению.

В спектрах КР световодов с $C_{\text{GeO}_2} = 22\%$, в отличие от световодов с $C_{\text{GeO}_2} = 97\%$, при термо- или фотовозбуждении наблюдается появление полосы с максимумом на 3670 см^{-1} , связанной с наведением силанольных центров ≡ Si–OH в сетке стекла. Эффективное наведение центров ≡ Si–OH в сердцевине световода с $C_{\text{GeO}_2} = 22\%$ происходит, по-видимому, из-за наличия в сетке стекла большого количества напряженных мостиков ≡ Ge–O–Si≡, способных принять участие в термо- и фотохимических реакциях.

В световодах с $C_{\text{GeO}_2} = 97\%$ обнаружен новый механизм образования центров ≡ Ge–H, предположительно связанный с возбуждением напряженных связей в микрообластях, имеющих либо высокое содержание германия по отношению к кислороду, либо являющихся НКГ очень малых размеров. Этот механизм проявляется при переходе от облучения квантами с энергией 5.08 эВ к облучению квантами с энергией 3.72 и 2.41 эВ . Впервые зарегистрировано наведение центров ≡ Ge–H и ≡ GeOH при воздействии лазерного излучения с длиной волны 514.5 нм , соответствующей сравнительно низкой (2.41 эВ) энергии кванта.

Обнаружено образование НКГ с размерами $7-8 \text{ нм}$ в насыщенных водородом высоколегированных ($C_{\text{GeO}_2} = 97\%$) германосиликатных световодах при сравнительно низкой температуре отжига ($\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$). Подобный эффект не наблюдается в световодах с концентрацией GeO_2 в сердцевине 22% .

Авторы выражают благодарность сотрудникам НЦВО РАН А.А.Фролову за помощь в проведении некоторых экспериментов и В.М.Машинскому за плодотворные дискуссии и обсуждение полученных результатов. Работа частично поддержана РФФИ (грант № 01-02-16848) и грантом Президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2813.2006.2.

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. Dianov E.M., Mashinsky V.M. *J. Lightwave Technol.*, **23** (11), 3500 (2005).

3. Дианов Е.М., Рыбалтовский А.А., Семенов С.Л., Гурьянов А.Н., Хопин В.Ф. *Квантовая электроника*, **36** (2), 145 (2006).
4. Mashinsky V.M., Neustruev V.B., Dvoyrin V.V., Vasiliev S.A., Medvedkov O.I., Bufetov I.A., Shubin A.V., Dianov E.M., Guryanov A.N., Khopin V.F., Salgansky M. Yu. *Opt. Lett.*, **29** (22), 2596 (2004).
5. Mashinsky V.M., Medvedkov O.I., Neustruev V.B., Dvoyrin V.V., Vasiliev S.A., Dianov E.M., Khopin V.F., Guryanov A.N. *Proc. European Conf. Optical Communications (ECOC'2003)* (Rimini, Italy, 2003, Tu 1.7.2).
6. Lemaire P.J., Atkins R.M., Mizrahi V., Reed W.A. *Electron. Lett.*, **29** (13), 1191 (1993).
7. Atkins R.M., Lemaire P.J., Erdogan T., Mizrahi V. *Electron. Lett.*, **29** (14), 1234 (1993).
8. Erdogan T. *J. Lightwave Technol.*, **15** (8), 1277 (1997).
9. Green B.I., Krol D.M., Kosinski S.G., Lemaire P.J., Saeta P.N. *J. Non-Crystal. Sol.*, **168**, 195 (1994).
10. Dianov E.M., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V., Pyrkov Yu.N., Ky N.H., Limberger H.G., Salathe R.P. *Opt. Lett.*, **22** (23), 1754 (1997).
11. Дианов Е.М., Соколов В.О., Сулимов В.Б. *Квантовая электроника*, **24** (7), 617 (1997).
12. Dalle C., Cordier P., Depecker C., Niay P., Bernage P., Douay M. *J. Non-Crystalline Sol.*, **260**, 83 (1999).
13. Grubsky V., Starodubov D.S., Feinberg J. *Opt. Lett.*, **24** (11), 729 (1999).
14. Plotnichenko V.G., Rybalovskii A.O., Sokolov V.O., Koltashev V.V., Malosiev A.R., Popov V.K., Dianov E.M. *J. Non-Crystal. Sol.*, **281**, 25 (1999).
15. Plotnichenko V.G., Vasiliev S.A., Rybalovskii A.O., Koltashev V.V., Sokolov V.O., Klyamkin S.N., Medvedkov O.I., Rybalovskii A.A., Malosiev A.R., Dianov E.M. *J. Non-Crystal. Sol.*, **351**, 3677 (2005).
16. Vasiliev S.A., Medvedkov O.I., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., Rybalovskii A.O. *Opt. Lett.*, **31** (1), 11 (2006).
17. Малосиев А.Р., Плотниченко В.Г., Рыбалтовский А.О., Соколов В.О., Колташев В.В. *Неорганические материалы*, **39** (3), 1 (2003).
18. Mashinsky V.M., Dianov E.M., Neustruev V.B., Lavrishchev S.V., Guryanov A.N., Khopin V.F., Vechkanov N.N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2290**, 105 (1994).
19. Kusvanto H., Goutland F., Yahya A., Boukenter A., Querdane Y. *J. Non-Crystal. Sol.*, **280**, 277 (2001).
20. Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Dianov E.M. *J. Non-Crystal. Sol.*, **278**, 85 (2000).
21. Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Mashinsky V.M., Sidorov V.A., Guryanov A.N., Khopin V.F., Dianov E.M. *J. Non-Crystal. Sol.*, **296**, 88 (2001).
22. Васильев С.А., Дианов Е.М., Колташев В.В., Марченко В.М., Машинский В.М., Медведков О.И., Плотниченко В.Г., Пырклов Ю.Н., Сажин О.Д., Фролов А.А. *Квантовая электроника*, **25** (4), 341 (1998).
23. Nadzhafov B. A., Isakov G.I. *J. Appl. Spectroscopy*, **72** (3), 396 (2005).
24. Jang J.N., Kim H.G., Shin S.G., Kim M.S., Lee S.B., Kwack K.H. *J. Non-Crystal. Sol.*, **259**, 156 (1999).
25. Lancry M., Poumellec B., Niay P., Douay M., Cordier P., Depecker C. *J. Non-Crystal. Sol.*, **351**, 3773 (2005).
26. Awazu K., Kawazoe H., Yamane M. *J. Appl. Phys.*, **68** (6), 2713 (1990).
27. Atkins R.M., Espindola R.P. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1068 (1997).
28. Galeener F.L., Sen P.N. *Phys. Rev. B*, **17** (4), 1928 (1978).
29. Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Dianov E.M., Koltashev V.V., Grishin I.A., Churbanov M.F. *Opt. Lett.*, **30** (10), 1156 (2005).
30. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
31. Stevens W.J., Balsch H., Krauss M. *J. Chem. Phys.*, **81** (12), 6026 (1984).
32. Gundary T.R., Stevens W.J. *J. Chem. Phys.*, **98** (7), 5555 (1993).
33. Amado A.M., Ribeiro-Claro P.J.A. *J. Mol. Struct.*, **469** (1–3), 191 (1999).
34. Ribeiro-Claro P.J.A., Amado A.M. *J. Mol. Struct.*, **528** (1–3), 19 (2000).
35. Aroikin E.V., Mashinsky V.M., Neustruev V.B., Sidorin Y.S. *J. Non-Crystal. Sol.*, **179**, 243 (1994).