

Спектральные проявления висмутовых центров на разных стадиях процесса FCVD

А.С.Зленко, В.М.Машинский, Л.Д.Исхакова, Р.П.Ермаков, С.Л.Семенов, В.В.Колташев

Исследовано поведение ионов висмута в не содержащем других легирующих добавок кварцевом стекле на различных технологических этапах метода FCVD (furnace chemical vapor deposition). Осуществлено спектроскопическое и рентгенофазовое исследование пористых слоев, отожженных и остеклованных в разных атмосферах, раствора хлорида висмута в ацетоне, используемого для пропитки пористого слоя, а также итоговой заготовки и дырчатых световодов, вытянутых в различных условиях. Вытяжка в восстановительных условиях сохраняет присутствующие в заготовке висмутовые активные центры, люминесцирующие в видимой и ИК областях длин волн, а вытяжка в окислительных условиях приводит к исчезновению этих центров. Показано, что отжиг в восстановительных условиях световодов, вытянутых в окислительных условиях, приводит к образованию полос поглощения висмутовых ИК центров (ВИКЦ) и одновременному росту фоновых потерь. В реализованных условиях отжига (атмосфера аргона, $T_{max} = 1100^\circ\text{C}$, продолжительность 30 мин) концентрация ВИКЦ достигает максимума и начинает убывать, тогда как фоновые потери только увеличиваются.

Ключевые слова: оптические висмутовые центры, пористый слой, кварцевое стекло, волоконная заготовка, висмутовый световод, FCVD, ацетон, хлорид висмута.

1. Введение

Волоконные световоды на основе кварцевого стекла, легированного висмутом, с различным составом сердцевин ($\text{Bi:Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, $\text{Bi:GeO}_2:\text{SiO}_2$, $\text{Bi:P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2$) позволяют получать лазерную генерацию в диапазоне 1140–1550 нм [1–7], поэтому они перспективны для волоконно-оптических линий связи в качестве активной среды оптических усилителей [8]. Но физическая природа висмутовых инфракрасных центров (ВИКЦ) до сих пор не установлена. Было выдвинуто большое количество гипотез и моделей (см., напр., обзор [9]), но ни одна из них не подтверждена. Решение данной проблемы осложняется высокой зависимостью спектроскопических свойств висмутовых центров от состава стекла и технологических условий его изготовления. Поэтому представляет интерес как детальное исследование простейшей системы Bi:SiO_2 , так и изучение поведения висмута на разных технологических этапах, т.е. его переходов в различающиеся своими свойствами состояния. Настоящая работа посвящена детальному экспериментальному исследованию поведения ионов висмута в кварцевом стекле, не содержащем других легирующих добавок, на различных технологических этапах метода FCVD [10, 11] (furnace chemical vapor deposition – модификация метода MCVD, в которой горелка заменяется печью). Уже опубликован ряд работ [12–18], в которых исследуются стекла такого состава, настоящая работа является продолжением [17]. Было осуществлено спектроскопическое исследование раствора, использовавшегося

для пропитки пористого слоя, спектроскопическое исследование пористых слоев, отожженных и остеклованных в разных атмосферах и спектроскопическое исследование итоговой заготовки и световода с висмутом в стекле.

2. Спектроскопические свойства раствора хлорида висмута(III) в ацетоне

Для легирования заготовок висмутом пористый слой пропитывался раствором хлорида висмута BiCl_3 в ацетоне $\text{CH}_3\text{--C(O)--CH}_3$. Стоит отметить, что предлагаемое использование ацетона в качестве растворителя дает ряд преимуществ по сравнению с кислотами: ацетон менее опасен, обладает меньшей вязкостью и поэтому быстрее пропитывает пористый слой, значительно быстрее испаряется и, следовательно, требует гораздо меньшего времени на осушку пористого слоя после пропитки.

Исходный бесцветный кристаллический порошок хлорида висмута(III) при возбуждении излучением азотного лазера (337 нм) слабо люминесцировал синим светом (повидимому, люминесценция обусловлена ионами Bi^{3+}), и после кратковременного воздействия (1–2 мин, $\sim 1 \text{ Вт/см}^2$) в зоне облучения образовывалось черное пятно. Известно, что хлорид висмута(III) подвержен фотодиссоциации при облучении в УФ диапазоне длин волн (не более 365 нм [19]), что, очевидно, и происходило в нашем случае. Отметим, что после потемнения люминесценция BiCl_3 полностью исчезала.

Окраска раствора хлорида висмута в ацетоне с увеличением концентрации изменялась от желтой до темно-коричневой, практически черной. После испарения ацетона из раствора при комнатной температуре в пробирке оставалось смолистое вещество черного цвета – очевидно, продукт реакции хлорида висмута и ацетона. В литературе реакция BiCl_3 с ацетоном не описана, но, как объясняется в работе [20], в кетонах под действием галогени-

А.С.Зленко, В.М.Машинский, Л.Д.Исхакова, Р.П.Ермаков, С.Л.Семенов, В.В.Колташев. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: aszlenko@fo.gpi.ru

Поступила в редакцию 1 октября 2012 г., после доработки – 21 декабря 2012 г.

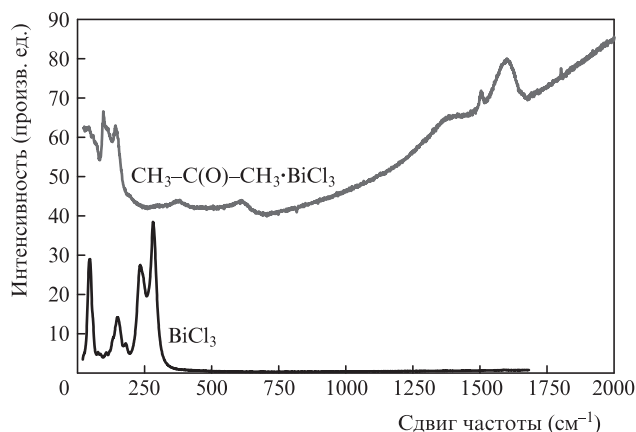


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3\cdot\text{BiCl}_3$ и BiCl_3 .

дов висмута могут происходить альдольная конденсация (галогениды висмута могут выступать в роли катализатора) и другие реакции нуклеофильного присоединения по связи C=O (BiX_3 взаимодействует с уединенной электронной парой кислорода карбонильной группы O_{CO} , увеличивая положительный заряд на углероде). Тем не менее, какие конкретно вещества образуются в процессе реакции BiCl_3 с ацетоном, на текущий момент неизвестно. Далее для продуктов реакции используется обозначение $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3\cdot\text{BiCl}_3$ [20]. То, что BiCl_3 прореагировал с ацетоном, а не просто явился катализатором альдольной самоконденсации ацетона, дополнительно подтверждается полным различием спектров комбинационного рассеяния BiCl_3 и черного вещества (рис.1).

Для вещества $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3\cdot\text{BiCl}_3$ был проведен рентгеновский микроанализ. Химический состав измерялся при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) модели JSM 5910LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments. Исследуемый образец приготавливался следующим образом: на подложку из кварцевого стекла наливался 5%-ный раствор BiCl_3 в ацетоне и после испарения растворителя проводились эксперименты. На микрофотографиях данного вещества (рис.2), сделанных в отраженных электронах в режиме Z-контраста, видно, что оно весьма неоднородно по составу и образует достаточно большие области (с линейными размерами 200–600 мкм, рис.2,а), отличающиеся друг от друга средней концентрацией висмута (точки и области, в которых была измерена концентрация висмута, отмечены на рис.2,а–г). Из фотографий на рис.2,в–ж, сделанных при еще большем увеличении, видно, что относительно крупные области на рис.2,а (с одинаковой средней концентрацией висмута) также неоднородны. При наибольшем увеличении (рис.2,ж) видны сферические частицы размером ~ 500 нм, в которых отношение концентраций Bi и Cl составляет 1:3. Ввиду образования таких частиц, а также поскольку рентгенофазовый анализ (дифрактометр D8 DISCOVER с GADDS, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) показал рентгеноаморфность данного вещества, можно предположить, что молекула BiCl_3 входит без разложения в состав одного из продуктов реакции.

На рис.3 показаны спектры поглощения раствора BiCl_3 в ацетоне при различных концентрациях BiCl_3 . Спектр поглощения определялся как разность спектров пропускания раствора BiCl_3 в ацетоне и чистого ацетона с норми-

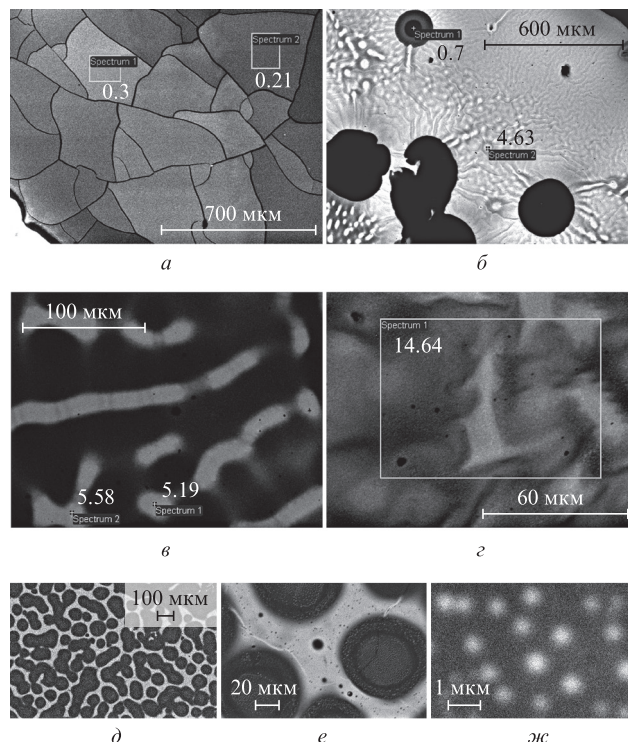


Рис.2. Фотографии $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3\cdot\text{BiCl}_3$, сделанные при помощи СЭМ. Рядом с обозначенными точками и областями приведена соответствующая концентрация висмута (в ат.%).

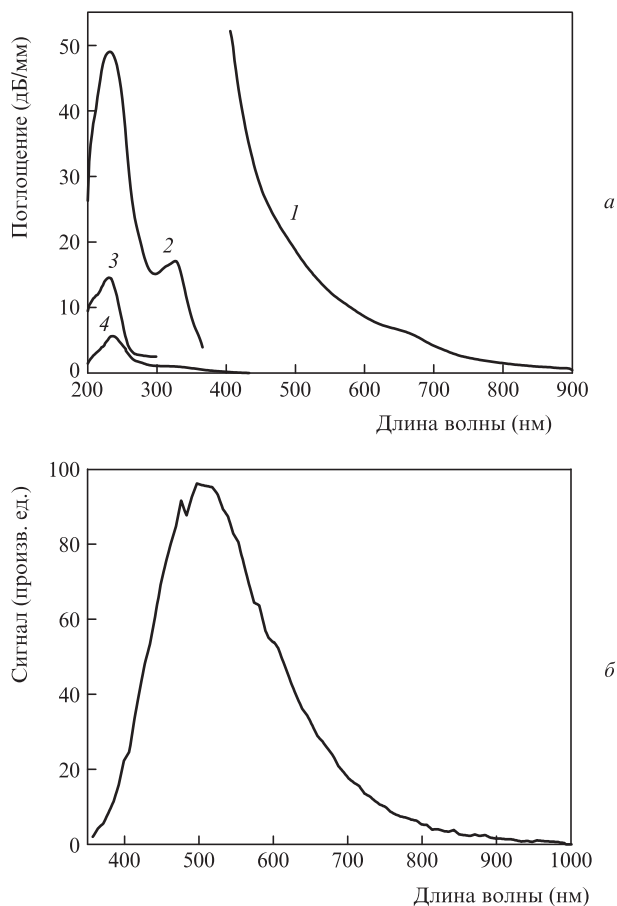


Рис.3. Спектры поглощения раствора BiCl_3 в ацетоне при массовой доле BiCl_3 5% (1), 0.04% (2), 0.008% (3), 0.001% (4) (а), а также спектр люминесценции раствора BiCl_3 в ацетоне с массовой долей 5% при возбуждении на $\lambda = 337$ нм (б).

ровкой на толщину кюветы. Заметны сильные полосы поглощения в УФ области с максимумами на 230 и 330 нм. В видимой области спектра можно выделить относительно слабые полосы поглощения около 500 и 650 нм. Спектр люминесценции раствора (рис.3,б) представляет собой широкую полосу, с максимумом на 500 нм и шириной 190 нм, время жизни составило ~ 0.9 мкс. Люминесценции в ИК области (1000–1750 нм) при возбуждении на 337 и 975 нм не обнаружено. Все приведенные в настоящей работе спектры люминесценции, если это не оговорено особо, измерялись при помощи оптического анализатора спектра Ando AQ-6315A при комнатной температуре. В растворе фотохимическая реакция не наблюдалась, и интенсивность люминесценции была постоянной во время измерений. Вещество $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3\cdot\text{BiCl}_3$ обладало таким же спектром люминесценции, как и раствор. Таким образом, можно полагать, что ВИКЦ в данном растворе и веществе отсутствует.

3. Спектроскопическое исследование пористых слоев, отожженных и остеклованных в разных атмосферах и при разной температуре

Для проведения данного исследования было изготовлено несколько однотипных объемных образцов, представляющих собой равные части кварцевой трубы диаметром 20 мм с нанесенным на ее внутреннюю поверхность методом FCVD пористым слоем толщиной ~ 300 мкм (рис.4,б). Данные образцы пропитывались раствором BiCl_3 в ацетоне и выдерживались при комнатной температуре до испарения растворителя. Затем они подвергались различным температурным обработкам с последующим исследованием их люминесценции и поглощения.

Отжиг пропитанных образцов при температурах 1000, 1200 и 1400 °С в течение 1 ч в атмосфере воздуха. Образцы, пропитанные один раз 5%-ным раствором BiCl_3 в ацетоне, отжигались в печи в атмосфере воздуха. При такой термообработке пористый слой не остекловывался. При этом различия люминесцентных характеристик отожженных и неотожженных (также пропитанных) образцов выявить не удалось. У образцов отсутствовала ИК люминесценция при возбуждении в ультрафиолетовом (337 нм), видимом (454, 488, 514, 567, 647, 676 нм) и инфракрасном (975, 1064 нм) диапазонах. Таким образом, в данных условиях висмут не образует в кварцевом стекле ИК центров. При возбуждении на длине волны 337 нм у образцов наблюдалась слабая люминесценция, характерная для $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3\cdot\text{BiCl}_3$ (см. рис.3), при этом до отжига интенсивность данной люминесценции была значительно выше. Также в процессе отжига пропитанные пористые слои изменяли окраску со светло-коричневой на белую. Это можно объяснить как окислением, так и частичным испарением $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3\cdot\text{BiCl}_3$ при нагреве на воздухе. На отожженных образцах был проведен рентгенофазовый анализ. Обнаружить кристаллические фазы соединений висмута не удалось.

Проплав части пористого слоя в атмосфере воздуха. Образец был трижды пропитан 5%-ным раствором BiCl_3 в ацетоне. После испарения растворителя часть пористого слоя в виде тонкой полосы вдоль трубы (рис.4) была остеклована на воздухе с помощью пропан-кислородной горелки при температуре 1900 °С.

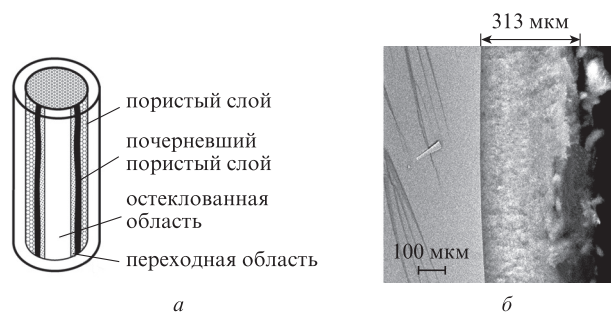


Рис.4. Внешний вид образца, у которого часть пористого слоя была остеклована в атмосфере воздуха (а) и фотография границы пористого слоя с кварцевой трубой, сделанная при помощи СЭМ (б); 313 мкм – приблизительная толщина пористого слоя.

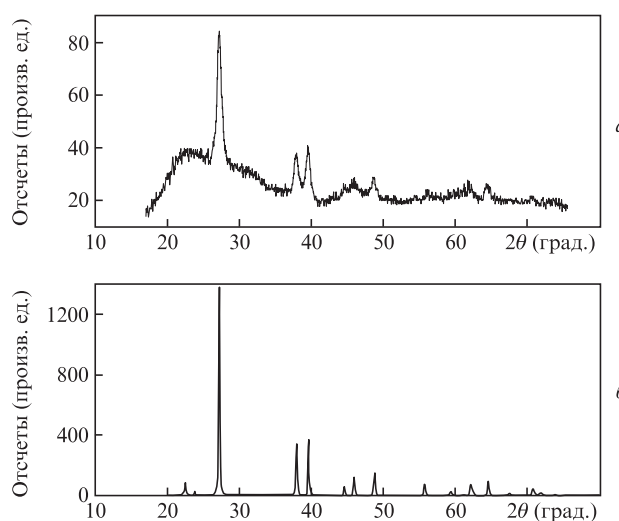


Рис.5. Сравнение рентгенограмм пористого слоя (а) и металлического висмута (б); ICDD Card 44-1246.

В результате нагрева пористый слой превратился в стекло желтого оттенка толщиной ~ 60 мкм. При этом верхняя (граничащая с воздухом) поверхность пористого слоя (шириной ~ 3 мм) в непосредственной близости (с обеих сторон) от остеклованной области почернела (рис.4,а). По данным рентгенофазового анализа в пористом слое, приобретаем при термообработке темный оттенок, содержатся кристаллы металлического висмута (рис.5). Размер кристаллов (областей когерентного рассеяния), оцениваемый по формуле Шеррера–Селякова, составляет ~ 20 нм. Необходимо отметить, что почернела именно поверхность пористого слоя, а внутри он остался белым (это было заметно на изломе). Данный эффект объясняется испарением висмута при проплавлении пористого слоя и осаждением паров висмута (в процессе термофореза) в его близлежащей области с образованием кристаллов металлического висмута. Проведенный опыт показывает, что в процессе изготовления волоконной заготовки на этапе остекловывания пропитанного пористого слоя и схлопывания трубы происходит непрерывный процесс испарения и осаждения висмута, и это дополнительно может осложнять производство заготовки с равномерной концентрацией висмута по ее длине.

На микрофотографиях (рис.6) различных областей образца с рис.4,а видно, как термообработка изменяет их микроструктуру и распределение висмута. На рис.6,а показан граничный участок между пористым слоем (рис.6,б)

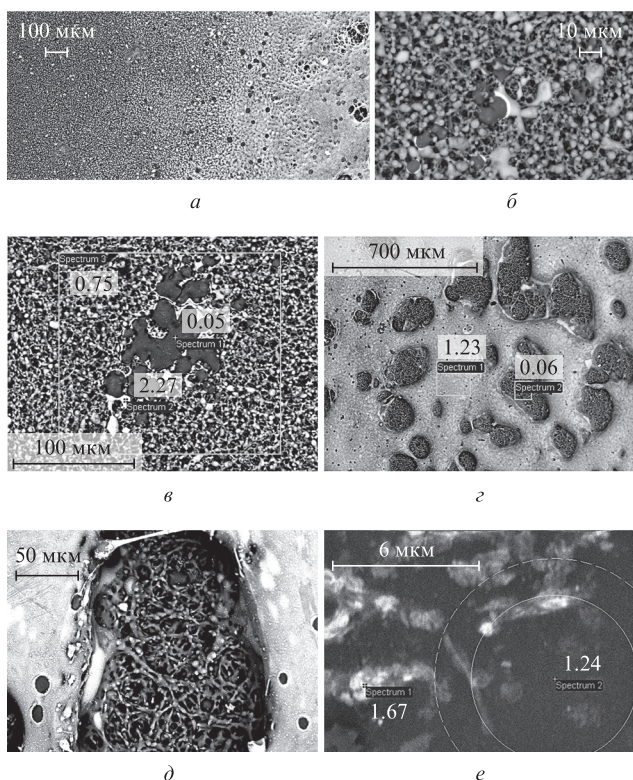


Рис.6. Фотографии показанного на рис.4 образца, сделанные в различных его областях при помощи СЭМ в режиме отраженных электронов в Z-контрасте: область пористого слоя (слева) и переходная область (справа) (а), область пористого слоя (б), образование участка стекла (размером ~100 мкм) в переходной области (ближе к области пористого слоя) (в), образование стекла в переходной области (ближе к остеклованной области) (г), один из «кратеров», заметных на предыдущей фотографии, в увеличенном масштабе (д) и остеклованная область (е). Числами обозначена концентрация висмута в ат.% в отмеченных точках и участках.

и переходной областью. Из рис.6,а, в, г, д следует, что переходная область представляет собой пористый слой, на внешней поверхности которого начинает образовываться стекло, легированное висмутом. Образование стеклянной пленки в переходной области на внешней поверхности пористого слоя можно объяснить тем, что в процессе остекловывания нагретые газы движутся из области, нагреваемой горелкой с высокой температурой, в соседние области с более низкой температурой и при этом нагревают пористый слой в переходной области до температуры плавления, начиная с его поверхности. По-видимому, аналогичный процесс имеет место и на этапе остекловывания пористого слоя при изготовлении заготовки методом FCVD (ранее это было показано для MCVD-процесса [21]). В переходной области ближе к пористому слою (рис.6,в) на фоне основной пористой структуры образуются участки стекла с разной концентрацией висмута – темные (0.05 ат.% Вi) и светлые (2.27 ат.% Вi). На рис.6,г показана переходная область ближе к остеклованной области. В процессе остекловывания стекло получается достаточно неоднородного состава, что видно из рис.6,е. При этом на рентгенограммах, снятых на разных участках остеклованной области, кристаллических фаз не обнаружено. Люминесценция данного образца исследовалась в двух областях: в остеклованной области и на узкой (~1 мм) переходной области (рис.4,а). Форма спектров люминесценции в обеих областях была одинакова. На рис.7

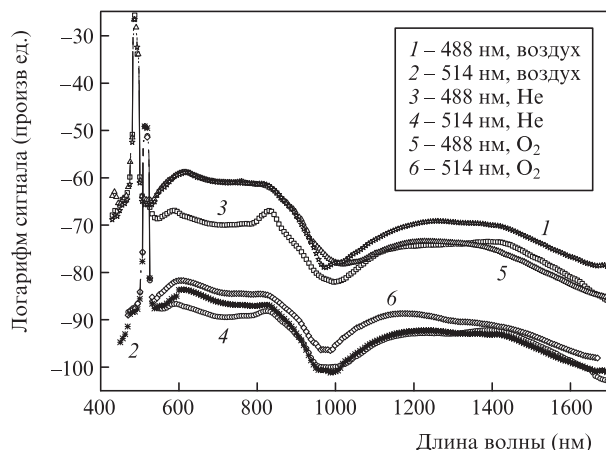


Рис.7. Спектры люминесценции слоев, остеклованных в атмосфере воздуха (1, 2) (образец, показанный на рис.4,а, пропитан 3 раза), гелия (3, 4) (образец пропитан 1 раз), кислорода (5, 6) (образец пропитан 1 раз). Кривые для сравнения формы совмещены по рассеянному излучению накачки.

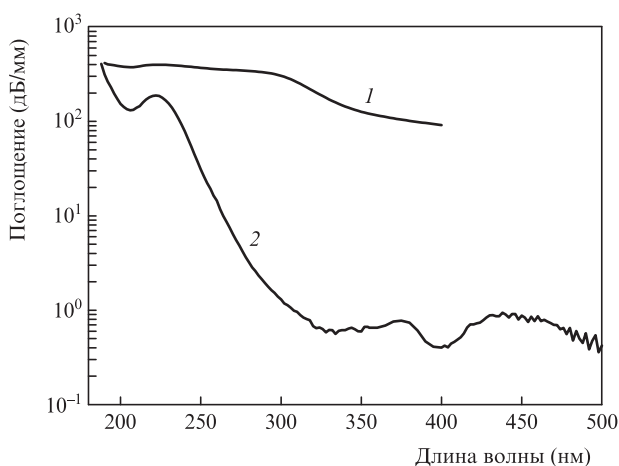


Рис.8. Спектры поглощения остеклованного в атмосфере воздуха слоя (1) и заготовки zSbI (2) (см. разд.4).

(кривые 1, 2) показаны спектры люминесценции только для остеклованной области.

Спектр поглощения в остеклованном слое толщиной ~60 мкм данного образца показан на рис.8. Заметны сильные широкие полосы поглощения с локальными максимумами на 222 и 290 нм и край полосы еще более интенсивного поглощения в области длин волн короче 210 нм.

Остекловывание пористого слоя в нейтральной (гелий) и окислительной (кислород) атмосферах. Образцы были пропитаны 5%-ным раствором BiCl_3 в ацетоне и после испарения растворителя остеклованы в нейтральной (гелий) или окислительной (кислород) атмосферах. На рис.7 (кривые 3–6) приведены спектры люминесценции данных слоев. Заметно, что в зависимости от атмосферы соотношение между полосами люминесценции немного изменяется. Так, по сравнению с образцом, остеклованным в атмосфере воздуха, у образца, остеклованного в атмосфере гелия, немного более выражены полосы с максимумами в районе 830 и 1420 нм, а у образца, остеклованного в атмосфере кислорода, сильнее выражена полоса в районе 1150 нм. Однако в целом различия спектров люминесценции образцов невелики. Обнаружить кристаллические фазы соединений висмута в этих образцах не удалось.

4. Исследование волоконной заготовки с висмутом в кварцевом стекле, не содержащем других легирующих добавок

Для изготовления волоконной заготовки использовался метод FCVD в комбинации с пропиткой пористого слоя раствором хлорида висмута в ацетоне (как и в работе [17]). Пористый слой (толщина ~ 300 мкм) был трижды пропитан 5%-ным раствором BiCl_3 в ацетоне, после каждой пропитки осуществлялась сушка. Затем пористый слой остекловывался в атмосфере кислорода при температуре 1900°C (толщина проплавленного слоя ~ 60 мкм). Непосредственно после остекловывания пористого слоя осуществлялась усадка трубы до меньшего диаметра, которая происходила также в атмосфере кислорода при температуре 2000°C . Заключительный этап – схлопывание трубы в заготовку при температуре 2100°C , при этом поток газа в трубу перекрывался (но в трубе оставался кислород, поданный туда ранее). Фотография поперечного среза данной заготовки (обозначим ее zsBi) и изображение, полученное с помощью СЭМ, приведены на рис.9. Диаметр сердцевины, т.е. области, легированной висмутом, равен ~ 1.6 мм.

В заготовке zsBi максимальная концентрация висмута, измеренная методом рентгеновского микроанализа, составила примерно 0.03 ат.%. (данное значение является приближенным, поскольку оно ненамного превышает предел чувствительности метода – 0.02 ат.%). С учетом пористости ($\sim 80\%$) концентрация висмута в пропитанном пористом слое после сушки составляет ~ 1.2 ат.%. Таким образом, основная часть висмута испаряется в процессе остекловывания пористого слоя, усадки трубы и схлопывания заготовки (в стекле сердцевины остается $\sim 1/40$ от введенного в пористый слой висмута). Очевидно, что при таких потерях трудно обеспечить изготовление световодов с заданными оптическими свойствами, а также воспроизводимость висмутовых световодов (склонность висмута к испарению в процессе изготовления волоконной заготовки упоминалась также в работах [22–24]).

Спектр поглощения в УФ области, измеренный для заготовки, показан на рис.8 (кривая 2). В нем, так же как и в спектре поглощения слоя (рис.8, кривая 1), заметна сильная полоса в области 222 нм и край поглощения в области $\lambda < 210$ нм, но при этом отсутствует в явном виде полоса на 290 нм. Видны также максимумы на 380 и 440 нм. Необходимо отметить, что существенное различие спектров поглощения слоя и заготовки может быть объяснено образованием в остеклованном слое наночастиц металличе-

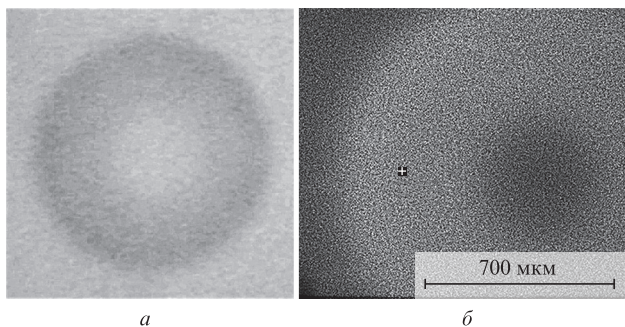


Рис.9. Изображения сердцевины заготовки zsBi , сделанные на шайбе толщиной 1 мм фотоаппаратом при освещении белым светом (а) и с помощью СЭМ (б). Максимальная концентрация висмута, измеренная в отмеченной точке, составила примерно 0.03 ат.%.

ского висмута или висмута-хлоридных комплексов (хлор-висмутатов). Рентгенофазовый анализ не обнаружил наночастиц металлического висмута в слое (что может быть связано с их очень малым размером), однако высокий уровень серого поглощения может свидетельствовать о присутствии этих частиц в стекле [18]. Образование хлор-висмутатов в стекле также представляется вполне возможным, если учесть, что хлор является основной технологической примесью в процессах FCVD/MCVD (на уровне $\sim 0.1\%$ [25,26]), и легирование при помощи раствора хлорида висмута может дополнительно увеличить концентрацию хлора.

Спектроскопические свойства данных комплексов в растворах с концентрацией висмута ~ 15 ppm изучались в работах [27–29]. Интересно отметить, что полосы поглощения в остеклованном слое на 222 и 290 нм очень хорошо совпадают с максимумами поглощения Bi^{3+} и BiCl_3 . Отсутствие в явном виде полосы поглощения на 290 нм в заготовке может свидетельствовать о том, что BiCl_3 испаряется либо разлагается в процессе схлопывания заготовки. На рис.10 показаны спектры люминесценции заготовки zsBi при различных длинах волн возбуждения. Спектры визуально можно разделить на две широкие составные полосы – на 500–1000 нм и на 1000–1700 нм. В то

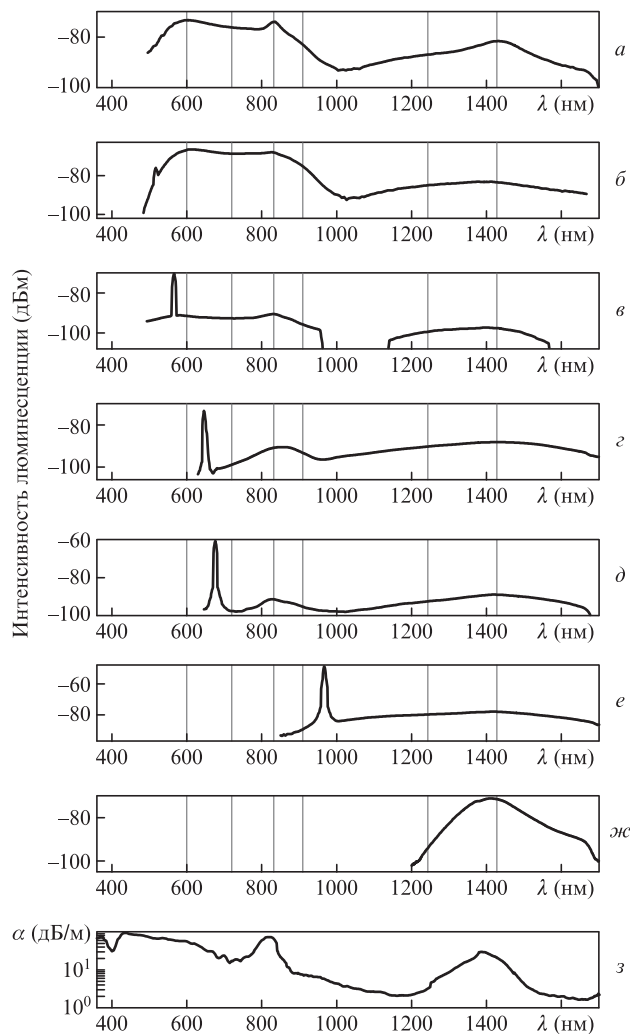


Рис.10. Спектры люминесценции заготовки zsBi при длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 337$ (а), 514 (б), 568 (в), 647 (г), 676 (д) и 975 нм (е). Спектр люминесценции при возбуждении на $\lambda_{\text{ex}} = 1330$ нм (ж) и спектр поглощения (з) измерялись в световоде sBi [17].

же время при возбуждении на 647, 676 и 1330 нм видны относительно узкие полосы около 855, 830 и 1410 нм соответственно с шириной ~ 100 нм. В области 500–1000 нм можно выделить по меньшей мере три основных максимума – около 600, 720 и 830 нм. Максимум около 720 нм явно не выражен, но разложение спектра люминесценции на гауссовы компоненты дает приемлемое качество только при числе компонент не менее трех. Заметно также плечо около 910 нм. Максимумы около 600 и 830 нм являются люминесценцией Bi^{2+} и ВИКЦ соответственно [30]. Природа полосы около 720 нм не ясна. Полоса люминесценции в области 1000–1700 нм также имеет составной характер. В данной области можно выделить не менее двух максимумов – на 1240 и 1425 нм.

На рис.11 показаны профили показателя преломления (ППП), расчетной концентрации висмута, поглощения и люминесценции заготовки zsBi . ППП был измерен в поперечном сечении заготовки при помощи прибора P102 (York Technology) с разрешением 5 мкм по радиусу заготовки и ~ 0.0001 по показателю преломления. Диаметр сердцевинки, определенный по ППП, составлял 1.6 мм. Концентрация висмута была рассчитана по ППП при по-

мощи отношения $\Delta n/C_{\text{Bi}} \approx 0.015$ (ат.%) $^{-1}$ [22]. Положение нуля концентрации висмута выбрано в точке, где радиус заготовки $r = 0$. Видно, что показатель преломления при $r = 0$ и $r > 0.8$ мм имеет разные значения. Это можно объяснить тем, что синтетическое кварцевое стекло опорной трубы Suprasil-F300 Heraeus имеет большую концентрацию примеси хлора, чем в центре заготовки, где она близка к нулю [25].

Профили поглощения и люминесценции измерялись на поперечных срезах заготовки толщиной 0.04 и 1 мм (рис.11). Люминесценция возбуждалась излучением на 337 нм, лазерный пучок фокусировался в пятно диаметром ~ 50 мкм, образец передвигался в пучке с шагом 100 мкм. При измерении профили поглощения монохроматический зондирующий пучок ограничивался прямоугольной диафрагмой 50×200 мкм. С учетом расходимости зондирующего пучка на толщине образца пространственное разрешение для профилей поглощения составляло ~ 150 мкм.

Как видно из рис.11, наибольшим сходством с ППП обладает профиль поглощения на 222 нм. Полоса поглощения с максимумом в области 210–230 нм наблюдается в широком классе веществ, содержащих висмут, и приписывается Bi^{3+} [27–29, 31–39]. С другой стороны, основным оксидом висмута является Bi_2O_3 , в который висмут входит в виде Bi^{3+} . Поэтому наблюдаемое сходство данных профилей свидетельствует о том, что изменение показателя преломления стекла данного состава вызвано висмутом со степенью окисления +3. Эти заключения косвенно подтверждаются проведенными на данной заготовке ЭПР-измерениями. Поскольку обнаружить какой-либо ЭПР-сигнал, связанный с висмутом (например, от Bi^+ , Bi^{2+} , Bi^{4+}), не удалось (аналогично [40–43]), то вероятно, что в стекле висмут находится преимущественно в непарамагнитном состоянии, каким, в частности, и является Bi^{3+} . ВИКЦ же образуются в процессе восстановления висмута (о чем свидетельствует ряд работ (см., напр., [17, 18, 44–46]), а также описанные ниже эксперименты) и, очевидно, составляют небольшую часть от общей концентрации висмута.

Другую группу сходных между собой профилей составляют профили поглощения на длинах волн 380 и 440 нм (максимумы соответствующих полос поглощения, см. рис.8). Эти полосы близки по спектральному расположению и каждая из них состоит из нескольких компонент [15], поэтому сходство их распределений по сечению заготовки позволяет предположить их принадлежность центрам, близким по природе или происхождению.

Третья группа сходных профилей представлена радиальными распределениями интенсивности люминесценции на длинах волн 600, 720 и 830 нм. Известно, что полоса на 600 нм принадлежит двухвалентному висмуту, а полоса на 830 нм – ВИКЦ [30], однако сходство профилей этих полос означает, что образование таких центров происходит в одном или, по крайней мере, в тесно связанных друг с другом процессах (в этих же процессах образуется и центр с полосой люминесценции около 720 нм). Поскольку центры видимой и ИК люминесценции образуются в процессе восстановления висмута [17], профили люминесценции показывают область, в которой висмут находится в восстановленном состоянии. Стоит отметить, что, несмотря на значительное сходство профилей люминесценции, радиальное положение их максимумов изменяется от 0.4 (для люминесценции около 600 нм) до 0.5 мм (для люминесценции около 830 нм).

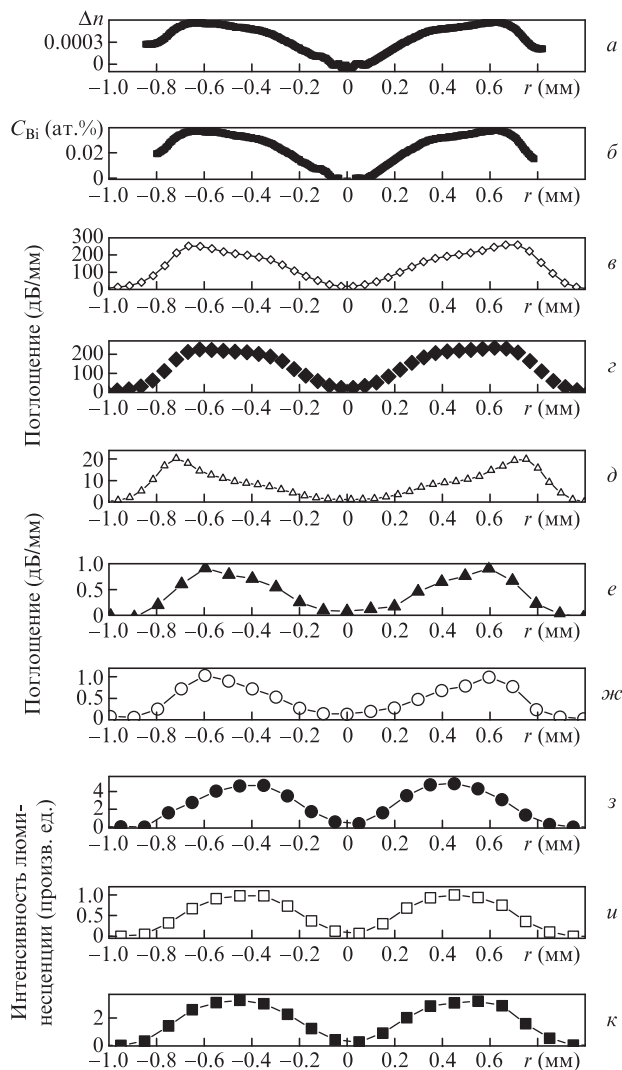


Рис.11. Профиль показателя преломления ($\Delta n = n_{\text{core}} - n_{\text{clad}}$) (а); профиль концентрации висмута, рассчитанной по ППП (б); профили поглощения на $\lambda_{\text{abs}} = 198$ (в), 222 (г), 258 (д), 380 (е) и 440 нм (зс); профили люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм) на $\lambda_{\text{em}} = 600$ (з), 720 (и) и 830 нм (к). Ошибка измерения не превышает размера символа.

Наконец, профиль поглощения на 258 нм наиболее сильно отличается от всех других, поскольку в нем доминирует максимум вблизи границы сердцевина–оболочка. Значительная особенность профиля на этой длине волны показывает вклад поглощения висмутовых центров, отличных от Bi^{3+} , Bi^{2+} и ВИКЦ, и может объясняться сильным влиянием хвоста полосы поглощения наночастиц металлического висмута в кварцевом стекле с максимумом около 5 эВ (248 нм) [47, 48]. Таким образом, профиль на рис.11,д может показывать распределение наночастиц металлического висмута в заготовке zsBi . Расположение максимумов в этом профиле наиболее близко к границе легированной сердцевины с оболочкой из кварцевого стекла и коррелирует с максимумом дефицита кислорода, который должен реализовываться в этой области сердцевины (например, по аналогии с положением германиевых кислородно-дефицитных центров (КДЦ) в германо-силикатных заготовках, изготовленных МСVD-методом [25, 49]).

Рассмотрим более подробно процесс получения заготовки методом FCVD. Первоначально, после продолжительной пропитки пористого слоя раствором BiCl_3 в ацетоне, распределение висмута однородно по толщине пористого слоя, состоящего из частиц SiO_2 субмикронного размера с осажденным на их поверхности $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3\cdot\text{BiCl}_3$. В процессе остекловывания пористого слоя в потоке кислорода температура повышается до 1900 °С. Поскольку кислород является более сильным окислителем, чем BiCl_3 , логично предположить, что происходит сгорание углеводородной составляющей соединения $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3\cdot\text{BiCl}_3$ с образованием углекислого газа и воды, а также окисление молекулы BiCl_3 с образованием Bi_2O_3 и Cl_2 (выделение Cl_2 подтверждается тем, что в процессе остекловывания пористого слоя внутри опорной трубы появляется газ желто-зеленого цвета). Окисление BiCl_3 , по-видимому, происходит в соответствии со следующими уравнениями реакций [50]: $2\text{BiCl}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Bi(Cl)O} + 2\text{Cl}_2$ (в диапазоне температур 250–350 °С образуется оксихлорид висмута) и $3\text{Bi(Cl)O} = \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiCl}_3$ (в диапазоне температур 575–600 °С образуется оксид висмута).

Температуры плавления и кипения данных соединений висмута приведены в табл.1 [50]. Очевидно, что при температуре 1900 °С концентрация висмута в виде оксида должна быть преобладающей. При этом испарение оксида висмута происходит в основном с его разложением по реакции $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 2\text{Bi} + 1.5\text{O}_2$. В частности, парогазовая смесь над оксидом висмута даже при $T = 890$ °С на 85% состоит из Bi , Bi_2 и O_2 , тогда как концентрация мономерных и димерных молекул Bi_2O_3 составляет только 5% [51]. Разложение Bi_2O_3 в процессе остекловывания пористого слоя дополнительно подтверждается образованием кристаллов металлического висмута (рис.5) в почерневшем пористом слое (рис.4,а). Таким образом, парогазовая смесь, образующаяся в пористом слое и состоящая в основном из атомов и молекул Bi , Bi_2 , O_2 , Cl_2 , вытекает из его объема

в поток газа (кислорода или гелия) внутри трубы, диффундируя через относительно большую толщину пористого слоя (несколько тысяч слоев частиц SiO_2). Часть висмута, пропорциональная его концентрации в парогазовой смеси, захватывается поверхностью частиц SiO_2 и растворяется в их объеме. Следовательно, чем дальше от поверхности пористого слоя, граничащей с кислородом (т.е. ближе к поверхности опорной трубы), находится осажденное стекло, тем больше должна быть концентрация висмута. Область $0.3 < r < 0.7$ мм в заготовке соответствует этой модели (см. рис.11,а,б,в).

Для объяснения более быстрого спада концентрации висмута и, следовательно, показателя преломления в области $0 < r < 0.3$ мм и смещения максимума в профилях люминесценции к центру заготовки учтем, что, по-видимому, оксид висмута, растворенный в матрице стекла на стадии остекловывания, также склонен к диссоциации на висмут и кислород при нагревании в процессе схлопывания заготовки с последующей аудиффузией продуктов диссоциации из остеклованного слоя. Однако вследствие того, что коэффициент диффузии висмута меньше коэффициента диффузии кислорода, область, обедненная висмутом, имеет меньший размер ($0 < r < 0.3$ мм, как это видно на ППП) по сравнению с областью, обедненной кислородом ($0.3 < r < 0.7$ мм, как это видно на профилях люминесценции). Данная модель объясняет радиальные распределения, представленные на рис.11, и согласуется с выводом о формировании ППП за счет Bi^{3+} , а профилей люминесценции за счет более восстановленного (субвалентного) висмута. Ранее аналогичными процессами объяснялось образование повышенной концентрации германиевых КДЦ в центральной и периферийной областях сердцевины в МСVD-заготовках из германо-силикатного стекла [25, 49].

Важнейшее значение для справедливости данной модели имеет вопрос о концентрации «свободного», т.е. способного относительно легко диффундировать, кислорода в стекле, легированном висмутом, а именно: она должна быть больше, чем концентрация, соответствующая растворимости кислорода при данных температуре и давлении кислорода в окружающей атмосфере. «Свободный» кислород образуется в результате диссоциации оксида висмута в концентрации порядка атомной концентрации висмута (на каждый атом висмута приходится 3/4 молекулы кислорода), поскольку диссоциацией SiO_2 можно пренебречь [51].

В заготовке zsBi при концентрации висмута 0.03 ат.% полная диссоциация оксида висмута при $T = 2000\text{--}2100$ °С соответствует концентрации «свободного» кислорода в стекле $\sim 1.5 \times 10^{19}$ см⁻³. Известно, что растворимость кислорода в кварцевом стекле составляет $\sim 2 \times 10^{-3}$ при температуре 950–1100 °С, т.е. в равновесном состоянии концентрация кислорода в стекле примерно в 500 раз меньше концентрации молекул в окружающей кислородной атмосфере [52]. Как правило, растворимость газов в стекле не сильно зависит от температуры [53], поэтому для оценок можно использовать это значение и для температур ~ 2000 °С.

Поскольку концентрация кислорода внутри трубы в процессе схлопывания при давлении около 1 атм и температуре $T = 2100$ °С составляет $\sim 3.3 \times 10^{18}$ см⁻³, то соответствующая равновесная концентрация растворенного кислорода в стекле равна 6.6×10^{15} см⁻³. Сопоставление этой величины с концентрацией кислорода, связанного

Табл.1. Температуры плавления и кипения соединений висмута.

Вещество	T_{melt} (°C)	T_{boil} (°C)	Разложение при испарении
BiCl_3	232	441	Неизвестно
Bi(Cl)O	232.5	–	Неизвестно
Bi_2O_3	825	1890	Bi , Bi_2 , O_2 , Bi_2O_3 , Bi_4O_6 [51]
Bi металлический	271.44	1564	–

с висмутом, показывает, что для создания восстановительных условий для висмута достаточно, чтобы прордиссоциировала всего $\sim 1/2000$ часть оксида висмута. Таким образом, диффузия кислорода из стекла и, как следствие, восстановительные условия для висмута на этой стадии технологического процесса могут быть обеспечены даже в кислородной атмосфере. Сдвиг максимумов в профилях люминесценции к центру по сравнению с профилем концентрации висмута также соответствует данной кислородно-диффузионной гипотезе, поскольку профили люминесценции пропорциональны в том числе профилю дефицита свободного кислорода.

5. Влияние отжига в окислительных и восстановительных условиях на спектроскопические свойства световодов состава Bi:SiO_2

Из заготовки zsBi было вытянуто два дырчатых световода (с отверстиями вокруг сердцевинки), некоторые свойства которых описаны в работе [17]. В процессе вытяжки этих дырчатых световодов при температуре 1850°C (несколько ниже температуры остекловывания пористых слоев) атмосфера внутри отверстий оказывает существенное влияние на люминесцентные характеристики световодов. В световоде, вытянутом при подаче в отверстия кислорода (назовем этот световод sBiO), люминесценция отсутствовала, в световоде же, вытянутом при подаче в отверстия аргона (назовем этот световод sBiAr), наблюдалась как ИК, так и видимая люминесценция. Кажущееся противоречие с влиянием атмосферы на стадии схлопывания заготовки можно, по-видимому, объяснить, приняв во внимание различие в температурах (2100 и 1850°C) и давлении кислорода (1 и 1.3 атм) в процессах схлопывания и вытяжки. Кроме того, при более низкой температуре меньшая часть Bi_2O_3 диссоциирует и, следовательно, в световоде концентрация свободного кислорода существенно ниже, чем в заготовке.

Световод sBiAr был изучен в [17], в настоящей работе более подробно исследован световод sBiO . Изображения торца световода sBiO , сделанные при помощи СЭМ, приведены на рис.12. Данный световод был изготовлен путем вытяжки сборки капилляров с сердцевинкой заготовки zsBi с одновременным нахлопыванием жакетирующей трубы в процессе вытяжки.

На рис.13 представлены спектры потерь в световодах sBiO и sBiAr . Видно, что вытяжка при подаче кислорода в отверстия приводит к исчезновению полос ВИКЦ. Край поглощения в световоде sBiO в области $\lambda < 500$ нм, по-видимому, обусловлен поглощением Bi^{3+} .

На рис.14 показаны зависимости наведенного в световоде sBiO поглощения в процессе нагрева при атмосфере кислорода внутри отверстий (схема опыта описана в работе [18]). С ростом температуры происходит монотонное увеличение поглощения во всей спектральной области. При остывании наблюдается обратная картина – поглощение уменьшается с уменьшением температуры. После отжига данный световод также не обладал люминесценцией в видимой и ИК областях. Попытка связать фоновые потери с краем Урбаха поглощения в коротковолновой области спектра не увенчалась успехом в связи с заметным отклонением экспериментальных спектров от спектрального правила Урбаха (экспоненциальная зависи-

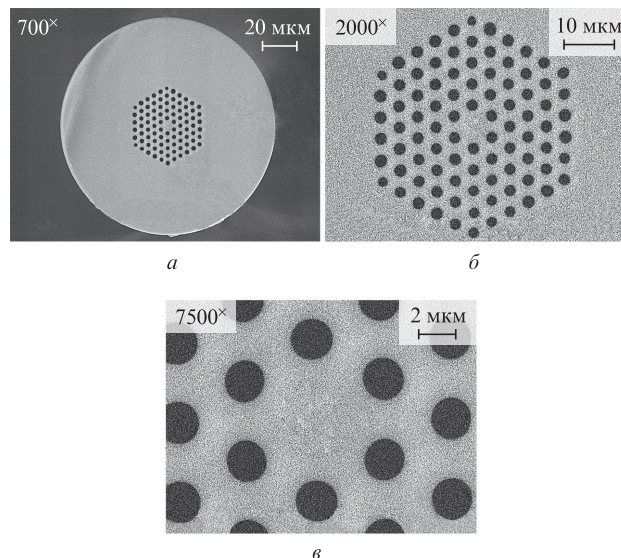


Рис.12. Изображения торца световода sBiO , сделанные с помощью СЭМ.

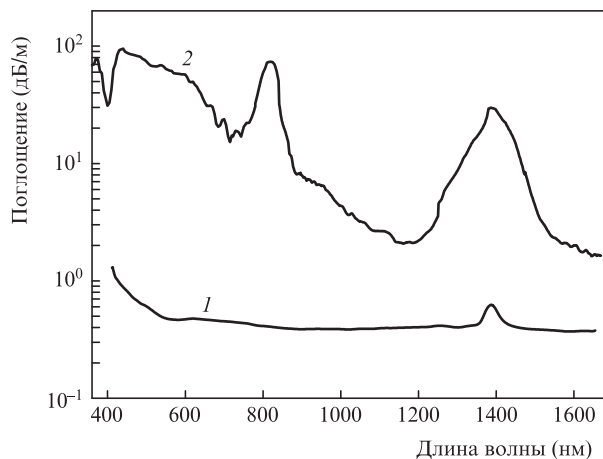


Рис.13. Спектры поглощения световода sBiO (1) и световода sBiAr [17] (2).

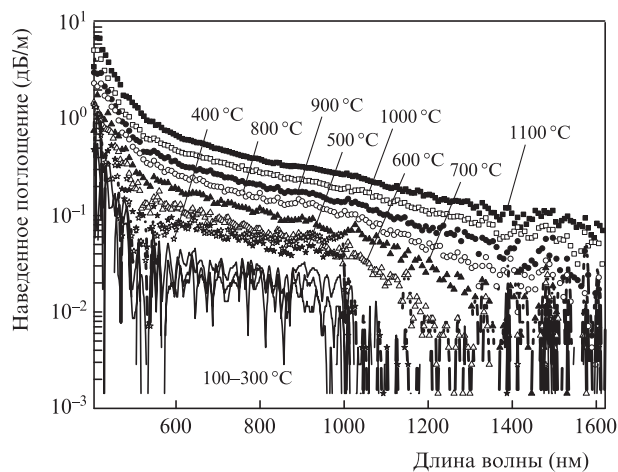


Рис.14. Наведенное поглощение световода sBiO после нагрева в атмосфере кислорода в отверстиях.

мость коэффициента поглощения от частоты) [54]. Определение механизма данного поглощения требует дополнительного исследования.

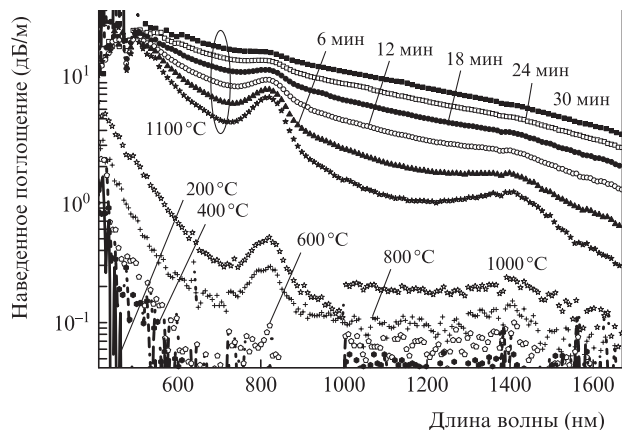


Рис. 15. Наведенное поглощение световода sBiO после нагрева при наличии аргона в отверстиях.

На рис.15 показаны спектры наведенного в световоде sBiO поглощения в процессе нагрева при подаче аргона в отверстия. Поглощение возросло существенно больше, чем при отжиге в кислороде, и не изменялось при остывании. Отчетливо видны возникновение и рост полос поглощения, характерных для ВИКЦ, с максимумами на 820 и 1400 нм. Образование ВИКЦ дополнительно подтвердилось наличием люминесценции в световоде после его остывания до комнатной температуры.

Данный эксперимент, в котором реализованы восстановительные условия, еще раз показывает, что ВИКЦ связаны с нахождением висмута в низкой степени окисления. При последующей выдержке световода при температуре 1100°C в течение 30 мин интенсивность полос поглощения на 820 и 1400 нм уменьшается (рис.15). При этом фоновые потери в процессе восстановления все время увеличиваются. Данные фоновые потери подробно исследованы в нашей статье [18] и, по-видимому, связаны с поглощением наночастицами металлического висмута.

6. Заключение

В качестве заключения сформулируем следующие выводы:

1. Проведено спектроскопическое и рентгенофазовое исследование поведения висмута на различных стадиях технологического процесса изготовления световодов с сердцевиной, состоящей из стекла Bi:SiO₂, методом FCVD (хлорид висмута, раствор хлорида висмута в ацетоне, пористый слой, пропитанный раствором, остеклованный слой, волоконная заготовка, световоды, вытянутые в атмосфере различных газов).

2. Bi³⁺, идентифицируемый по полосе поглощения около 220 нм, присутствует на всех стадиях процесса.

3. Bi²⁺, идентифицируемый по полосе люминесценции в области 600 нм, а также центр с максимумом люминесценции на 720 нм появляются при остекловывании пористого слоя и сохраняются/пропадают на последующих стадиях синхронно с ИК люминесценцией.

4. ВИКЦ, идентифицируемые по полосам поглощения 820 и 1400 нм и/или по полосам люминесценции в областях 830 и 1430 нм, появляются при остекловывании пористого слоя и сохраняются/исчезают на последующих стадиях одновременно с Bi²⁺.

5. Радиальные распределения показателя преломления, поглощения и люминесценции в заготовках объяснены

на основе предположения о диссоциации оксида висмута Bi₂O₃ и последующей диффузии продуктов диссоциации (Bi и O/O₂). Концентрация диссоциированного кислорода может превышать уровень его растворимости в стекле при внешнем давлении кислорода 1 атм, т.е. остекловывание пористого слоя и схлопывание заготовки даже в кислородной атмосфере могут соответствовать восстановительным условиям для висмута, находящегося в сетке стекла.

6. Показано, что в заготовке состава Bi:SiO₂ (концентрация Bi ~0.03 ат.%), изготовленной методом FCVD при схлопывании в кислородной атмосфере при атмосферном давлении, висмут находится преимущественно в степени окисления +3 и именно висмут в данной степени окисления определяет повышение показателя преломления стекла сердцевины в этой заготовке. При увеличении общей концентрации висмута в стекле или термообработке в восстановительных условиях в стекле образуются наночастицы металлического висмута.

7. Показано, что при вытяжке ($T \approx 2000^\circ\text{C}$) и отжиге ($T = 1100^\circ\text{C}$) дырчатых световодов в зависимости от атмосферы внутри отверстий могут быть реализованы как восстановительные, так и окислительные условия для висмута, приводящие к образованию или подавлению люминесценции ВИКЦ соответственно.

8. Отжиг световодов в восстановительных условиях приводит к образованию полос поглощения ВИКЦ и одновременному росту фоновых потерь, необратимых при остывании. При отжиге в атмосфере аргона при $T_{\text{max}} = 1100^\circ\text{C}$ продолжительностью 30 мин концентрация ВИКЦ проходит через максимум и начинает убывать, а фоновые потери только увеличиваются.

Авторы глубоко благодарны своим коллегам А.К.Сенаторову, А.Ф.Косолапову, Н.М.Каратуну, В.В.Алексееву (НЦВО РАН) и Г.С.Шакурову (КазНЦ РАН) за помощь в работе, а также И.А.Буфетову и В.Г.Плотниченко (НЦВО РАН) за ценные замечания.

1. Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машинский В.М., Умников А.А., Яшков М.В., Гурьянов А.Н. *Квантовая электроника*, **35**, 1083 (2005).
2. Razdobreev I., Bigot L., Pureur V., Favre A., Bouwmans G., Douay M. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 031103 (2007).
3. Kalita M.P., Yoo S., Sahu J. *Opt. Express*, **16**, 21032 (2008).
4. Дианов Е.М., Фирстов С.В., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Буфетов И.А. *Квантовая электроника*, **38**, 615 (2008).
5. Bufetov I.A., Dianov E.M. *Laser Phys. Lett.*, **6**, 487 (2009).
6. Dvoyrin V.V., Medvedkov O.I., Mashinsky V.M., Umnikov A.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **16**, 16971 (2008).
7. Bufetov I.A., Shubin A.V., Firstov S.V., Medvedkov O.I., Melkumov M.A., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. in *37th Europ. Conf. and Exp. on Optical Communications, OSA Technical Digest (CD)* (OSA, 2011, paper Tu.3.LeCervin.3).
8. Melkumov M.A., Bufetov I.A., Shubin A.V., Firstov S.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36**, 2408 (2011).
9. Peng M., Dong G., Wondraczek L., Zhang L., Zhang N., Qiu J. *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 2241 (2011).
10. Malinin A.A., Zlenko A.S., Akhmetshin U.G., Semjonov S.L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7934**, 793418 (2011).
11. Giraud A., Sandoz F., Pelkonen J. *Proc. 14th OptoElectronics and Communications Conf.* (Hong Kong, 2009, p. 1).
12. Neff M., Romano V., Luthy W. *Opt. Mater.*, **31**, 247 (2008).
13. Razdobreev I., El Hamzaoui H., Ivanov V.Yu., Kustov E.F., Capoen B., Bouzaoui M. *Opt. Lett.*, **35**, 1341 (2010).
14. Буфетов И.А., Семенов С.Л., Вельмискин В.В., Фирстов С.В., Буфетова Г.А., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **40**, 639 (2010).
15. Razdobreev I., El Hamzaoui H., Bigot L., Arion V., Bouwmans G., Le Rouge A., Bouzaoui M. *Opt. Express*, **18**, 19479 (2010).

16. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Shubin A.V., Semenov S.L., Vel'miskin V.V., Levchenko A.E., Firstova E.G., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36**, 166 (2011).
17. Zlenko A.S., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Denisov A.N., Iskhakova L.D., Mayorova M.S., Medvedkov O.I., Semenov S.L., Vasiliev S.A., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36**, 2599 (2011).
18. Zlenko A.S., Mashinsky V.M., Iskhakova L.D., Semjonov S.L., Koltashev V.V., Karatun N.M., Dianov E.M. *Opt. Express*, **20**, 23186 (2012).
19. Samuel R. *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 103 (1946).
20. Sanderson J., Bayse C.A. *Tetrahedron*, **64**, 7685 (2008).
21. Козлова М.А., Корнев В.В., Лужаин В.Г. *Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы*, **19**, 321 (1983).
22. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Bulatov L.I., Bufetov I.A., Shubin A.V., Melkumov M.A., Kustov E.F., Dianov E.M., Umnikov A.A., Khopin V.F., Yashkov M.V., Guryanov A.N. *Opt. Lett.*, **31**, 2966 (2006).
23. Umnikov A.A., Guryanov A.N., Abramov A.N., Vechkanov N.N., Firstov S.V., Mashinsky V.M., Dvoyrin V.V., Bulatov L.I., Dianov E.M. in *34th Europ. Conf. on Optical Communication* (Brussels, 2008).
24. Зленко А.С., Ахметшин У.Г., Двойрин В.В., Богатырев В.А., Фирстов С.В. *Квантовая электроника*, **39**, 1071 (2009).
25. Гурьянов А.Н., Дианов Е.М., Лаврищев С.В., Мазавин С.М., Машинский В.М., Неуструев В.Б., Соколов Н.И., Хопин В.Ф. *Физика и химия стекла*, **12**, 359 (1986).
26. Hanafusa H., Tajima Y. *Electron. Lett.*, **20**, 178 (1984).
27. Newman L., Hume D.N. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4576 (1957).
28. Newman L., Hume D.N. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4581 (1957).
29. Kartuzhanskii A.L., Plachenov B.T., Sokolova I.V., Studzinskii O.P. *J. Appl. Spectrosc.*, **48**, 308 (1988).
30. Firstov S.V., Khopin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **19**, 19551 (2011).
31. Radhakrishna S., Srinivasa Setty R.S. *Phys. Rev. B*, **14**, 969 (1976).
32. Glasner A., Reisfeld R. *J. Chem. Phys.*, **32**, 956 (1960).
33. Merritt Ch. Jr., Hershenson H.M., Rogers L.B. *Anal. Chem.*, **25**, 572 (1953).
34. Zhiwu P., Qiang S., Jiyu Z. *Solid State Commun.*, **86**, 377 (1993).
35. Blasse G., Bril A. *J. Chem. Phys.*, **48**, 217 (1968).
36. Smith G.P., James D.W., Boston C.R. *J. Chem. Phys.*, **42**, 2249 (1965).
37. Pedrini C., Boulon G., Gaume-Mahn F. *Phys. Status Solidi A*, **15**, K15 (1973).
38. Eve A.J., Hume D.N. *Inorg. Chem.*, **3**, 276 (1964).
39. Bjerrum N.J., Boston C.R., Smith G.P. *Inorg. Chem.*, **6**, 1162 (1967).
40. Fujimoto Y., Nakatsuka M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L279 (2001).
41. Fujimoto Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 581 (2010).
42. Peng M.Y., Wang C., Chen D.P., Qiu J.R., Jiang X.W., Zhu C.S. *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 2388 (2005).
43. Peng M.Y., Wu B.T., Da N., Wang C., Chen D.P., Zhu C.S., Qiu J.R. *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 1221 (2008).
44. Khonthon S., Morimoto S., Arai Y., Ohishi Y., Suranaree J. *Sci. Technol.*, **14**, 141 (2007).
45. Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V.V., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. *Appl. Phys. B*, **98**, 455 (2010).
46. Дворецкий Д.А., Буфетов И.А., Вельмискин В.В., Зленко А.С., Хопин В.Ф., Семенов С.Л., Гурьянов А.Н., Денисов Л.К., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **42**, 762 (2012).
47. Park S.Y., Weeks R.A., Zühr R. *J. Appl. Phys.*, **77**, 6100 (1995).
48. Pan Z., Morgan S.H., Henderson D.O., Park S.Y., Weeks R.A., Magruder R.H. III, Zühr R.A. *Opt. Mater.*, **4**, 675 (1995).
49. Dianov E.M., Mashinsky V.M., Neustruev V.B., Sazhin O.D., Guryanov A.N., Khopin V.F., Vechkanov N.N., Lavrishchev S.V. *Opt. Fiber Technol.*, **3**, 77 (1997).
50. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Constants of inorganic substances: a handbook* (New York: Begell House, 1995).
51. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. *Испарение оксидов* (М.: Наука, 1997, с.210).
52. Norton F.J. *Nature*, **191**, 701 (1961).
53. Shackelford J.F. *J. Non-Cryst. Solids*, **253**, 231 (1999).
54. Dow J., Redfield D. *Phys. Rev. B*, **5**, 594 (1972).