

Новый радиационный центр окраски в световодах из германосиликатного стекла

П.Ф.Кашайкин, А.Л.Томашук, В.Ф.Хопин, А.Н.Гурьянов, С.Л.Семёнов, Е.М.Дианов

Исследовано радиационно-наведенное поглощение (РНП) света в пяти волоконных световодах с германосиликатной сердцевиной и светоотражающей оболочкой из нелегированного кварцевого стекла в видимом и ближнем ИК диапазонах при γ -облучении до дозы 1 кГр при температурах от -60 до $+60$ °С. Концентрация GeO_2 в сердцевинах исследуемых световодов составляла от 3.5 до 50 мол.%. Обнаружено, что температурные зависимости РНП для слабо- и сильнолегированных германием световодов различаются. Увеличение РНП с ростом температуры для сильнолегированных световодов связано с ростом интенсивности поглощения GeX -центра за счет термического распада $\text{Ge}(1)$ -центра. Установлено, что в слаболегированных германием световодах в ближнем ИК диапазоне РНП определяется в основном ранее неизвестным радиационным центром окраски (РЦО), названным нами GeY -центром, с максимумом полосы поглощения на длине волны ~ 900 нм (1.38 эВ), полушириной 495 нм (0.71 эВ) и энергией активации 0.15 эВ. Установлено, что концентрации GeX - и GeY -центров различным образом зависят от температуры облучения и содержания германия в кварцевом стекле: концентрация GeX -центров растет, а GeY -центров, наоборот, уменьшается с ростом температуры и концентрации GeO_2 в сердцевине. Таким образом, по своему спектральному положению GeY -центр – основной РЦО, ограничивающий радиационную стойкость стандартных телекоммуникационных световодов с небольшой добавкой германия (3.5 мол. % GeO_2).

Ключевые слова: радиационно-наведенное поглощение света, радиационные центры окраски, германосиликатные световоды, радиационная стойкость.

1. Введение

Волоконные световоды из кварцевого стекла с легированной германием сердцевиной и нелегированной светоотражающей оболочкой (германосиликатные световоды) являются самым распространенным и востребованным типом световодов для оптической связи и многих других областей науки и техники. Однако эти световоды обладают сравнительно низкой радиационной стойкостью из-за центров окраски, образующихся под действием ионизирующего излучения в сетке стекла световода и поглощающих световой сигнал на рабочей длине волны [1–4].

Большинство радиационных центров окраски (РЦО), содержащих германий, имеют полосы поглощения в УФ диапазоне [1, 3]. В видимом и ближнем ИК диапазонах радиационно-наведенные потери (РНП) монотонно уменьшаются с увеличением длины волны. Наиболее вероятными РЦО, полосы поглощения которых могут давать вклад в ближнем ИК диапазоне, являются $\text{Ge}(1)$ - и GeX -центры. $\text{Ge}(1)$ -центр – это четырехкоординированный кислородом атом германия с захваченным электроном $=\text{Ge}\bullet=$ (\bullet – неспаренный электрон). Максимум полосы поглощения $\text{Ge}(1)$ -центра находится на длине волны ~ 282 нм

(4.4 эВ) [1, 3]. GeX -центр имеет полосу поглощения с максимумом на длине волны ~ 475 нм (2.61 эВ) [1, 5], однако структура данного РЦО достоверно неизвестна.

Кроме коротковолнового РНП в ближнем ИК диапазоне, радиационную стойкость может ограничивать длинноволновое поглощение с центром в области $\lambda = 1.7\text{--}1.8$ мкм [6–8], природа которого также остается под вопросом.

Отметим, что авторы работы [9] показали невозможность аппроксимации спектра РНП германосиликатного световода с помощью полос поглощения известных в литературе РЦО. Было высказано предположение о существовании еще одного неизвестного РЦО, который может вносить существенный вклад в РНП непосредственно в ближнем ИК диапазоне.

Соотношение коротковолнового и длинноволнового РНП германосиликатных световодов в диапазоне $\lambda = 1300\text{--}1550$ нм может варьироваться в зависимости от концентрации GeO_2 , а также от температуры при облучении из-за различной термостабильности РЦО, определяющих эти полосы поглощения.

На рис.1 представлены результаты опубликованных работ по исследованию РНП в германосиликатных световодах при различных температурах. Для световодов с концентрациями GeO_2 менее 10 мол.% исследования были выполнены в широком интервале температур: от -250 до 300 °С [10–15]. Практически во всех случаях РНП увеличивалось с уменьшением температуры облучения, что связано с уменьшением скорости термического распада центров окраски.

Для световодов с концентрацией GeO_2 более 10 мол.% исследования РНП в основном проводились только при комнатной температуре [1, 16], и до настоящего времени

П.Ф.Кашайкин, А.Л.Томашук, С.Л.Семёнов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: kpf@fo.gpi.ru

В.Ф.Хопин, А.Н.Гурьянов. Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Десятых РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 9 октября 2018 г., после доработки – 12 октября 2018 г.

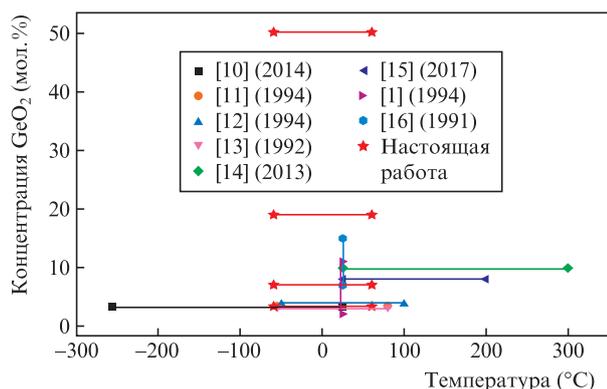


Рис.1. Результаты работ, посвященных исследованию РНП световодов, легированных германием и облученных при различной температуре (горизонтальные линии – интервал температур облучения световода; вертикальные – интервал концентраций GeO_2).

ничего не было известно о температурной зависимости РНП для световодов с большей концентрацией GeO_2 в сердцевине.

Цель настоящей работы – исследование РНП в германосиликатных световодах в более широком диапазоне температур облучения и концентраций GeO_2 . Были проведены исследования спектров РНП непосредственно в процессе γ -облучения для световодов с концентрацией GeO_2 в сердцевине от 3.5 до 50 мол. % при температуре от -60 до $+60$ °С, что позволило идентифицировать новый РЦО в ближнем ИК диапазоне.

2. Эксперимент

Нами исследованы пять германосиликатных световодов с различной концентрацией GeO_2 в сердцевине. Все световоды имели нелегированную светоотражающую оболочку из кварцевого стекла, за исключением световода 4, в сердцевину и оболочку которого было равномерно по сечению добавлено небольшое количество фтора (0.3 ат. %). Основное различие световодов – это разная концентрация GeO_2 в сердцевине, которая последовательно увеличивалась с 3.5 мол. % (световоды 1 и 2) до 50 мол. % (световод 5). Некоторые исследования РНП световода 5 были ранее проведены в работах [8, 17, 18]. Характеристики исследованных световодов представлены в табл.1.

Гамма-облучение световодов проводилось в НИЦ «Курчатовский институт» на установке ГУТ 200М с активным источником ^{60}Co .

Световоды длиной от 3 до 200 м (длина варьировалась в зависимости от температуры облучения и исследуемого спектрального диапазона) были намотаны на катушки, которые поочередно помещались в термостат, распо-

Табл.1. Характеристики исследованных световодов.

Номер световода	Концентрация GeO_2 (мол. %)	Особенности
1	3.5	Стандартный телекоммуникационный световод типа SMF-28
2	3.5	Радиационно-стойкий световод фирмы J-FIBER
3	6.9	Сохраняющий поляризацию световод типа «Панда»
4	19	В сердцевину и оболочку световода добавлено 0.3 ат. % фтора
5	50	–

женный в одной и той же калиброванной по мощности дозы точке в облучательной камере. К обоим концам исследуемых образцов световодов приваривались радиационно-стойкие световоды, подключенные к источнику света и регистрирующей аппаратуре через биологическую защиту.

После подъема кобальтовых стержней из подземного хранилища осуществлялось γ -облучение световодов в течение 15.5–17.5 мин до поглощенной дозы ~ 1 кГр (мощность дозы 0.95–1.10 Гр/с). После набора дозы ~ 1 кГр облучение прекращалось и происходила релаксация РНП световодов в течение 15 мин. Температура в термостате поддерживалась на одном из пяти уровней: -60 , -30 , 0 , $+30$ и $+60$ °С с точностью ± 1.5 °С во время всего эксперимента.

Спектры РНП в ближнем ИК диапазоне регистрировались с помощью спектрометров на базе линеек диодов InGaAs Avantes NIR-128 ($\lambda = 1100$ – 1700 нм) или NIRQuest 512 (Ocean Optics) ($\lambda = 900$ – 1750 нм). Источником излучения во всех экспериментах служила галогеновая лампа HL-2000; для минимизации фотообесцвечивания РЦО коротковолновая часть спектра ($\lambda < 900$ нм) отсекалась с помощью фильтра ИКС-3. Мощность излучения в световоде в этом случае не превышала 0.5 мВт. Для исследований РНП в видимом диапазоне использовался CCD-спектрометр USB-2000 (Ocean Optics) ($\lambda = 200$ – 850 нм). В целях минимизации эффекта фотообесцвечивания РЦО источник излучения включался всего на 5 с для регистрации очередной спектральной точки. В каждом эксперименте использовался ранее не облученный отрезок световода. Более подробно установка и схема эксперимента описаны в работе [19].

3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены зависимости РНП от температуры облучения T на $\lambda = 1550$ нм для всех исследуемых образцов. Видно, что с увеличением концентрации GeO_2 в сердцевине характер зависимости меняется. Если для слаболегированных световодов 1 и 2 при уменьшении температуры от $+60$ до -60 °С происходит рост РНП более чем на порядок, то для световодов с концентрацией GeO_2 в сердцевине более 7 мол. % (световоды 3–5) температурная зависимость РНП значительно слабее. Отметим, что достаточно низкий уровень РНП для световода 4, видимо, обусловлен наличием в нем малой добавки фтора, который, как известно [20], уменьшает концентрацию РЦО, связанных с германием.

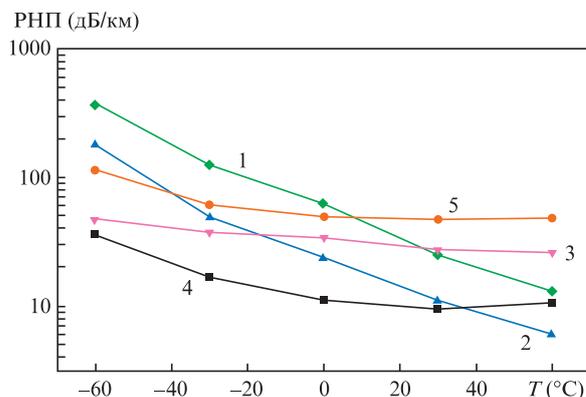


Рис.2. Зависимости РНП световодов 1–5 от температуры облучения на $\lambda = 1550$ нм в процессе облучения при поглощенной дозе 1 кГр.

Рассмотрим более подробно спектры РНП в температурном диапазоне от -60 до $+60$ °С для световодов 2 и 4 (рис.3) с концентрацией GeO_2 в сердцевине 3.5 и 19 мол. % соответственно, которые наиболее наглядно показывают качественное различие зависимостей РНП от температуры для слабо- и сильнолегированных оксидом германия световодов. Видно, что для обоих световодов РНП в исследуемом диапазоне определяется в основном коротковолновым «хвостом» полос поглощения РЦО с максимумами в спектральной области $\lambda < 1100$ нм. Для световода 2 (рис.3,а) наблюдается монотонный рост РНП с уменьшением температуры во всем диапазоне 1100–1700 нм. Однако для сильнолегированного световода 4 (19 мол. % GeO_2) получена качественно иная температурная зависимость РНП, особенно в коротковолновой области с $\lambda < 1300$ нм (рис.3,б). С ростом температуры облучения от -60 до 0 °С происходит уменьшение РНП, а дальнейшее увеличение температуры от 0 до $+60$ °С приводит к росту коротковолнового «хвоста» РНП.

Отметим, что схожее поведение РНП для германосиликатного световода зафиксировано авторами в работе [14], однако этот факт остался без объяснения.

С целью более детального анализа данной зависимости были проведены исследования спектров РНП в видимой области. При этом использовалось представление спектров в виде суперпозиции отдельных полос поглощения гауссово разложения. Из рис.4 следует, что для сильнолегированного световода 4 при $T = +30$ °С основной вклад в РНП вносит GeX -центр, имеющий максимум поглощения на длине волны 475 нм (2.61 эВ). Из работы [1] известно, что в результате термического распада $\text{Ge}(1)$ -центров после облучения происходит рост концентрации GeX -центров. Таким образом, можно предположить, что для сильнолегированных световодов увеличение РНП с ростом температуры также обусловлено этим процессом, т.е. при увеличении температуры облучения происходит увеличение скорости термического распада $\text{Ge}(1)$ -центра и его переход в GeX -центр, в результате чего мы наблюдаем рост РНП в области $\lambda < 1100$ нм (см. рис.3,б).

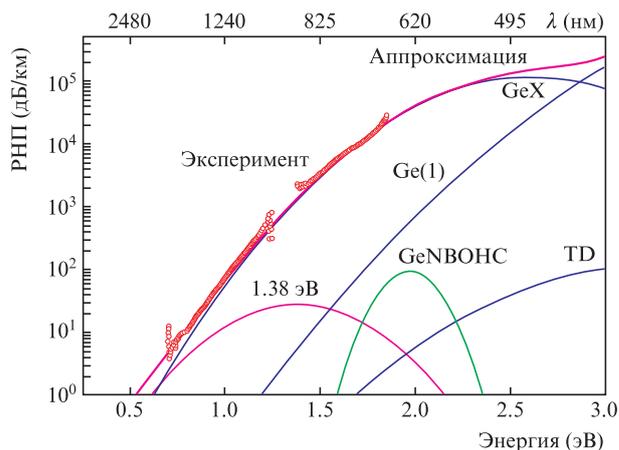


Рис.4. Спектр РНП световода 4, измеренный в процессе облучения при $T = +30$ °С и поглощенной дозе 1 кГр, и его гауссово разложение. GeNBOHC – немостиковый кислород, связанный с атомом германия; TD (transient defect) – короткоживущий РЦО в германосиликатных световодах [9]. Параметры известных полос поглощения РЦО взяты из [1, 9].

Интересным является тот факт, что для более точного разложения (см. рис.4) нам пришлось ввести еще одну полосу РНП с центром на длине волны ~ 900 нм (1.38 эВ) и полной шириной на половине высоты 475 нм (0.71 эВ) [21]. Эта полоса принадлежит неизвестному РЦО, на возможность существования которого указывали авторы работы [9]. По аналогии с уже известным GeX -центром мы назвали этот РЦО « GeY -центр». Если для сильнолегированных световодов полоса поглощения GeY -центра вносит достаточно малый вклад в общее РНП (см. рис.4), то для световодов с низким содержанием GeO_2 , к которым принадлежат в том числе стандартные телекоммуникационные световоды, она является одним из главных РЦО, ограничивающих радиационную стойкость в ближнем ИК диапазоне (рис.5). Так, например, на длине волны

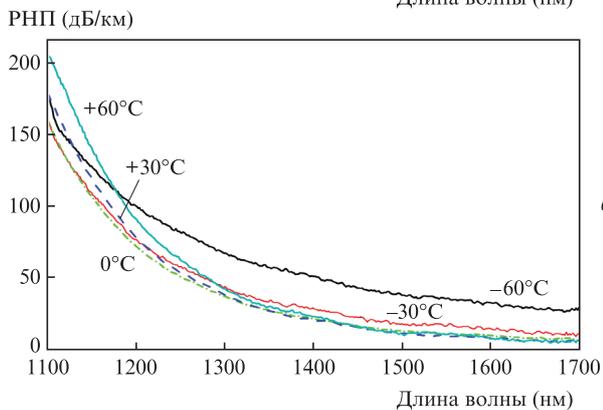
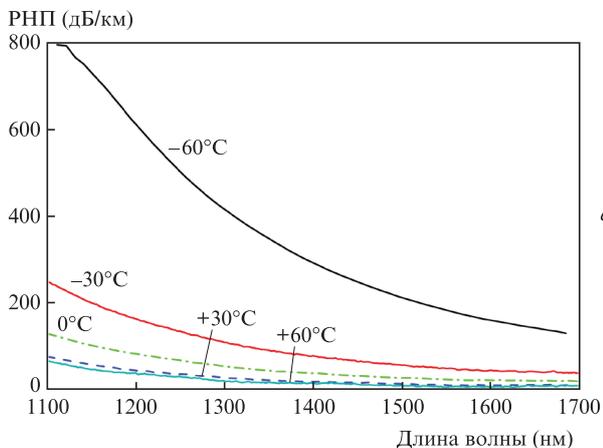


Рис.3. Спектры РНП для световодов 2 (а) и 4 (б) в температурном диапазоне от -60 до $+60$ °С, измеренные в процессе облучения при поглощенной дозе 1 кГр.

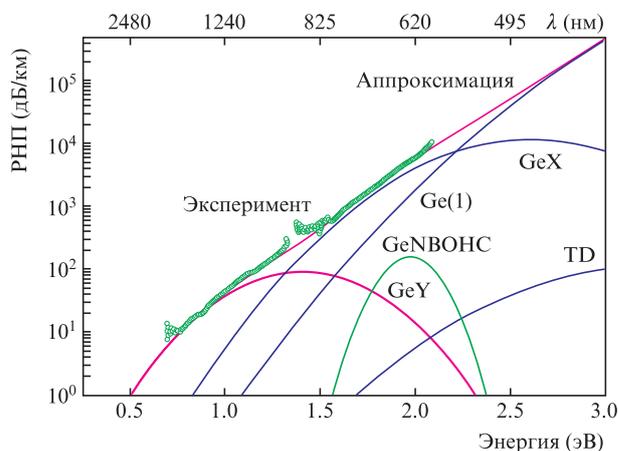


Рис.5. То же, что и на рис.4, но для световода 2.

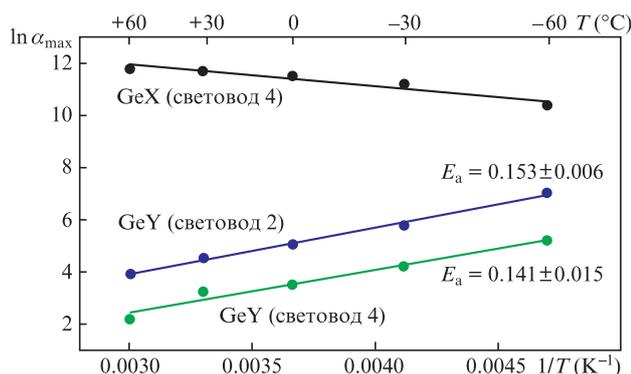


Рис.6. Зависимости натурального логарифма наведенного поглощения α_{\max} GeY- и GeX-центров для световода 4 и GeY-центров для световода 2 от T^{-1} . Аппроксимирующие прямые: для GeY-центра (световод 2) $y = 1777.44x - 1.40$ (коэффициент корреляции $R_{xy} = 0.998$); для GeY-центра (световод 4) $y = 1641.72x - 2.50$ ($R_{xy} = 0.982$).

$\lambda = 1550$ нм при поглощенной дозе 1 кГр вклад данной полосы в общее РНП световода 2 со стандартной концентрацией GeO_2 (3.5 мол.%) составляет более 90% (см. рис.5).

Рассмотрим подробнее свойства GeY-центра. Из зависимостей натурального логарифма наведенного поглощения α_{\max} (α_{\max} соответствует амплитудам полос поглощения GeY- и GeX-центров) от T^{-1} для сильнолегированного световода 4 (рис.6) видно, что их характер различен. В то время как интенсивность поглощения GeX-центра увеличивается по мере роста температуры, GeY-центры имеют «нормальную» для большинства РЦО температурную зависимость, т. е. их концентрация уменьшается с ростом температуры облучения.

Из рис.6 также видно, что интенсивность поглощения GeY-центра подчиняется аррениусовской зависимости с энергией активации $E_a \approx 0.15$ эВ. Стоит заметить, что для слабо- и сильнолегированных световодов мы имеем различную концентрацию GeY-центров, но одну и ту же энергию активации, что косвенно подтверждает существование нового РЦО.

Не менее интересными являются зависимости поглощения GeX- и GeY-центров от концентрации GeO_2 в сердцевине световода (рис.7). Видно, что при увеличении содержания GeO_2 происходит рост концентрации GeX-центров и уменьшение концентрации GeY-центров. Таким образом, концентрации двух РЦО имеют противоположный характер зависимости и от температуры облучения,

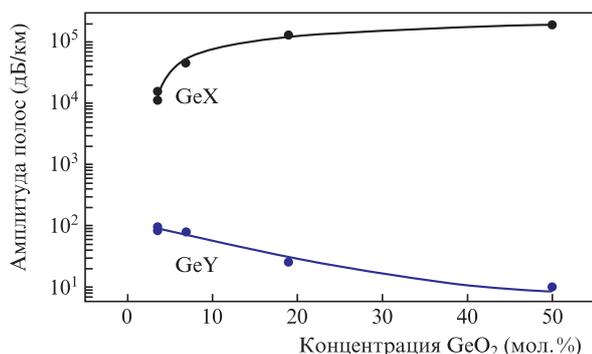


Рис.7. Зависимости амплитуд полос РНП GeX- и GeY-центров от концентрации GeO_2 в сердцевине световода при поглощенной дозе 1 кГр и температуре $T = +30^\circ\text{C}$.

и от концентрации германия в сердцевине. При этом, как видно из рис.7, GeY-центр определяет радиационную стойкость в первую очередь стандартных световодов для оптической связи с 3.5 мол.% GeO_2 и поэтому исключительно важен с практической точки зрения.

4. Заключение

Исследования РНП γ -облученных световодов с разной концентрацией GeO_2 в сердцевине, проведенные при температурах от -60 до $+60^\circ\text{C}$, показали, что температурные зависимости РНП для слабо- и сильнолегированных германием световодов различаются. Для сильнолегированных световодов с концентрацией GeO_2 не менее 19 мол.% происходит увеличение РНП с ростом температуры на длинах волн $\lambda < 1300$ нм. Причиной этого является увеличение интенсивности поглощения известного GeX-центра за счет термического распада Ge(1)-центра.

С помощью гауссова разложения спектров РНП этих германосиликатных световодов, измеренных при различных температурах, впервые идентифицирован ранее неизвестный РЦО – GeY-центр с максимумом полосы поглощения на длине волны ~ 900 нм (1.38 эВ), полушириной 495 нм (0.71 эВ) и энергией активации 0.15 эВ. Установлено, что концентрации GeX- и GeY-центров имеют различные зависимости от температуры облучения и концентрации германия: концентрации GeX-центров растут, а GeY-центров, наоборот, уменьшается с ростом температуры и концентрации GeO_2 в сердцевине.

GeY-центр является основным РЦО, ограничивающим радиационную стойкость стандартных телекоммуникационных световодов в ближнем ИК диапазоне.

Авторы выражают благодарность В.М.Машинскому и С.В.Фирстову за предоставление световодов с высокой концентрацией германия в сердцевине.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (проект №RFMEFI60417X0183).

1. Neustruev V.B. *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, 6901 (1994).
2. Friebele E.J., Griscom D.L., Sigel Jr. G.H. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3424 (1974).
3. Girard S. et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **60**, 2015 (2013).
4. Wijnands T. et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **55**, 2216 (2008).
5. Anoin E.V., Mashinsky V.M., Neustruev V.B., Sidoren Y.S. *J. Non-Cryst. Sol.*, **179**, 243 (1994).
6. Anoin E.V. et al. *Phys. Res. B*, **65**, 392 (1992).
7. Regnier E. et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **54**, 1115 (2007).
8. Kashaykin P.F., Tomashuk A.L., Khopin V.F., Firstov S.V., Guryanov A.N., Dianov E.M. *J. Non-Cryst. Sol.*, **496**, 24 (2018).
9. Girard S. et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **59**, 2894 (2012).
10. Kuhnenn J., Schumann O.J., Weinand U., Wolf R. *Proc. 16th Europ. Conf. on Radiation and Its Effects on Components and Systems (RADECS-2016)* (Bremen, 2016, pp1–4).
11. Griscom D.L., Gingerich M.E., Friebele E.J. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **41**, 523 (1994).
12. Henschel H. *Proc. SPIE*, **2425**, 21 (1994).
13. Friebele E.J., Gingerich M.E., Griscom D.L. *Proc. SPIE*, **1791**, 177 (1993).
14. Girard S. et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **60**, 4305 (2013).
15. Alessi A. et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **64**, 2312 (2017).
16. Friebele E.J. et al. *Appl. Opt.*, **30**, 1944 (1991).
17. Firstov S.V. et al. *Opt. Mater. Express*, **6**, 3303 (2016).
18. Фирстов С.В. и др. *Квантовая электроника*, **47**, 1120 (2017) [*Quantum Electron.*, **47**, 1120 (2017)].
19. Kashaykin P.F., Tomashuk A.L., Salgansky M.Y., Guryanov A.N., Dianov E.M. *J. Appl. Phys.*, **121**, 213104 (2017).
20. Shibata S., Nakahara M. *J. Lightwave Technol.*, **3**, 860 (1985).
21. Kashaykin P.F. *Proc. Advanced Photonics 2018, Postdeadline Session I* (Zürich, 2018, JTU6A-2).