

Спектральная зависимость фоторефрактивного эффекта в кварцевом стекле, легированном азотом

О.В.Бутов, К.М.Голант, А.Л.Томашук

Прямыми измерениями определены фотоиндуцированные изменения показателя преломления кварцевого стекла, легированного азотом, в спектральном диапазоне длин волн 350–2500 нм. Установлено, что изменения показателя преломления под действием лазерного излучения на длине волны 193 нм существенно возрастают в длинноволновой части спектра, достигая $\sim 10^{-3}$ при $\lambda = 2.5$ мкм (плотность дозы облучения $\sim 10^4$ Дж/см²). Это означает, что природу фоторефрактивного эффекта в кварцевом стекле, легированном азотом, следует искать в фотоструктурных превращениях, затрагивающих фоновую часть спектра оптического поглощения.

Ключевые слова: фоторефрактивный эффект, кварцевое стекло, показатель преломления, внутриволоконные решетки показателя преломления.

Под фоторефрактивным эффектом (ФРЭ) обычно понимают изменение показателя преломления диэлектриков под действием оптического (как правило, лазерного) излучения неразрушающей материал интенсивности. В фоторефрактивных кристаллах (например, силленитах) такие изменения обусловлены электрооптическим эффектом, связанным с появлением поля объемного заряда, который образуется в результате фотоиндуцированного перераспределения в объеме кристалла электронов либо дырок, захваченных на ловушках (см., напр., [1]). Объемный заряд возникает при неоднородной засветке кристалла, сопровождающейся возбуждением, диффузией и последующим захватом на ловушках зонных фотоэлектронов. Такой эффект обратим и непосредственно связан с генерацией носителей тока, а также с переносом заряда в кристалле.

ФРЭ другого типа наблюдается в некоторых легированных кварцевых стеклах. Его суть заключается в фотоиндуцированном изменении показателя преломления, который при комнатной температуре практически не релаксирует к исходному состоянию после снятия облучения. Эффект имеет место при облучении стекла лазерами УФ диапазона, причем амплитуда ФРЭ определяется не интенсивностью падающего на образец света, а плотностью полученной им дозы облучения. Фоточувствительным считается стекло, показатель преломления которого возрастает на 10^{-4} – 10^{-3} при плотности дозы облучения ~ 10 – 100 кДж/см².

На основе такого стекла можно изготовить фотоиндуцированные внутриволоконные брэгговские решетки показателя преломления (см., напр., [2]). Коэффициент отражения подобных решеток на резонансной длине волны достаточно велик, однако в остальной части спектра он практически равен нулю. Решетки показателя преломления находят широкое применение в волоконной оп-

тике в качестве оптических фильтров, зеркал для волоконных лазеров и чувствительных элементов датчиков физических величин.

Среди фоточувствительных стекол особое место занимают германосиликатные композиты, на основе которых производятся световоды для линий связи. Происхождение ФРЭ в таких стеклах связывают с внутрицентровым возбуждением пары валентных электронов кислородных вакансий, ассоциированных с примесными атомами германия. Возможным механизмом здесь является фотостимулированный локальный фазовый переход [3], в результате которого возрастает плотность стекла в окрестности вакансии и увеличивается электронная поляризуемость за счет частичной делокализации одного из двух валентных электронов вакансии [4]. Как делокализация электрона, так и увеличение плотности могут приводить к изменению показателя преломления, количественно согласующемуся с данными эксперимента.

Значительно меньше известно о происхождении ФРЭ в кварцевом стекле, легированном азотом, – новом фоточувствительном материале для волоконной оптики [5]. Интересной и практически важной особенностью этого стекла является способность брэгговских волоконных решеток, наведенных в световодах на его основе, выдерживать нагрев до температур 800–900°C, в то время как аналогичные решетки, записанные в световодах из германосиликатного стекла, исчезают уже при 400–500°C [6].

В отличие от германосиликатного стекла, ФРЭ в кварцевом стекле, легированном азотом, возникает лишь при использовании жесткого УФ излучения с длиной волны 193 нм. Однако энергии этого кванта недостаточно для межзонной генерации носителей тока в однофотонном процессе поглощения, поскольку ширина запрещенной зоны в SiO₂ составляет ~ 9 эВ. Скорее всего, оптическое поглощение на $\lambda = 193$ нм связано с внутрицентровыми переходами электронов между уровнями азота, атомы которого выступают в роли основных оптически активных в УФ диапазоне примесных центров (аналогично кислородным вакансиям в германосиликатном стекле). Фотоструктурные превращения стекла в ок-

Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики РАН, Россия, 117942 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 17 декабря 1999 г.

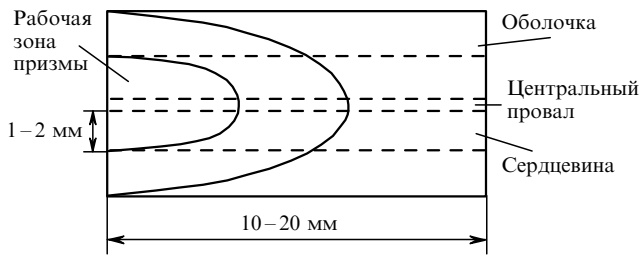


Рис.1. Призма для проведения эксперимента (вид сбоку).

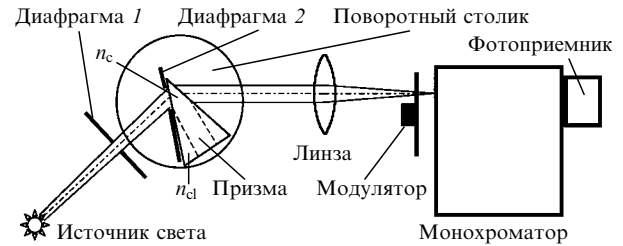
рестности этих центров, по-видимому, и определяют ФРЭ в кварцевом стекле, легированном азотом. При этом важным является вопрос о том, какая составляющая поляризуемости среды (электронная, связанная со смещением валентных электронов, либо ионная, связанная со смещением атомных остовов сетки стекла) преимущественно затрагивается при таком фотоструктурном превращении.

Чтобы дать ответ на этот вопрос, нами был исследован спектр ФРЭ. Цель эксперимента – определить, в какой части спектрального окна прозрачности кварцевого стекла наведенный показатель преломления больше. Если основные изменения приходится на коротковолновую часть спектра, прилегающую к краю фундаментального межзонного поглощения, то более существенны фотоиндуцированные изменения электронной составляющей поляризуемости. Если же фотоиндуцированные изменения показателя преломления преимущественно затрагивают длинноволновую часть окна прозрачности, прилегающую к фундаментальным полосам решеточного (сеточного) поглощения, то более существенным является воздействие на ионную составляющую поляризуемости стекла. Эти положения непосредственно следуют из соотношения Крамерса–Кронига [7].

В экспериментах мы измеряли хроматическую дисперсию показателя преломления стекла до и после облучения последнего УФ лазером. Для измерений использовались объемные образцы стекла в виде призмы, структура которой представлена на рис.1. В ней между центральной и оболочечной частями, состоящими из нелегированного кварцевого стекла, располагался сердцевинный слой кварцевого стекла, легированного азотом. Призмы были получены из заготовок волоконных световодов, у которых боковые поверхности с двух сторон спланировались под углом до сердцевины.

Структура призм была обусловлена технологией изготовления заготовок, состоящей из двух этапов [8]. Сначала на внутренней поверхности опорной кварцевой трубки методом плазмохимического осаждения из газовой фазы формировался слой кварцевого стекла толщиной примерно 300 мкм, легированного азотом. Затем трубка вместе с осажденным слоем нагревалась пламенем горелки до размягчения и «схлопывалась» в стержень. На этом этапе из-за диффузии происходила значительная потеря азота из прилегающего к внутренней поверхности слоя стекла и образовывался центральный провал в радиальном распределении концентрации азота в заготовке.

Оптическая схема экспериментальной установки изображена на рис.2. Использовался метод сквозного прохождения полихроматического пучка через преломляющую призму. Свет от источника, прошедший через диаф-

Рис.2. Оптическая схема экспериментальной установки (n_c , n_{cl} – показатели преломления сердцевины и оболочки).

рагмы и закрепленную на вращающемся столике призму, фокусировался объективом на входной щели монохроматора. Измерения проводились на выделенной диафрагмой 2 области призмы, состоящей из кварцевого стекла, легированного азотом. Сигнал фотоприемника, расположенного за выходной щелью монохроматора, регистрировался по стандартной схеме синхронного детектирования и подавался в компьютер. Такая схема позволяла определить показатель преломления с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ в спектральном диапазоне 350–2500 нм, при этом «шумовые» отклонения измеренных значений n не превышали $1 \cdot 10^{-4}$. Абсолютная погрешность измерений была в первую очередь связана с ошибкой в измерении углов i_1 и r_2 (рис.3) и с расходимостью падающего на образец пучка.

Определение дисперсии показателя преломления было основано на измерении зависимости угла поворота призмы, соответствующего максимальному сигналу фотоприемника, от длины волны, выделяемой монохроматором. С этой целью для каждой выделенной монохроматором длины волны поворотом призмы определялся угол, соответствующий максимуму сигнала на фотоприемнике. Шаг по длине волны составлял 25–50 нм. Процесс измерения был полностью автоматизирован. Показатель преломления вычислялся численным методом из соотношений

$$r_1 = \arcsin \frac{\sin i_1}{n}, \quad i_2 = |r_1 - \alpha| = \arcsin \frac{\sin r_2}{n},$$

$$\theta = i_1 - (r_1 + i_2) + r_2 = i_1 - \alpha + r_2. \quad (1)$$

Углы i_1 , r_1 , i_2 , r_2 , α , θ показаны на рис.3. Непосредственно измерялись углы i_1 , r_2 ; углы θ , α , как видно из рис.2, оставались неизменными.

Спектр ФРЭ определялся как разность зависимостей $n(\lambda)$, полученных на призме до и после УФ облучения. Исследовались два образца с близким атомарным содержанием азота $\sim 3\%$. Призмы были облучены последовательно с двух сторон импульсами эксимерного ArF-лазера длительностью 20 нс с частотой повторения 10 Гц. Плотность полной экспонированной дозы для первого

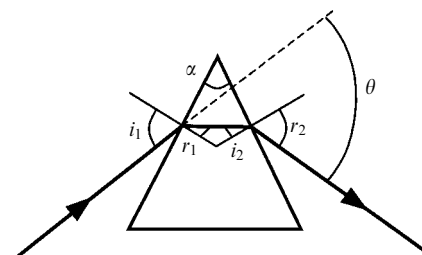


Рис.3. Дисперсия света на призме [9].

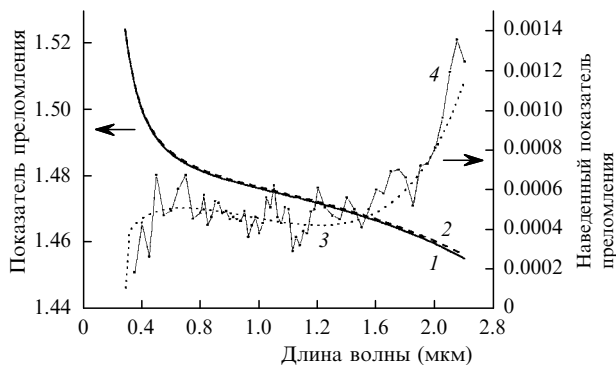


Рис.4. Дисперсия показателя преломления кварцевого стекла, легированного азотом, до и после УФ облучения:

1, 2 – дисперсия до и после облучения (аппроксимация полиномом Селмейера); 3 – разность между кривыми 1 и 2; 4 – разность между экспериментальными точками, полученными до и после облучения.

образца составила 10 кДж/см^2 при средней плотности энергии в импульсе 290 мДж/см^2 ; для второго образца – 14 кДж/см^2 при средней плотности энергии в импульсе 210 мДж/см^2 .

На рис.4 показаны дисперсионные кривые, полученные для второго образца до и после облучения. Для каждой длины волны было проведено несколько независимых измерений, что позволило свести к минимуму случайную ошибку эксперимента. Кривые аппроксимированы трехчленной формулой Селмейера (см., напр., [10]):

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^3 \frac{a_i \lambda^2}{\lambda^2 - b_i^2}, \quad (2)$$

где a_i и b_i – константы.

На этом же графике по правой координатной оси приведена разность этих кривых, т.е. спектр ФРЭ. Точками на ломаной линии 4 обозначены значения, полученные непосредственным вычитанием результатов измерений $n(\lambda)$ до и после УФ облучения. Практически идентичные кривые были получены и для первого образца.

Из рис.4 видно, что наведенный показатель преломления возрастает с длиной волны и при $\lambda \sim 2.5 \text{ мкм}$ достигает 10^{-3} . В УФ области, напротив, ФРЭ практически отсутствует. Заметим, однако, что наведенный пока-

затель преломления с увеличением длины волны растет немонотонно. Такая немонотонность свидетельствует о наличии фотоиндуцированных изменений спектра поглощения в УФ области, которые хотя и не вносят заметного вклада в увеличение показателя преломления, однако влияют на форму спектра ФРЭ.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что основной вклад в ФРЭ вносят достаточно сильные спектральные изменения в области фононного поглощения. Они могут быть связаны, например, с оптическим уплотнением стекла под действием облучения или с иными фотоиндуцированными преобразованиями в стекле, оказывающими влияние на спектр поглощения в ИК области. Природа и механизм этих преобразований требуют отдельного изучения, однако ясно, что причины ФРЭ в кварцевом стекле, легированном азотом, практически не связаны с изменениями в электронной составляющей высокочастотной восприимчивости.

Работа была частично поддержана РФФИ (грант № 98-02-16361) и РФФИ-ИНТАС (грант № IR-97-0877).

1. Грачев А.И. *ФТТ*, **41**, 1012 (1999).
2. Russell P., Archambault J. *Physics World*, № 10, 41 (1993).
3. Tugushev V.V., Golant K.M. *J. Non-Crystal.Sol.*, **241**, 166 (1998).
4. Голант К.М., Тугушев В.В. *ФТТ*, **41**, 1019 (1999).
5. Dianov E.M., Golant K.M., Khrapko R.R. et al. *Optical Materials*, **5**, 169 (1996).
6. Dianov E.M., Golant K.M., Khrapko R.R. et al. *Electron.Letts*, **33**, 236 (1997).
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М., Наука, 1982).
8. Dianov E.M., Golant K.M., Kurkov A.S. et al. *J. Lightwave Technol.*, **13**, 1471 (1995).
9. Лебедева В.В. *Экспериментальная оптика* (М., Изд-во МГУ, 1994).
10. Fleming J.W. *Appl.Optics*, **23**, 4486 (1984).

O.V.Butov, K.M.Golant, A.L.Tomashuk. Spectral dependence of photorefractive effect in nitrogen-doped silica.

Photoinduced variations in the refractive index of a nitrogen-doped silica are directly measured in the wavelength range from 350 to 2500 nm. It is found that the change in the refractive index under the action of 193 nm laser radiation significantly increases in the long-wavelength region and amounts to $\sim 10^{-3}$ at $\lambda = 2.5 \text{ }\mu\text{m}$ (for the energy fluence $\sim 10^4 \text{ J/cm}^2$). This means that the nature of the photorefractive effect in nitrogen-doped silica is related to photostructural transformations affecting the phonon part of the optical absorption spectrum.