

Волоконные световоды на основе кварцевого стекла, легированного серой

В.И.Герасимова*, А.О.Рыбалтовский*, П.В.Чернов*, В.М.Машинский**, О.Д.Сажин**, О.И.Медведков**, А.А.Рыбалтовский*, Р.Р.Храпко**

Изготовлен волоконный световод из легированного серой кварцевого стекла, обладающий малыми оптическими потерями. Получены спектры оптического поглощения для различных участков сердцевины заготовок. Большая часть полос этих спектров приписана кислородно-дефицитным центрам и центрам окраски, содержащим атомы серы. Изучена фоточувствительность стекол при воздействии лазерного излучения на длинах волн 193 и 244 нм с целью оценки их перспективности для создания фоторефрактивных устройств. В световоде на основе кварцевого стекла, легированного серой, осуществлена запись брэгговской решетки показателя преломления с $\Delta n = 7.8 \times 10^{-4}$.

Ключевые слова: кварцевое стекло, центры окраски, фотоионизация, оптическое поглощение, одномодовый световод, брэгговская решетка показателя преломления.

1. Введение

Типичный волоконный световод представляет собой оптический волновод из стекла на основе плавленного кварца, состоящий из сердцевины (показатель преломления n_c) и оболочки (показатель преломления n_{cl}). Для достижения требуемой разности показателей преломления $\Delta n = n_c - n_{cl}$ обычно используются примеси, которыми легируют кварцевое стекло в сердцевине. Кремний заменяется элементом с большим числом электронов, например Ti^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , или с большей поляризуемостью – P^{5+} . Добавление фтора понижает показатель преломления кварцевого стекла, увеличивая прозрачность в УФ области, поэтому при его добавлении в оболочку световода Δn возрастает. Халькогениды также могут быть потенциальными заменителями кислорода. Сера – новая и необычная легирующая добавка для кварцевого стекла. В данной работе сообщается о синтезе заготовок и изготовлении волоконного световода с сердцевиной на основе кварцевого стекла с добавкой серы, о характеристиках такого световода, а также приводится краткий обзор спектроскопических исследований центров окраски (ЦО), которые образуются в процессе синтеза заготовок для вытягивания световодов.

Поиск новых легирующих примесей, на наш взгляд, является одним из наиболее эффективных путей повышения фоточувствительности стекла. На сегодняшний день волоконные световоды на основе стекол, обладающих высокой фоточувствительностью, широко используются для записи в них УФ излучением решеток показателя преломления. Наилучший результат здесь показывают германосиликатные и фосфоросиликатные (насыщенные H₂

и D₂) световоды, в которых индуцированное изменение показателя преломления $\Delta n_{ind} = 10^{-4} - 10^{-3}$ [1]. В свою очередь, дополнительное легирование германосиликатных световодов азотом [2] или их пропитка в атмосфере водорода и предэкспонирование [3, 4] ведут к увеличению фоточувствительности и получению $\Delta n_{ind} > 10^{-3}$. Поэтому цель нашей работы заключалась также в исследовании фоточувствительности кварцевых стекол, легированных серой.

2. Образцы и экспериментальная методика

Спектроскопические исследования проводились на заготовках для вытягивания световодов с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного серой. Заготовки были синтезированы плазмохимическим SPCVD-методом [5]. Легированное серой стекло получалось при добавлении SO₂ к смеси SiCl₄ и O₂ и формировалось в процессе осаждения при температуре 1200 °С. Уменьшение содержания кислорода в газовой смеси приводило к увеличению содержания серы в осажденном стекле (табл.1). После осаждения опорная трубка схлопывалась в стержень путем нагрева до 2000 °С с помощью внешней горелки, при этом внутри трубки поддерживалась сухая кислородная атмосфера. В течение процесса схлопывания в приосевых осажденных слоях происходили химические преобразования, которые привели к формирова-

Табл.1. Параметры заготовок световодов с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного серой.

Номер образца	Весовая концентрация серы (%)	Весовая концентрация хлора (%)	Размер легированной области (мм)		Условия схлопывания заготовки
			d_{min}	d_{max}	
1	0.04	0.2	2.0	2.5	Сухая кислородная атмосфера
2	0.5	0.5	0.5	2.0	Без кислорода
3	0.4	2.0	0.5	1.5	Без кислорода

*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобельцына при МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

**Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

нию вследствие диффузии примесей центрального провала в профиле показателя преломления и к трансформации дефектов вокруг этого провала.

Экспериментальные образцы представляли собой диски толщиной 1 мм, вырезанные перпендикулярно оси заготовки. Легированная серой область имела вид кольца, размеры которого зависели от типа диска (табл.1). Радиальные распределения поглощения измерялись с пространственным разрешением 0.13 мм. Спектры поглощения регистрировались в диапазоне 190–600 нм с помощью ламп (дейтериевой ДДС-30 и накаливания), монохроматора МДР-6 и фотоумножителя ФЭУ-100. Спектральное разрешение составляло 0.2 нм. Все спектры измерялись при комнатной температуре. Для исследования фоточувствительности кварцевых стекол, легированных серой, на образец № 1 воздействовали непрерывным излучением на удвоенной частоте Ar-лазера ($\lambda = 244$ нм, доза облучения 1 кДж/см², а образцы № 2 и 3 – импульсным излучением ArF-лазера ($\lambda = 193$ нм, доза облучения 1 кДж/см²).

Из образца № 3 на основе кварцевого стекла с большим весовым содержанием серы и хлора в сердцевине – 0.4 и 2 % соответственно – был вытянут волоконный световод, диаметр сердцевины которого составил 6–7 мкм, а общий диаметр – 125 мкм. Длина отсечки световода $\lambda_{cut} = 0.95$ мкм, $\Delta l = 0.006$. Спектр начальных потерь световода был получен методом облома волокна.

Исследование фоточувствительности световодов проводилось с помощью лазерных источников УФ излучения на длинах волн 193 и 244 нм методом записи тестовых брэгговских решеток показателя преломления на установке Института прикладной физики г.Лозанна (Швейцария). В первом случае использовался эксимерный ArF-лазер Lambda Physik LPX-150 ($\lambda = 193$ нм, плотность энергии импульса 100 мДж/см²), запись брэгговских решеток производилась с помощью фазовой маски, параметры записанных решеток измерялись спектроанализатором Ando AQ 6317 A на длине волны 1.24 мкм при спектральном разрешении 0.05 нм. Во втором случае для изучения фоточувствительности на $\lambda = 244$ нм применялась вторая гармоника Ar-лазера Spectra-Physics 2045, а запись решеток показателя преломления осуществлялась голографическим методом с использованием схемы на основе интерферометра Ллойда. Наведенный показатель преломления пересчитывался из полученных коэффициентов отражения решеток и сдвигов брэгговской длины волны отражения в процессе облучения. Длина тестовых решеток показателя преломления в обоих случаях составляла 5 мм, что позволяло регистрировать его значение с погрешностью 0.5×10^{-4} .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Влияние условий синтеза

На рис.1 приведены спектры поглощения, измеренные в областях наибольшей концентрации серы, для трех исследуемых заготовок. Изменения газового состава при изготовлении стекол (см. табл.1) привели к существенным различиям в их спектрах. В спектре образца № 1 присутствуют четыре полосы поглощения с максимумами в районе 237, 280, 400 и 525 нм, благодаря чему образец № 1 имеет кольцо с розовой окраской. В спектре

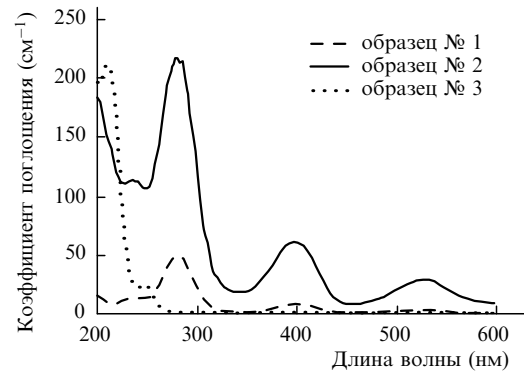


Рис.1. Спектры поглощения кварцевых стекол, легированных серой. Измерения проведены в областях наибольшей концентрации серы.

образца № 2 есть все перечисленные полосы, но их интенсивность примерно в пять раз больше, а также имеется сильное УФ крыло, которое практически отсутствует в образце № 1. Кроме того, кольцо образца № 2 более тонкое и из-за большой интенсивности полос поглощения окрашено в красный цвет. В образце № 3 видимая окраска отсутствует. Спектр его поглощения характеризуется наличием сильной полосы с максимумом в районе 215 нм, а также полосы с максимумом около 248 нм и отсутствием полос поглощения, присущих спектрам образцов № 1 и 2.

В наших предыдущих работах [6, 7] мы установили, что полосы 237, 280, 400 и 525 нм принадлежат «серным» ЦО. Полосы поглощения с максимумом на $\lambda = 280$ и 400 нм имеют разрешенную колебательную структуру и принадлежат междуузельным молекуле S_2 и иону S_2^+ , слабо связанным с сеткой стекла (переходы $X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^3\Sigma_u^-$ и $X^2\Pi_{g,r} \rightarrow A^2\Pi_u$ соответственно [6, 7]). Полоса 237 нм не обладает колебательной структурой (возможно, из-за уширения термина $B^2\Sigma_g^-$), но, тем не менее, также принадлежит молекулярному иону S_2^+ (переход $X^2\Pi_{g,r} \rightarrow B^2\Sigma_g^-$) [7]. Параметры перечисленных термов приведены в табл.2. Полоса 525 нм скорее всего имеет отношение к сере, т. к. ее радиальное распределение поглощения качественно совпадает с радиальными распределениями для остальных серных полос, но поведение этой полосы при различных внешних воздействиях не коррелирует с поведением ни одной из них [7]. Что касается полос поглощения около 212, 248 нм и УФ крыла, то о них будет сказано ниже.

На рис.2 показаны радиальные распределения концентраций легирующих добавок и коэффициентов поглощения на фиксированных длинах волн в образцах № 1–3.

Табл.2. Параметры термов молекулы S_2 и молекулярного иона S_2^+ , рассчитанные по экспериментальным результатам [2, 3].

Тип ЦО	Терм	Параметр (см ⁻¹)
Молекула S_2	$X^3\Sigma_g^-$	$\omega_e'' = 707$
		$\omega_e''x_e'' = 1.9$
	$B^3\Sigma_u^-$	$\nu_{00} = 30805$
		$\omega_e' = 434$ $\omega_e'x_e' = 2.5$
Молекулярный ион S_2^+	$A^2\Pi_u$	$\nu_{00} = 22513$
		$\omega_e' = 536$ $\omega_e'x_e' = 2.45$

Примечания: ν_{00} – частота 0–0-перехода; ω_e'' и ω_e' – колебательные частоты; $\omega_e''x_e''$ и $\omega_e'x_e'$ – параметры ангармонизма.

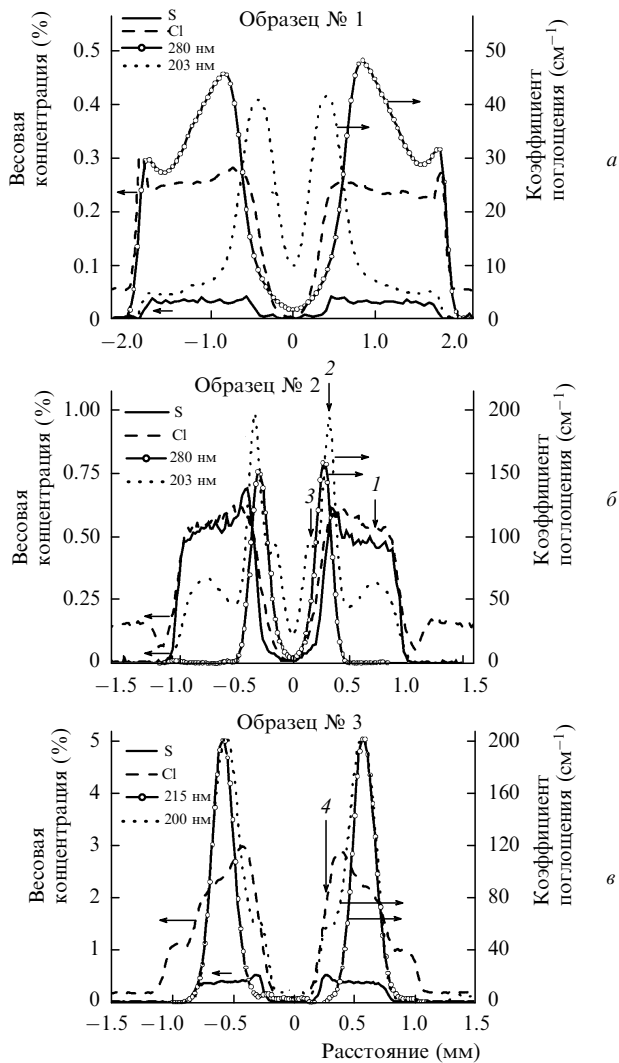


Рис.2. Радиальные распределения концентраций легирующих добавок и коэффициентов поглощения на фиксированных длинах волн в образцах № 1–3 из кварцевых стекол, легированных серой. Вертикальными стрелками указаны участки образца, в которых измерены спектры поглощения (см. рис.3).

В центре заготовок все добавки, являющиеся летучими или формирующие летучие окислы, отсутствуют вследствие их диффузии из стекла в атмосферу на стадии схлопывания. В процессе схлопывания кислород также диффундирует внутрь стекла. Полоса поглощения 203 нм с максимумом на расстоянии около 0.3 мм от оси образца (см. рис.2,а,б), дающая основной вклад в УФ поглощение в образце № 2, находится ближе всего к центральному провалу. Так как это поглощение появляется в обогащенной кислородом области, оно может быть приписано сере в окисленной форме (предположительно – молекуле SO). Из рис.2,б видно, что весовая концентрация серы в кварцевом стекле в этом случае достигает 0.5%. Такая высокая концентрация серы в стекле, полученном в условиях дефицита кислорода, указывает на то, что присутствие кислорода препятствует вхождению серы в стекло.

Однако формирование дефектов, связанных с серой, не определяется только взаимодействием легированного стекла с кислородом. На этот процесс также влияет хлор, весовая концентрация которого в сердцевине заготовки может достигать нескольких процентов. Образец № 3 (рис.2,в) отличается от образца № 2 только более высо-

ким содержанием хлора. Тем не менее измерение поглощения показало (см. рис.1), что в образце № 3 отсутствуют серные полосы 203, 237, 280, 400 и 524 нм. Мы предполагаем, что хлор может предотвращать формирование перечисленных дефектов, ассоциируемых с серой. Отличительной чертой образца № 3 является также наличие аномально сильных полос поглощения 212 и 248 нм (с коэффициентами поглощения 215 и 25 см⁻¹ соответственно). В нелегированных кварцевых стеклах коэффициент поглощения на $\lambda = 248$ нм не превышает 1–2 см⁻¹, а у полосы 212 нм он еще меньше. Более сильные полосы наблюдались в кварцевых стеклах с добавлением азота [8], где коэффициенты поглощения на $\lambda = 248$ и 212 нм составили примерно 3 и 10 см⁻¹ соответственно.

На сегодняшний день установлено, что полоса поглощения на $\lambda = 248$ нм и соответствующие ей полосы фотолюминесценции на $\lambda = 280$ и 450 нм, принадлежат кремниевому кислородно-дефицитному центру (КДЦ). Этот ЦО трактуется либо как дефект типа $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$ (кислородная вакансия [9, 10]), либо как двухкоординированный нейтральный атом кремния $= \text{Si}_2^0$ [11]. Дополнительным доказательством того, что в нашем случае полоса на $\lambda = 248$ нм является кремниевым КДЦ, служит интенсивная люминесценция на $\lambda = 280$ нм при возбуждении в эту полосу. Полоса 212 нм хотя и близка к полосе парамагнитного кремниевого E'-центра [12], но не принадлежит ему, т.к. в данном образце парамагнитные сигналы не регистрируются (они не превышают порога чувствительности нашего спектрометра ЭПР – 10¹⁴ спин./см³). В [8] было установлено, что интенсивность полосы 212 нм растет с увеличением концентрации хлора. Поэтому в настоящей работе мы можем только предположить, что за эту полосу отвечают кремниевые ЦО, которые как-то связаны с хлором, и их образованию способствует дефицит кислорода в сетке стекла.

На рис.3 изображены спектры поглощения образцов № 2 и 3 на участках, указанных на рис.2. Видно, что на периферии (на расстоянии, превышающем 0.7 мм от центра заготовки, см. рис.2,б) полосы поглощения, связанные с серными ЦО и кислородом, отсутствуют (кривая 1 на рис.3). В спектре видна только полоса $\lambda = 248$ нм, которая принадлежит кремниевым КДЦ. Кривая 2, снятая в максимумах полос поглощения на $\lambda = 203$ и 280 нм в образце № 2, показывает наличие вышеперечисленных серных центров. Кривая 3 интересна тем, что на ней хорошо разрешена полоса $\lambda = 203$ нм из-за отсутствия

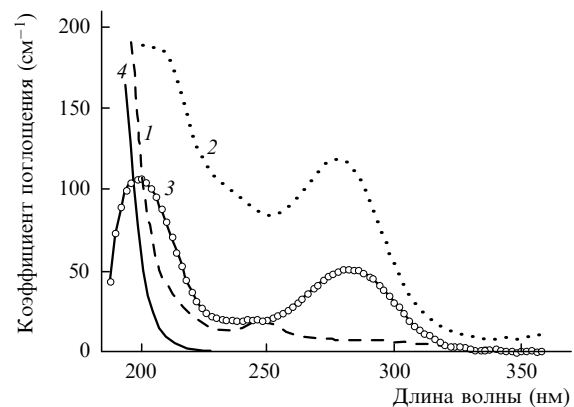


Рис.3. Спектры поглощения образцов № 2 и 3 на участках, указанных вертикальными стрелками на рис.2. Номера кривых соответствуют цифрам над этими стрелками.

сильного крыла УФ поглощения, что служит доказательством существования этой полосы. Аналогичный эксперимент был проведен на образце № 3 (кривая 4). Однозначно можно сказать, что в данном образце нет центров окраски (предположительно – междуузельных молекул SO), ответственных за полосу 203 нм, как нет и остальных серых полос поглощения.

3.2. Фоточувствительность ЦО

Чтобы оценить перспективность использования стекол, легированных серой, для создания фоторефрактивных устройств, было исследовано фотообесцвечивание их полос поглощения при воздействии лазерного излучения на все три образца. На рис.4,а показаны спектры поглощения образца № 1 до и после воздействия излучения удвоенной частоты Ag-лазера ($\lambda = 244$ нм). Как видно из рис.4,а, интенсивность полосы 280 нм, принадлежащей молекуле S_2 , практически не изменилась, что указывает на ее низкую фоточувствительность.

В работе [7] это объясняется тем, что молекулы серы входят в поры стекла в основном поодиночке, поэтому реакция полимеризации молекул в кластеры $S_3 - S_8$ невозможна. Кроме того, в [6] мы показали, что фотовозбуждение молекулы серы на высокие колебательные состояния терма $B^3\Sigma_u^-$ (т. е. в коротковолновое крыло полосы 280 нм) ведет к ее диссоциации, но без видимого фоторазрушения молекулы. Скорее всего, образующиеся при диссоциации атомы серы в основном энергетическом состоянии 3P не вступают в реакцию с сеткой стекла и поэтому рекомбинируют в исходную молекулу S_2 . Интенсивность полос 237 и 400 нм уменьшилась примерно вдвое. Отсюда следует, что ионы S_2^+ обладают высокой фоточувствительностью.

О быстром термо- и фотообесцвечивании этих полос говорилось в нашей работе [13]. Основное энергетическое состояние иона S_2^+ лежит выше, чем у молекулы S_2 , на 9.36 эВ (потенциал ионизации молекулы S_2 [14, с.150]), что близко к ширине запрещенной зоны стекла. Поэтому при фото- и термовозбуждении можно ожидать эффек-

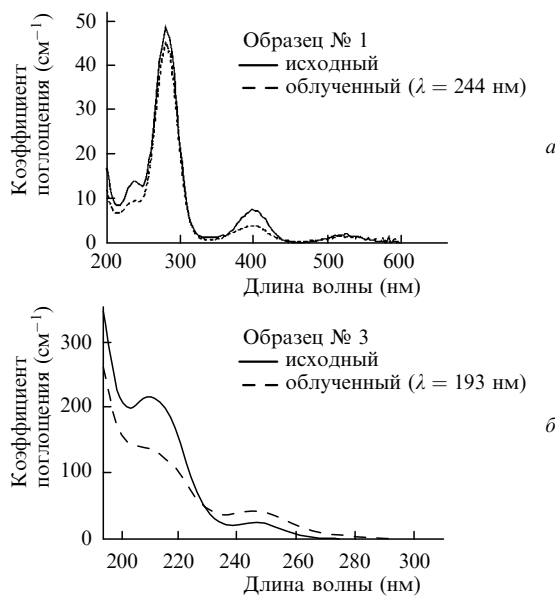


Рис.4. Спектры поглощения образцов № 1 и 3 из кварцевых стекол, легированных серой, до и после лазерного облучения на длинах волн 244 и 193 нм. Измерения проведены в областях наибольшей концентрации серы.

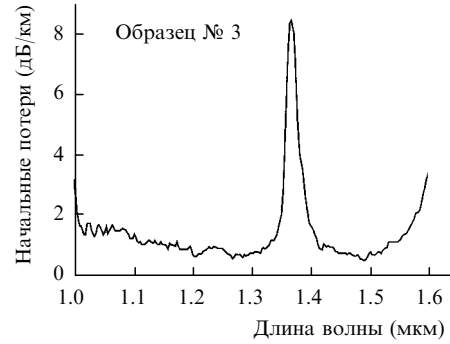


Рис.5. Спектр оптических начальных потерь одномодового световода, вытянутого из заготовки на основе кварцевого стекла, легированного серой (образец № 3).

тивного разрушения молекулярного иона, что происходит, скорее всего, путем захвата электрона ионом S_2^+ из другого центра или из сетки стекла.

Далее было исследовано воздействие излучения AgF-лазера ($\lambda = 193$ нм) на образцы № 2 и 3. Выше было указано, что образец № 2 имеет более сильную полосу поглощения на $\lambda = 203$ нм (см. рис.2,б и 3, кривая 3), которая, как мы предполагаем, принадлежит молекуле SO. Оказалось, что интенсивность этой полосы не изменяется после лазерного воздействия, а значит, она, как и полоса 280 нм молекулы S_2 , не обладает фоточувствительностью. Все остальные полосы качественно ведут себя аналогично соответствующим полосам образца № 1 после воздействия излучения с $\lambda = 244$ нм. В образце № 3 обнаружен эффект фоторазрушения полосы 212 нм (коэффициент поглощения уменьшился примерно в полтора раза) под воздействием AgF-лазера ($\lambda = 193$ нм, рис.4,б).

3.3. Световод на основе кварцевого стекла, легированного серой, и его фоторефрактивные свойства

Волоконный световод с длиной волны отсечки $\lambda_{cut} = 0.95$ мкм и $\Delta n = 0.006$ был вытянут из заготовки (образец № 3) с весовым содержанием серы и хлора в сердцевине 0.4 и 2 % соответственно. Спектр оптических потерь световода представлен на рис.5. Минимальные потери на длинах волн 1.31 и 1.55 мкм составили 0.4 дБ/км. Таким образом, легированное серой кварцевое стекло подходит для изготовления сердцевины волоконных световодов с малыми потерями.

На рис.6 приведена дозная зависимость наведенного показателя преломления для УФ облучения на длине

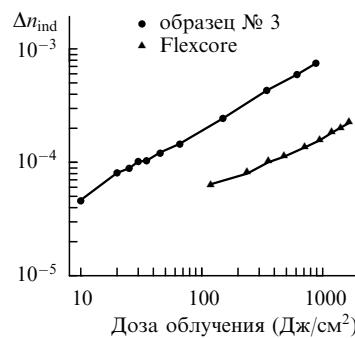


Рис.6. Зависимости наведенного излучением AgF-лазера ($\lambda = 193$ нм) показателя преломления от дозы облучения для световода на основе кварцевого стекла, легированного серой (образец № 3), и для германо-силикатного световода типа Flexcore.

волны $\lambda = 193$ нм. Для сравнения здесь же показана дозная зависимость германосиликатного световода типа Flexcore с аналогичными волноводными параметрами. Световод был изготовлен по стандартной MCVD-технологии и имел следующие параметры: $\Delta n = 0.0065$, $\lambda_{\text{cut}} = 0.96$ мкм, молекулярное содержание GeO_2 в сердцевине 4.5%. Как видно из рис.6, световод, легированный серой, имеет достаточно высокую чувствительность к УФ облучению по сравнению с германосиликатным световодом. Наибольшее зарегистрированное значение наведенного показателя преломления в световоде с серой составило 7.8×10^{-4} . Более того, характер дозной зависимости позволяет высказать предположение, что это значение не является максимально возможным для данного образца.

Исследования фоточувствительности световода при облучении на длине волны 244 нм показали отсутствие наведенного показателя преломления ($\Delta n_{\text{ind}} < 0.5 \times 10^{-4}$) при дозах до 50 кДж/см² и при плотности мощности 50 Вт/см². Необходимо отметить, что в германосиликатном световоде для данных условий облучения Δn_{ind} достигает $\sim 3 \times 10^{-4}$ и излучение с $\lambda = 244$ нм попадает в полосу поглощения германиевых КДЦ. В случае световода, легированного серой, эта полоса принадлежит кремниевым КДЦ, и отсутствие фоточувствительности при облучении в полосу 244 нм свидетельствует о разной эффективности распада полос поглощения кремниевых и германиевых КДЦ под действием лазерного излучения.

В настоящее время для объяснения природы фото-рефрактивного эффекта в объемных образцах и световодах на основе кварцевого стекла под действием УФ излучения предложено несколько механизмов. Один из первых, наиболее общих подходов основан на фундаментальной связи показателя преломления с коэффициентом поглощения через дисперсионные соотношения Крамерса–Кронига [15]. Основная трудность, связанная с использованием этого подхода, возникает из-за недостаточной ширины спектрального диапазона, в котором изменяются спектры поглощения. Поэтому оценки наведенного показателя преломления обычно получаются заниженными по сравнению с экспериментально наблюдаемыми. В [16] приведена приблизительная формула для оценки вклада изменения поглощения в УФ диапазоне в наведенный показатель преломления, измеряемый вблизи длины волны 1.5 мкм:

$$\Delta n_{\text{ind}} = \left(\frac{\lambda}{2\pi^2} \right) \left(\frac{W}{\hbar\omega} \right) \Delta\alpha_{\text{max}},$$

где $\Delta\alpha_{\text{max}}$ – максимальное значение наведенного поглощения на частоте ω ; W – энергетическая ширина спектра наведенного поглощения по полувысоте.

Из рис.4 видно, что наибольшее $\Delta\alpha_{\text{max}}$ (около 130 см⁻¹) вследствие облучения AgF-лазером наблюдается для полосы с максимумом на $\lambda = 212$ нм и шириной $W = 0.7$ эВ. Подставив эти данные в приведенную выше формулу, получаем $\Delta n_{\text{ind}} = 1.5 \times 10^{-5}$. В то же время экспериментальное значение Δn_{ind} более чем на порядок выше. Такое расхождение указывает на то, что основная область изменения спектров поглощения действительно лежит вне пределов наблюдения (190–600 нм).

В световоде, легированном серой и хлором, потенциально достижимое значение Δn_{ind} может превышать 10^{-3} . Это обстоятельство в купе с весьма низкой концентраци-

ей легирующих добавок и малыми оптическими потерями обуславливает большой интерес к таким световодам как в практическом плане, так и в плане дальнейшего изучения их свойств. Что касается фотоиндуцированного наведения показателя преломления, то здесь особенно важно понимание природы полосы поглощения на $\lambda = 203$ нм.

4. Заключение

В настоящей работе исследованы изготовленные SPCVD-методом с использованием различных условий синтеза образцы кварцевых стекол, легированные серой, и изучены их спектральные характеристики в УФ и видимой областях спектра. Полоса поглощения с максимумом около 280 нм и колебательной структурой приписана междуузельной молекуле S_2 , полосы 237 и 400 нм – междуузельному иону S_2^+ (S_2 и S_2^+ слабо связаны с сеткой стекла). Показано, что высокая концентрация хлора препятствует образованию междуузельных молекул S_2 и ионов S_2^+ в кварцевом стекле, легированном серой.

Установлено, что такое стекло пригодно для изготовления волоконных световодов с малыми оптическими потерями в основных телекоммуникационных окнах (1.3 и 1.55 мкм). В световоде с указанными свойствами осуществлена запись брэгговской решетки, наведенный показатель преломления в которой сопоставим с таковым в аналогичных решетках показателя преломления в германосиликатных световодах.

Авторы выражают благодарность Х.Г.Лимбергеру (Институт прикладной физики г. Лозанна, Швейцария) за оказанное содействие в проведении экспериментов по записи брэгговских решеток.

Работа была поддержана РФФИ (гранты № 00-02-17400 и 00-15-96679).

1. Askins C.G. In: *Defects SiO₂ and Related Dielectrics* (Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2000, v. 2, p. 391).
2. Dianov E.M., Golant K.M., Mashinsky V.M., Medvedkov O.I., Nikolin I.V., Sazhin O.D., Vasiliev S.A. *Electron. Lett.*, **33**, 1334 (1997).
3. Bilodeau F., Malo B., Albert J., Johnson D.C., Hill K.O., Hibino Y., Abe M., Kawachi M. *Opt. Lett.*, **18**, 953 (1993).
4. Ларионов Ю.В., Рыбалтовский А.А., Семенов С.Л., Бубнов М.М., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **32**, 124 (2002).
5. Dianov E.M., Golant K.M., Karrov V.B., Khrapko R.R., Kurkov A.S., Mashinsky V.M., Protodopov V.N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2425**, 53 (1994).
6. Заворотный Ю.С., Луцко Е.В., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В., Соколов В.О., Храпко Р.Р. *Физика и химия стекла*, **27**, 495 (2001).
7. Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В., Сажин О.Д., Храпко Р.Р., Фролов А.А. *Физика и химия стекла*, **28**, 8 (2002).
8. Golant K.M., Dianov E.M., Khrapko R.R., Tomashuk A.L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4083**, 2 (2000).
9. Амосов А.В. *Физика и химия стекла*, **9**, 569 (1983).
10. Sulimov V.B., Sokolov V.O. *J. Non-Cryst. Solid*, **191**, 260 (1995).
11. Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B. *Solid State Commun.*, **50**, 1069 (1984).
12. Skuja L.N. *J. Non-Cryst. Solid*, **239**, 16 (1998).
13. Герасимова В.И., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В., Циммерер Г. *Физика и химия стекла*, **28**, 89 (2002).
14. Хьюбер К.П., Герцберг Г. *Константы двухатомных молекул* (М.: Мир, 1984, т. 2).
15. Hand D.P., Russell P.St.J. *Opt. Lett.*, **15**, 102 (1990).
16. Соколов В.О., Сулимов В.В. *Волоконно-оптические материалы и устройства*, № 3, 35 (2000).