

Фотоиндуцированное поглощение и наведение показателя преломления в фосфоросиликатных световодах под действием излучения с $\lambda = 193$ нм

А.А.Рыбалтовский, В.О.Соколов, В.Г.Плотниченко, А.В.Ланин,
С.Л.Семенов, А.Н.Гурьянов, В.Ф.Хопин, Е.М.Дианов

Обнаружено стабильное при комнатной температуре фотоиндуцированное увеличение показателя преломления $\sim 5 \times 10^{-4}$ на длине волны 1.55 мкм в фосфоросиликатных световодах без их предварительного насыщения молекулярным водородом. Показано, что предварительное насыщение световодов водородом при лазерном облучении на 193 нм (ArF-лазер) приводит к увеличению эффективности наведения показателя преломления на порядок. Исследованы спектры наведенного поглощения заготовок с сердцевиной из фосфоросиликатного стекла и полученных из них волоконных световодов в широком диапазоне длин волн (150–5000 нм). Обнаружена интенсивная полоса наведенного поглощения (~ 800 см⁻¹) с максимумом на 180 нм, оказывающая значительное влияние на формирование наведенного показателя преломления. Предложена квантово-химическая модель дефекта, связанного с этой полосой.

Ключевые слова: фоточувствительность, наведенное поглощение, брэгговские решетки, фосфоросиликатный световод.

1. Введение

Использование световодов с сердцевиной из фосфоросиликатного стекла вместо обычно применяемых германосиликатных световодов позволяет существенно упростить конструкцию и повысить эффективность ВКР-лазеров и усилителей. Поэтому разработка методики записи решеток показателя преломления (ПП) в световодах является чрезвычайно актуальной задачей, требующей исследования механизма фотоиндуцированных изменений в сетке стекла под действием лазерного излучения УФ диапазона.

Существует гипотеза, что в основе наведения ПП в стекле лежат структурные преобразования на уровне микроскопических дефектов [1]. В отличие от германосиликатного стекла [2] собственные и фотоиндуцированные дефекты в фосфоросиликатном стекле изучены достаточно слабо. Настоящая работа посвящена исследованию наведенного поглощения в фосфоросиликатном стекле сердцевины заготовок для вытяжки световодов, а также исследованию динамики наведения ПП в вытянутых из таких заготовок световодах при облучении на длине волны 193 нм.

2. Эксперимент

Объектами исследований в данной работе были образцы заготовки (молярная концентрация P₂O₅ в области

сердцевины 12 %), полученной с использованием MCVD-технологии, при которой область сердцевины формируется путем осаждения частиц SiO₂ и P₂O₅ на внутренней поверхности вращающейся кварцевой трубы. Из заготовки при температуре 1940 °С был вытянут одномодовый световод. Разность показателей преломления сердцевины и оболочки в световоде Δn на длине волны 633 нм составила 0.011, длина волны отсечки λ_c была равна 1070 нм, а уровень оптических потерь в диапазоне длин волн 1100–1600 нм не превышал 3 дБ/км.

Исследования спектров пропускания в спектральном диапазоне 2000–5000 нм были выполнены на поперечных срезах сердцевины заготовок толщиной 2 мм. Регистрация спектров осуществлялась при помощи фурье-спектрометра Bruker IFS-113v. Для спектрального анализа в УФ диапазоне 150–350 нм использовались образцы, изготовленные из «несхлопнутой» части заготовки. Толщина слоя, легированного P₂O₅, составила в этих образцах 70 мкм. Регистрация спектров пропускания УФ диапазона осуществлялась при помощи вакуумного спектрофотометра McPherson VUVAS 1000.

Часть образцов перед УФ облучением выдерживалась в атмосфере водорода при температуре 100 °С и давлении 120 атм. Образцы световода находились в атмосфере водорода в течение 16 ч, а срезы заготовок – в течение 30 дней. Таким образом проводилось предварительное насыщение срезов заготовок и световодов молекулярным H₂.

В качестве источника УФ излучения (193 нм) в данной работе использовался эксимерный ArF-лазер серии CL-5000, изготовленный в Центре физического приборостроения при ИОФ РАН (Троицк). Облучение световодов проводилось лазерными импульсами длительностью 8 нс, следующими с частотой повторения 20 Гц, плотность энергии в импульсе составляла 200 мДж/см².

Для измерения наведенного при облучении световода показателя преломления применялись две описанные в литературе методики. В первой из них среднее значение

А.А.Рыбалтовский, В.О.Соколов, В.Г.Плотниченко, А.В.Ланин, С.Л.Семенов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38;
e-mail: andy@fo.gpi.ru, vv1@bigfoot.com, victor@fo.gpi.ru, lanin@fo.gpi.ru, sls@fo.gpi.ru, dianov@fo.gpi.ru
А.Н.Гурьянов, В.Ф.Хопин. Институт химии высокочистых веществ РАН, Россия, 603950 Н. Новгород, ул. Троицкая, 49;
e-mail: tvs@ihps.nnov.ru, vkhopin@mail.ru

наведенного ПП в сердцевине $\overline{\Delta n_{ind}}$ вычислялось по изменению положения длины волны пика отражения записываемой в световоде брэгговской решетки $\Delta\lambda_{Br}$ [3]:

$$\overline{\Delta n_{ind}} = \frac{n_{eff}\Delta\lambda_{Br}}{\eta\lambda_{Br}}, \quad (1)$$

где λ_{Br} – длина волны максимума отражения решетки; n_{eff} – эффективный показатель преломления для моды HE_{11} ; η – доля энергии основной моды HE_{11} , распространяющейся по сердцевине световода. Запись брэгговских решеток осуществлялась при помощи фазовой маски с периодом 1068 нм, что соответствовало пику отражения решетки на длине волны ~ 1.55 мкм. Погрешность определения наведенного ПП при использовании данной методики составила 1×10^{-5} .

Вторая методика основана на использовании внутриволоконного интерферометра Маха – Цендера [4], который создаётся в каждом исследуемом образце световода путем записи в нем на расстоянии около 5 см друг от друга двух длиннопериодных решеток. Решетки записывались через амплитудную маску с длиной 15 мм и периодом 300 мкм, что приводило к появлению интерференционной картины вблизи длины волны 1.5 мкм. В эксперименте фиксировался сдвиг интерференционных полос $\Delta\lambda$ в процессе облучения световода и затем по величине этого сдвига рассчитывался наведенный ПП:

$$\Delta n_{ind} = \frac{\lambda\Delta\lambda}{L_{MZ}A_{MZ}\eta}, \quad (2)$$

где L_{MZ} – длина облучаемого участка между решетками; A_{MZ} – период интерференционной картины. Точность измерения сдвига интерференционных полос в эксперименте составляла 0.1 нм, что соответствовало погрешности расчета наведенного ПП, равной 5×10^{-6} .

3. Результаты и обсуждение

В настоящее время существует несколько экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию механизмов воздействия излучения с длиной волны 193 нм на фосфоросиликатные световоды и возможности эффективного наведения в них при этом ПП (фоточувствительности) [5 – 7]. Авторами этих работ было показано, что фосфоросиликатное стекло и световоды на его основе изначально обладают крайне низкой фоточувствительностью при облучении на $\lambda = 193$ нм (изменение ПП ниже предела обнаружения, составляющего в большинстве экспериментов $\sim 10^{-6}$). В [7] было продемонстрировано наведение ПП, равного 9×10^{-6} , в фосфоросиликатных световодах, которые были изготовлены методом «мгновенной конденсации» (flash condensation) [8], однако наведенный ПП оказался термически нестабильным даже при комнатной температуре и записанная в световоде брэгговская решетка разрушалась в течение нескольких минут.

В проведенных нами экспериментах в фосфоросиликатном световоде было получено устойчивое при комнатной температуре наведение ПП без какой-либо предварительной обработки световода (рис.1, кривые 1 и 2), при этом максимальное значение наведенного ПП составило 4.7×10^{-4} при дозе облучения 15 кДж/см². Отличие представленных здесь результатов по наведению ПП в

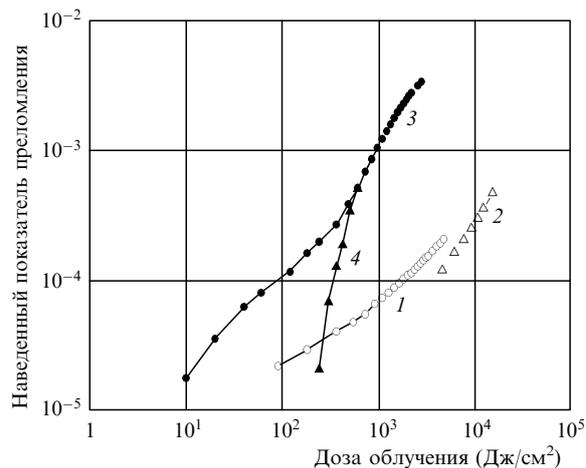


Рис.1. Дозные зависимости наведенного УФ облучением показателя преломления в фосфоросиликатном световоде. Расчет наведенного ПП выполнен для длины волны ~ 1.5 мкм. Для образцов без предварительного насыщения H_2 (1, 2) и после насыщения H_2 (3, 4) измерение Δn_{ind} было выполнено с помощью интерферометра Маха – Цендера (1, 3) и брэгговской решетки (2, 4).

фосфоросиликатных световодах от результатов [7] можно объяснить различиями структуры фосфоросиликатного стекла, получаемого при помощи MCVD-технологии и метода «мгновенной конденсации». Следует отметить, что оптические потери в фосфоросиликатных световодах, изготовленных последним методом, довольно значительны и достигают ~ 1000 дБ/км [8]. Одной из причин столь высоких потерь может быть рассеяние, которое вызвано фазовым разделением фосфоросиликатного стекла, составляющего сердцевину световода [9]. Можно также предположить, что высокий уровень оптических потерь в таких световодах обусловлен недостаточной очисткой исходных реагентов и, как следствие, повышенным содержанием примесей в материале сердцевины. Таким образом, нарушение однородности состава материала сердцевины может оказывать существенное влияние на динамику наведения ПП в световодах, полученных методом «мгновенной конденсации».

Значительное увеличение фоточувствительности фосфоросиликатных световодов на $\lambda = 193$ нм имеет место при их предварительном насыщении молекулярным водородом [6, 7, 10]. Как следует из анализа кривых 3 и 4 (рис.1) в насыщенном H_2 световоде наведенный ПП при дозе облучения $\sim 10^3$ Дж/см² достигает уровня 10^{-3} , достаточного для создания в световоде глубоких брэгговских решеток с коэффициентом отражения свыше 99.9%. Следует отметить, что различный наклон кривых 3 и 4 при сравнительно небольших дозах облучения (менее 500 Дж/см²), вызван, по-видимому, недостаточной точностью в регистрации положения пика брэгговской решетки на начальном этапе ее записи. Для сравнения отметим, что в световоде, облученном без предварительного насыщения водородом, наведенный ПП при дозе облучения 10^3 Дж/см² составил всего 7×10^{-5} . Таким образом, в наших экспериментах предварительное насыщение световодов молекулярным H_2 приводило к увеличению их фоточувствительности более чем на порядок.

Проанализируем изменения в спектрах пропускания объемных образцов, возникающие под действием УФ излучения на $\lambda = 193$ нм. На рис.2 показаны спектры двух образцов, облученных одинаковой дозой в 1 кДж/см².

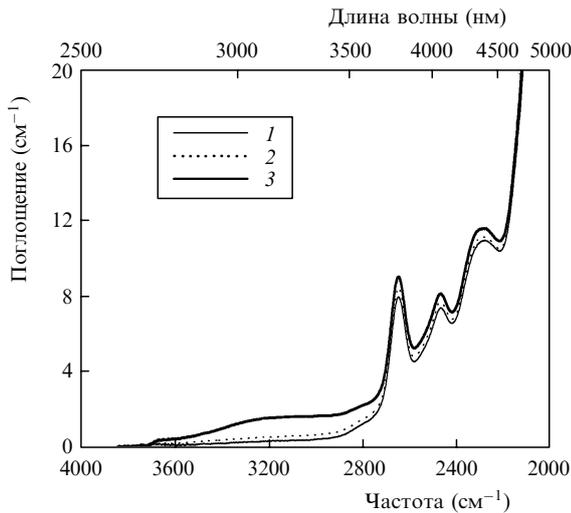


Рис.2. Спектры ИК поглощения сердцевин заготовки из фосфоросиликатного стекла: до облучения (1), после облучения дозой в 1 кДж/см² (2) и после насыщения Н₂ и облучения дозой в 1 кДж/см² (3).

Видно, что в образце, облученном без предварительного насыщения водородом, наводится слабое ($\sim 0.2 \text{ см}^{-1}$) поглощение в диапазоне $3700\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$ ($2700\text{--}3700 \text{ нм}$). В спектре облученного образца, который был предварительно насыщен водородом, мы видим более значительные изменения по сравнению с исходным спектром. Согласно работе [11], эти изменения обусловлены наведением полос поглощения гидроксильных центров: силанольного центра $\text{O}_3\text{Si}\text{--OH}$, с которым связана полоса 3672 см^{-1} , и центра $\text{O}_3\text{Si}\text{--OH}\cdots\text{O}=\text{PO}_3$, ответственного за появление полосы 3280 см^{-1} .

Самое значительное наведенное поглощение было зарегистрировано нами в УФ диапазоне. Как видно из рис. 3, поглощение, наводимое излучением с $\lambda = 193 \text{ нм}$ в образце, предварительно насыщенном водородом, составляет сотни см^{-1} . Наибольшей интенсивности это поглощение (рис.4) достигает в полосе с максимумом на 6.9 эВ (180 нм), которая, как следует из рис.3, наблюдается и в спектре пропускания необлученного образца.

Взяв за основу описанную в [12] методику расчета наведенного ПП по данным наведенного поглощения, мы оценили, каков может быть вклад наведенного поглоще-

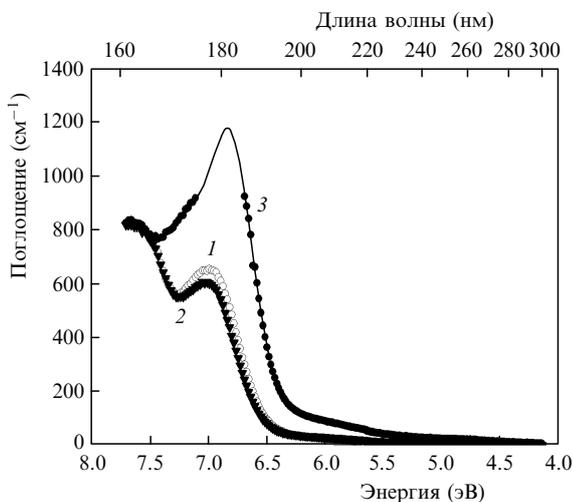


Рис.3. Спектры УФ поглощения сердцевин заготовки из фосфоросиликатного стекла: до облучения (1), после облучения дозой в 1 кДж/см² (2) и после насыщения Н₂ и облучения дозой в 1 кДж/см² (3).

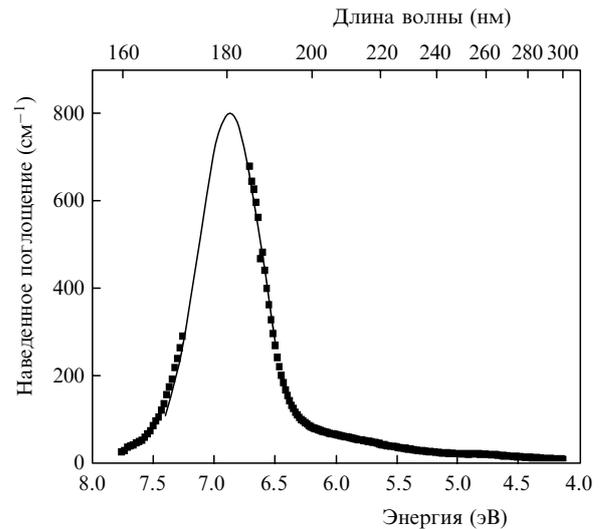


Рис.4. Спектр наведенного УФ поглощения образца сердцевин заготовки, насыщенного Н₂ и облученного дозой в 1 кДж/см².

ния, регистрируемого в диапазоне длин волн $160\text{--}300 \text{ нм}$, в наведенный ПП на длине волны $\sim 1500 \text{ нм}$. Рассчитанное нами значение Δn_{ind} оказалось на уровне 1×10^{-4} . Сравним его с нашими данными по наведению ПП в световоде (рис.1), а также со значением $\Delta n_{\text{ind}} \sim 2 \times 10^{-4}$, которое было зарегистрировано авторами [13] в заготовке с молярной концентрацией P_2O_5 12% на длине волны 1500 нм . По-видимому, из-за напряжений, возникающих в процессе вытяжки световода, при одинаковых параметрах УФ облучения наведение ПП в сердцевине фосфоросиликатного световода происходит в несколько раз эффективнее, чем в вырезанных из исходной заготовки образцах. Для германосиликатных световодов ранее было показано, что применение растягивающих напряжений в процессе УФ облучения приводит к увеличению эффективности наведения ПП примерно в 5 раз [14]. Таким образом, мы полагаем, что зарегистрированное нами наведенное поглощение в УФ диапазоне длин волн и, в особенности, полоса поглощения с максимумом на 6.9 эВ дают значительный вклад в Δn_{ind} в фосфоросиликатном стекле.

Отметим, что на сегодняшний день в литературе отсутствуют сведения о физической природе полосы 6.9 эВ в фосфоросиликатном стекле. В достаточно хорошо изученных, по сравнению с фосфоросиликатным стеклом, германосиликатном и нелегированном кварцевом стеклах появление в спектре полос поглощения вблизи 7 эВ чаще всего связывают с поглощением кислородо-дефицитными центрами. Так, считается, что в чистом кварцевом стекле поглощение с максимумом на 6.9 эВ обусловлено переходом кислородо-дефицитного центра $=\text{Si}$: (двухкоординированный атом кремния) во второе возбужденное синглетное состояние [15]. При этом в спектре обязательно должна присутствовать интенсивная полоса поглощения с максимумом на 5.1 эВ , соответствующая переходу в первое возбужденное синглетное состояние, которой мы на рис.3 и 4, однако, не видим. В литературе описана также модель кислородо-дефицитного центра $\equiv \text{Si}\text{--Si}\equiv$ (кислородная вакансия), имеющего полосу поглощения с максимумом на 7.6 эВ [15, 16].

Было бы естественным предположить, что наблюдаемая нами в спектре фосфоросиликатного стекла полоса с максимумом на 6.9 эВ принадлежит дефекту, в структуре

которого имеется дефицит атома кислорода. В пользу этой гипотезы косвенно свидетельствуют результаты эксперимента по термическому отжигу образца, предварительно насыщенного водородом. Известно, что повышение температуры отжига инициирует термохимические реакции между водородом и межатомными связями в сетке стекла [17], а одним из конечных продуктов таких реакций могут являться кислородо-дефицитные центры [18]. На рис.5 мы видим значительно возросшую интенсивность полосы на 6.9 эВ в спектре пропускания насыщенного водородом образца после отжига при температуре 400 °С в течение 30 мин. Интенсивность полосы после отжига возросла на 130 см⁻¹, что составляет ~20 % от таковой до начала отжига. Исследования термической стабильности полосы 6.9 эВ в образце, насыщенном водородом, показали, что интенсивность поглощения на 6.9 эВ возрастает при повышении температуры отжига вплоть до 600 °С, а при температурах свыше 600 °С наблюдается постепенное её уменьшение.

Мы также предполагаем, что, поскольку полоса на 6.9 эВ отсутствует в спектрах пропускания нелегированного кварцевого стекла, она связана с кислородо-дефицитным центром, который имеет в своей структуре фосфор. В данной работе мы предлагаем рассмотреть две модели такого фосфорного кислородо-дефицитного центра (ФКДЦ), схематически показанные на рис.6. Согласно нашим предположениям, ФКДЦ типа I представляет собой трехкоординированный атом фосфора в кварцевом стекле, а ФКДЦ типа II – трехкоординированный атом фосфора, связанный с двухкоординированным атомом кремния в кварцевом стекле.

Для каждой из приведенных на рис.6 моделей ФКДЦ были сделаны расчеты энергии электронных возбужденных состояний (при помощи программы GAMESS (US) [19]). Для моделирования свойств ФКДЦ типа I был использован кластер $P \equiv (O - SiO_3)_3$, а для типа II – кластер $(O - SiO_3)_3 \equiv P \cdots Si(O - SiO_3)_2$. Оборванные связи на поверхности кластеров насыщались атомами водорода.

В расчетах использовались базисы и эффективные потенциалы ECP (effective core potentials), предложенные в работах [20] и [21]. В базисы были дополнительно включены поляризационные функции d-типа, по одной для

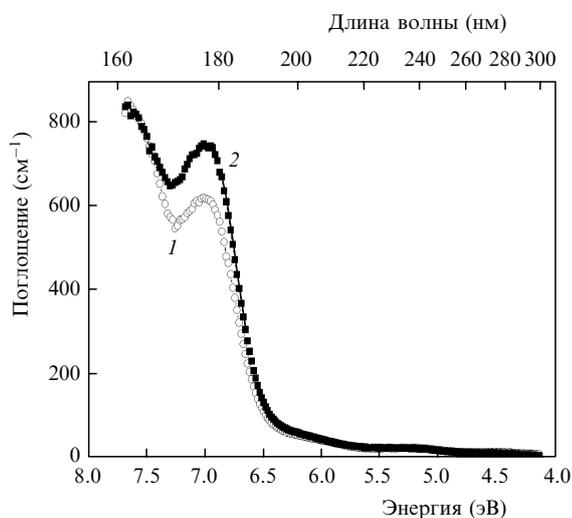


Рис.5. Спектры УФ поглощения сердцевинки заготовки из фосфоросиликатного стекла, насыщенной H₂ (1), а также насыщенной H₂ и отожженной при температуре 400 °С в течение 30 мин (2).

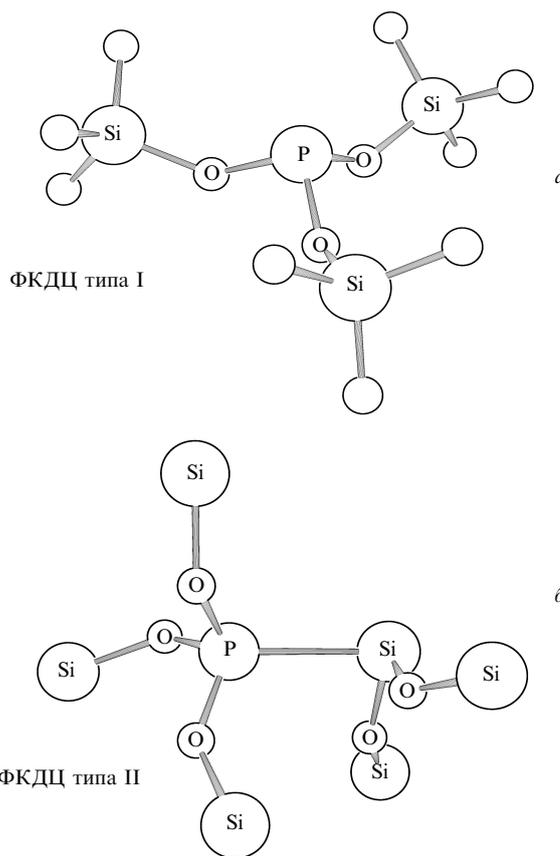


Рис.6. Модели структуры ФКДЦ: трехкоординированный атом фосфора в кварцевом стекле (ФКДЦ типа I) (а) и трехкоординированный атом фосфора, связанный с двухкоординированным атомом кремния в кварцевом стекле (ФКДЦ типа II) (б).

каждого атома кислорода, кремния и фосфора ($\zeta = 0.8000, 0.3950, 0.5500$ Бор⁻¹ соответственно). Как было показано в [22] и [23], такой выбор базиса обеспечивает хорошее описание свойств систем, подобных рассматриваемым. Для атомов водорода использовался стандартный базис 3-21G. При моделировании проводилась полная оптимизация геометрии кластера методом Хартри–Фока. После получения равновесной геометрической конфигурации рассчитывались энергии и силы осцилляторов электронных переходов методом конфигурационного взаимодействия. В этом методе использовано 12 одноэлектронных уровней, из которых в электронной конфигурации, соответствующей основному состоянию в методе Хартри–Фока, 4 двукратно заполнены и 8 не заполнены. При построении матрицы взаимодействия были учтены все возможные электронные конфигурации, отвечающие переходам электронов между этими уровнями. При этом точность расчета энергий возбужденных состояний должна составлять 15 % – 20 %, а силы осцилляторов могут быть оценены по порядку величины. Были рассчитаны 15 низших многоэлектронных состояний.

Для ФКДЦ типа I расчет показал, что дипольно разрешены переходы из основного состояния трехкоординированного атома фосфора в два первых возбужденных состояния, энергии которых равны 8.00 и 8.43 эВ соответственно. Длины волн этих переходов составляют 155 и 147 нм, силы осцилляторов равны ~0.3 и ~0.2. Видно, что рассчитанные теоретически значения энергий и длин волн переходов достаточно сильно отличаются от поло-

жения максимума исследуемой полосы поглощения (6.9 эВ, или 180 нм).

Напротив, результаты расчета, выполненного для ФКДЦ типа II, показали лучшую корреляцию с экспериментом. Было установлено, что у ФКДЦ типа II дипольно разрешены переходы из основного состояния $O_3P \cdots SiO_2$ в два первых возбужденных состояния, энергии которых равны 6.82 и 6.99 эВ соответственно. Длины волн этих переходов составляют 182 и 177 нм, силы осцилляторов равны ~ 0.02 и ~ 0.10 соответственно. Указанные длины волн хорошо согласуются с положением максимума исследуемой полосы поглощения (180 нм). Поэтому мы будем полагать, что полоса поглощения на 6.9 эВ связана именно с переходами в возбужденное состояние ФКДЦ типа II. В предложенной нами модели дефекта расстояние между трехкоординированным атомом P и двухкоординированным атомом Si составляет 2.53 Å, порядок связи – 0.48, маллиkenовские заряды атомов P и Si равны $+0.85e$ и $+0.45e$ соответственно. Таким образом, между атомами P и Si образуется ослабленная одиночная ковалентная связь. На каждом из этих атомов локализован несвязывающий электрон, причем основное состояние системы является синглетным.

Мы предположили, что наведение ПП в насыщенных водородом фосфоросиликатных световодах в значительной степени обусловлено фотоиндуцированным ростом поглощения ФКДЦ типа II. При этом образование новых ФКДЦ в сетке фосфоросиликатного стекла происходит, скорее всего, только при участии водорода в фотохимических реакциях. В сердцевине световодов, облучаемых без предварительного насыщения H_2 , новые ФКДЦ не образуются и наведение показателя преломления происходит, по-видимому, в результате роста поглощения других центров, например фосфорных электронных центров (РЕС) и фосфорных кислородо-дырочных центров (РОНС) [24]. При этом низкая фоточувствительность, регистрируемая в ненасыщенных H_2 фосфоросиликатных световодах, может быть объяснена относительно слабой интенсивностью ($< 10 \text{ см}^{-1}$) полос поглощения центров РЕС и РОНС [25].

4. Заключение

При использовании излучения ArF-лазера с длиной волны 193 нм обнаружено стабильное при комнатной температуре фотоиндуцированное увеличение показателя преломления $\sim 5 \times 10^{-4}$ в фосфоросиликатных световодах без их предварительного насыщения молекулярным водородом. Показано, что насыщение водородом при облучении на длине волны 193 нм приводит к увеличению на порядок эффективности наведения показателя преломления.

В спектре наведенного поглощения образцов фосфоросиликатной заготовки, предварительно насыщенных водородом и облученных затем ArF-лазером, обнаружена интенсивная полоса с максимумом на 6.9 эВ (180 нм). В

результате численного моделирования установлена связь полосы на 6.9 эВ с фосфорным кислородо-дефицитным центром. Предложена квантово-химическая модель ФКДЦ в виде трехкоординированного атома фосфора, связанного с двухкоординированным атомом кремния в кварцевом стекле. Показано, что при облучении на длине волны 193 нм наведенное поглощение ФКДЦ вносит значительный вклад в наведение показателя преломления.

Авторы благодарят Е.Б.Крюкову и С.Е.Мосалеву за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения.

1. Hand D.P., Russell P.S.J. *Opt. Lett.*, **15**, 102 (1990).
2. Neustruev V.B. *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, 6901 (1994).
3. Erdogan T. *J. Lightwave Techn.*, **15** (8), 1277 (1997).
4. Дианов Е.М., Васильев С.А., Медведков О.И., Фролов А.А. *Квантовая электроника*, **24** (9), 805 (1997).
5. Malo B., Albert J., Bilodeau F., Kitogawa T., Johnson D.C., Hill K.O., Hattory K., Hibino Y., Gujrahi S. *Appl. Phys. Lett.*, **65** (4), 394 (1994).
6. Strasser T.A., White A.E., Yan M.F., Lemaire P.J., Erdogan T. *Proc. Conf. 'Optical Fiber Communications' (OFC'95)* (San Diego, CA, USA, 1995, Vol. WN2, p. 159).
7. Canning J., Inglis H.G. *Opt. Lett.*, **20** (21), 2189 (1995).
8. Carter A.L., Poole S.B., Sceats M.G. *Electron. Lett.*, **28** (21), 2009 (1992).
9. Carter A.L., Sceats M.G., Poole S.B., Hanna J.V. *Proc. Conf. 'Optical Fiber Communications' (OFC'94)* (San Jose, CA, USA, 1994, p. 4).
10. Ларионов Ю.В., Рыбалтовский А.А., Семенов С.Л., Бубнов М.М., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **32** (2), 124 (2002).
11. Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Kryukova E.B., Dianov E.M. *J. Non-Crystall. Sol.*, **270**, 20 (2000).
12. Lecomte B., Xie W.X., Douay M., Bernage P., Niay P., Bayon J.F., Deleuaque E., Poignant H. *Proc. Conf. 'Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Fibers and Waveguides' (BGPP'97)* (Williamsburg, Virginia, USA, 1997, Vol. 17, p. 169).
13. Butov O.V., Golant K.M., Tomashuk A.L. *Proc. XIX Intern. Cong. on Glass* (Edinburgh, Scotland, Great Britain, 2001, Vol. 2, p. 53).
14. Salik E., Starodubov D.S., Feinberg J. *Opt. Lett.*, **25** (16), 1147 (2000).
15. Skuja L. *J. Non-Crystall. Sol.*, **239**, 16 (2000).
16. Pacchioni G. *Proc. Conf. 'NATO Advanced Study Institute on Defects in SiO₂ and related dielectrics: Science and Technology'* (Erice, Italy, 2000, Vol. 2, p. 161).
17. Ланин А.В., Голант К.М., Николин И.В. *ЖТФ*, **68** (12), 61 (2004).
18. Awazu K., Kawazoe H., Yamane M. *J. Appl. Phys.*, **68** (6), 2713 (1990).
19. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
20. Stevens W.J., Balsch H., Krauss M. *J. Chem. Phys.*, **81** (12), 6026 (1984).
21. Gunday T.R., Stevens W.J. *J. Chem. Phys.*, **98** (7), 5555 (1993).
22. Amado A.M., Ribeiro-Claro P.J.A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **469** (1–3), 191 (1999).
23. Ribeiro-Claro P.J.A., Amado A.M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **528** (1–3), 19 (2000).
24. Hosono H., Kajihara K., Hirano M., Oto M. *J. Appl. Phys.*, **91** (7), 4121 (2002).
25. Ларионов Ю.В., Рыбалтовский А.А., Семенов С.Л., Курзанов М.А., Обидин А.З., Вартапетов С.К. *Квантовая электроника*, **33** (10), 919 (2003).