

# Перестройка сетки фосфоросиликатного стекла под действием излучения на длине волны 193 нм

Ю.В.Ларионов, В.О.Соколов, В.Г.Плотниченко

*Проведены измерения спектров ИК поглощения и комбинационного рассеяния в фосфоросиликатном стекле (ФСС) в ходе его экспонирования излучением на длине волны 193 нм. Полученные данные свидетельствуют о сложной динамике перестройки сетки стекла вокруг атомов фосфора и сетки стекла в целом. Модель изменения сетки ФСС с использованием представлений теории перколяции жесткости позволяет объяснить характер экспериментальных зависимостей.*

**Ключевые слова:** фоточувствительность, фосфоросиликатное стекло, сетка стекла, наведенный показатель преломления, перколяция жесткости.

## 1. Введение

По прошествии более 25 лет с момента обнаружения Хиллом [1] явления фотоиндуцированного изменения показателя преломления в германо-силикатном стекле под действием УФ излучения и интенсивного его изучения механизм явления остается во многих деталях неясным. Еще менее ясен механизм этого явления для силикатных стекол других составов. Однако надежно установлено, что определяющей деталью данного механизма в большинстве силикатных стекол, обладающих фоточувствительностью, являются точечные дефекты, возникновение которых связано с легирующими добавками.

В настоящее время установлено, что указанное явление можно объяснить лишь одновременным действием нескольких факторов. Определяющим фактором является изменение поляризации дефектов и их числа (в соответствии с выражением Клаузиуса – Моссотти), т. е. элементов сетки стекла, которые наиболее легко подвергаются воздействию УФ излучения [2]. Кроме того, оказалось, что и структура сетки легированного стекла может изменяться в ходе экспонирования и этим вносить вклад в наведенный показатель преломления. Так, в [3] показано, что в результате экспонирования ряда силикатных стекол (в том числе и фосфоросиликатного стекла (ФСС)) происходит уплотнение сетки, тем большее, чем выше уровень легирования.

Существует два предположения о действии механизма, изменяющего сетку стекла при УФ облучении. Согласно одному из них перестройка начинается при участии точечных дефектов стекла и поэтому исходно имеет

локальный характер. Предполагается, что источником локального уплотнения могут быть, в частности, германиевые кислородно-дефицитные центры, способные вызывать перестройку тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в ближайшей к дефекту координационной сфере в более плотные структуры – октаэдры  $\text{SiO}_6$  (структурные единицы стишовита) [4]. В ФСС же кристаллическую фазу стишовита обнаружили экспериментально в процессе его растеклования при нормальном давлении [5]. Механизм этого явления остается в деталях неизвестным. Можно предположить, что эта фаза будет образовываться и под действием УФ излучения, уменьшающего жесткость сетки ФСС. Предполагается, что область перестройки структуры сетки вокруг локального уплотнения может охватывать несколько десятков тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . В [6] предложена модель такого процесса, обусловленного делокализацией одного из валентных электронов при разрушении кислородно-дефицитных центров. Другой причиной, вызывающей перестройку сетки такого масштаба, могут быть растянутые мостики  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  на границе кластеров, фотозвозбуждение и релаксация которых могут привести к образованию структуры стекла, близкой к структуре кристаллического кварца [4].

Существует, однако, и иной подход к объяснению перестройки сетки под действием УФ излучения, направленный на выяснение природы фоточувствительности в кварцевом стекле. В этом подходе фоточувствительность не связана непосредственно с наличием в стекле дефектов и не сводится к формированию локальных уплотнений в сетке [7]. Уплотнение в этом подходе объясняется упорядочиванием сетки стекла, приближением ее к сетке кристаллического кварца. Считается, что причиной, вызывающей перестройку сетки, является избыточная энергия, запасенная в мостиковых ( $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ) связях сетки при остывании стекла. Эта энергия определяет число звеньев колец, в которые объединены тетраэдры  $\text{SiO}_4$  [7]. Предполагается, что уплотнение стекла происходит из-за уменьшения размеров междоузлий в середине колец вследствие уменьшения числа их звеньев. Перестройка сетки реализуется как релаксация внутренних напряже-

Ю.В.Ларионов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: luv@fo.gpi.ru

В.О.Соколов, В.Г.Плотниченко. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: victor@fo.gpi.ru

Поступила в редакцию 27 ноября 2007 г., после доработки – 19 марта 2008 г.

ний в кварцевом стекле при ослаблении межатомных ковалентных связей [8] в ходе экспонирования. По-видимому, наличие точечных дефектов в сетке может изменить скорость перестройки и даже ее характер. Так, наличием дефектов в кварцевых стеклах с повышенным содержанием водорода объясняется феномен уменьшения плотности стекол на определенных этапах их экспонирования [8].

Недостатком первого подхода является игнорирование изменений сетки, которые происходят в промежутке между локальными уплотнениями и совместно с локальными уплотнениями изменяют плотность стекла. Недостаток второго подхода – отсутствие детализированной картины перестройки сетки на микроскопическом уровне, включая влияние дефектов на эту перестройку.

ФСС занимает особое место среди силикатных стекол, поскольку его фоточувствительность считается примерно такой же низкой, как и у кварцевого стекла ( $\Delta n \sim 5 \times 10^{-5}$ ) [9] (однако она заметно возрастает, достигая значений  $\Delta n \sim 5 \times 10^{-4}$ , при уменьшении длительности лазерного импульса [10]). Странной является зависимость наведенного показателя преломления в ФСС от дозы экспонирования, которая не коррелирует с зависимостями от дозы концентрации основных точечных дефектов [11]. Любопытно, что и плотность ФСС при экспонировании возрастает также по необычному квазиступенчатому закону (см. рис.2 в [12]). Поэтому в [11] было сделано предположение о том, что наведенный показатель преломления в ФСС, в отличие от такового в германосиликатном стекле, определяется преимущественно фотоиндуцированными изменениями сетки ФСС, т. е. так же, как и в кварцевом стекле.

Цель данной работы – проведение экспериментальных исследований изменений сетки в ходе экспонирования ФСС с помощью ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) для подтверждения указанного предположения.

## 2. Условия проведения эксперимента

В качестве объектов исследования мы использовали такие же объемные и волоконные образцы ФСС с низкими потерями, как и в работе [10]. Так же как и в [10], экспонирование образцов проводилось излучением эксимерного лазера CL5000 на длине волны  $\lambda = 193$  нм (длительность импульса 6–7 нс, плотность энергии в импульсе 25–150 мДж/см<sup>2</sup>, частота следования импульсов 10 Гц, иногда – от 5 до 50 Гц). Кроме того, мы использовали лазер CL7000, также излучавший на  $\lambda = 193$  нм, но с плотностью энергии в импульсе до 300 мДж/см<sup>2</sup> при длительности импульса  $\sim 20$  нс. Для регистрации спектров поглощения света использовался ИК фурье-спектрометр Bruker IFS-113V с микроскопной приставкой (диаметр светового пучка 0.4 мм). Спектры КР регистрировались с помощью тройного спектрографа T64000 (Jobin-Yvon). Возбуждение рассеяния в ФСС проводилось излучением аргонового лазера Stabilite 2017 (Spectra-Physics) на  $\lambda = 514.5$  нм. Спектры пропускания и рассеяния регистрировались до экспонирования образцов, затем – после каждого акта экспонирования. Промежутки времени между экспонированием образца и регистрацией спектров составляли от нескольких часов до нескольких дней, а между последовательными актами экспонирования – от нескольких дней до недели.

## 3. Результаты исследования

### 3.1. Наведенное поглощение в ИК диапазоне спектра

Спектры поглощения объемного образца ФСС представлены на рис.1. Кривой 1 показан спектр исходного образца, кривой 2 – спектр того же образца, экспонированного дозой 180 Дж/см<sup>2</sup>. На вставке к рис.1 приведены те же кривые в диапазоне частот 3000–4500 см<sup>-1</sup>. На обеих кривых можно различить пики поглощения на частотах  $\sim 3670$ , 2646, 2467 и 2270 см<sup>-1</sup>, а на кривой 1 – еще и относительно слабый, но широкий пик поглощения с максимумом на частоте 3280 см<sup>-1</sup>. Все эти пики известны и почти все идентифицированы [13–15]. Пики на частотах 3670 и 3280 см<sup>-1</sup> обусловлены колебаниями гидроксильных групп ОН в этом стекле: первый пик связан с их колебаниями в силанольных центрах  $(\text{Si} - \text{O})_3 \equiv \text{Si} - \text{OH}$ , второй – с колебаниями гидроксильных групп в указанных силанольных центрах, связанных водородной связью с немостиковыми атомами кислорода в фосфорных центрах  $(\text{Si} - \text{O})_3 \equiv \text{P} = \text{O}$  [13]. Пики на частотах 2646 и 2467 см<sup>-1</sup> определяются фосфорными центрами. Первый пик определяется второй гармоникой колебаний связи  $\text{P} = \text{O}$ , источник второго пика в литературе не определен. Предполагается, что пик поглощения на частоте  $\sim 2270$  см<sup>-1</sup> связан со вторыми гармониками целой группы колебаний кислорода в мостиках (в дальнейшем – колебаний мостиков)  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ,  $\text{Si} - \text{O} - \text{P}$ ,  $\text{P} - \text{O} - \text{P}$  [13].

Примечательными отличиями кривой 2 от кривой 1 являются увеличение наклона кривой 2 в диапазоне частот 4500–3000 см<sup>-1</sup> и исчезновение пика поглощения на частоте 3280 см<sup>-1</sup>. Увеличение наклона можно связать, на наш взгляд, с изменением поглощения в интенсивном и широком пике поглощения в диапазоне 1020–1150 см<sup>-1</sup>, определяемом набором фундаментальных колебаний упомянутых мостиков  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ,  $\text{Si} - \text{O} - \text{P}$ ,  $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ , на склоне которого располагаются пики поглощения, представленные на рис.1. Аргументом в пользу этого предположения является существенная зависимость отмеченного наклона спектров поглощения от плотности мощности УФ излучения, т. е. от вклада двухфо-

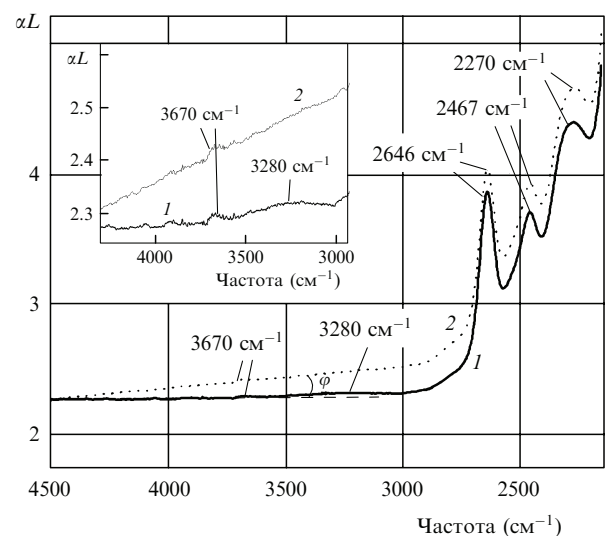


Рис.1. ИК поглощение исходного (1) и экспонированного дозой 0.18 кДж/см<sup>2</sup> (2) образцов ФСС длиной  $L$ . На вставке – участок спектра в диапазоне частот 3000–4500 см<sup>-1</sup>. Указки показывают положения максимумов пиков поглощения;  $\alpha$  – коэффициент поглощения.

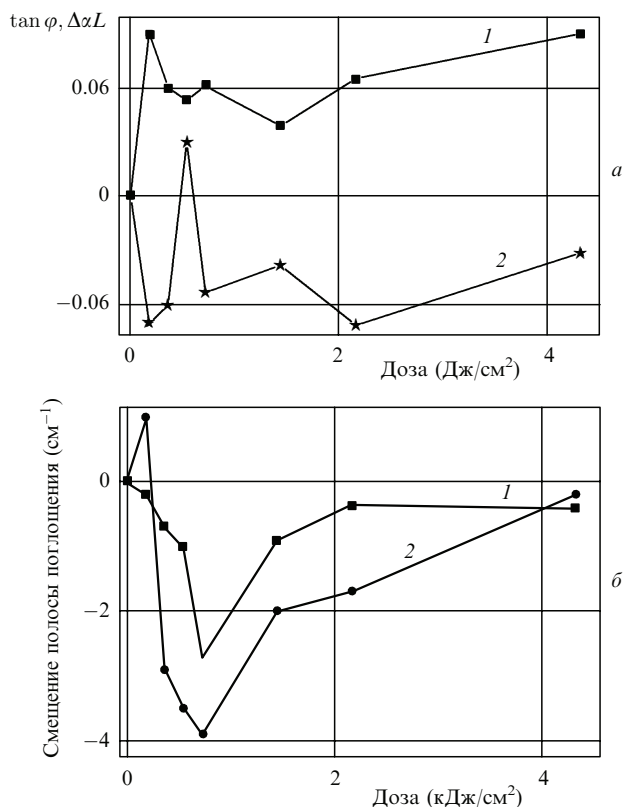


Рис.2. Дозные зависимости тангенса угла наклона  $\varphi$  кривой 2 на рис.1 в диапазоне частот 4500–3000  $\text{см}^{-1}$  (1) и наведенного поглощения  $\Delta xL$  в полосе с частотой 2646  $\text{см}^{-1}$  (2) (а), а также смещения полос поглощения с частотами 2467 (1) и 2270  $\text{см}^{-1}$  (2) (б).

тонного поглощения, которое только и может разрывать и перестраивать указанные мостики.

На рис.2,а представлены зависимости наведенного поглощения в пике на частоте 2646  $\text{см}^{-1}$  и тангенса угла наклона  $\varphi$  кривой 2 на рис.1 в диапазоне частот 4500–3000  $\text{см}^{-1}$  от дозы экспонирования. Поглощение в пиках вычислялось как разность поглощений в максимуме пика и в его основании. Значение последнего определялось по ординате точки, абсцисса которой совпадает с частотой, соответствующей максимуму пика. На рис.2,б показаны зависимости смещения полос поглощения вблизи частот 2467 и 2270  $\text{см}^{-1}$  от дозы экспонирования.

Из рис.2,а видно, что с ростом дозы экспонирования происходит квазипериодическое изменение  $\tan \varphi$  и  $\Delta xL$ . При этом наиболее заметное изменение кривых 1 и 2 наблюдается после первой дозы экспонирования. Другой важной особенностью поведения этих кривых является их антикорреляция в диапазоне до 2.5 кДж/см<sup>2</sup>. На рис.2,б видна корреляция смещения пиков поглощения вблизи 2467 и 2270  $\text{см}^{-1}$ .

Представленные на рис.2 кривые были получены при экспонировании объемного образца ФСС излучением с плотностью энергии 300 мДж/см<sup>2</sup>. Для подобных образцов, экспонированных излучением с плотностью менее 150 мДж/см<sup>2</sup>, коррелированность соответствующих дозных зависимостей исчезает.

### 3.2. Спектры комбинационного рассеяния

На рис.3 представлены типичные зависимости интенсивности КР на частотах 1325, 1060, 1020 и 606  $\text{см}^{-1}$  от дозы экспонирования фосфоросиликатного световода. По данным [13] указанные частоты пиков определяют-

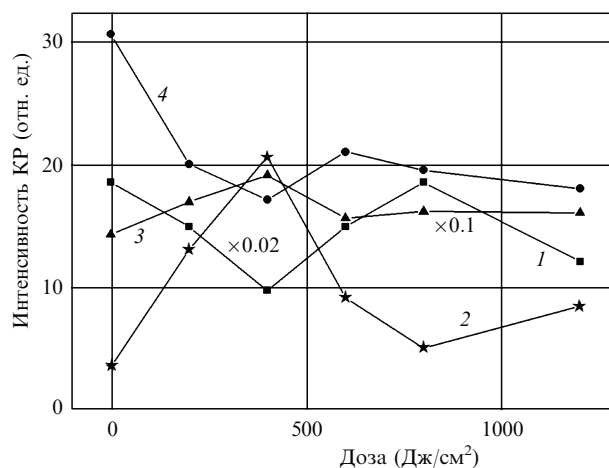


Рис.3. Дозные зависимости интенсивности КР, определяемого колебаниями P = O (1, 1325  $\text{см}^{-1}$ ), мостика Si – O – P, включающего в себя пятикоординированный фосфор (2, 1060  $\text{см}^{-1}$ ), дыхательными колебаниями трехзвенных колец (3, 606  $\text{см}^{-1}$ ) и мостика P – O – P (4, 1020  $\text{см}^{-1}$ ).

ся следующими колебаниями: немостикового кислорода, который связан с атомами фосфора (P = O); мостиков Si – O – P, включающих в себя пятикоординированные атомы фосфора; полностью симметричными (дыхательными) колебаниями структур в виде трехзвенных колец, объединяющих тетраэдры SiO<sub>4</sub>, и мостиков P – O – P соответственно. Амплитуды пиков КР вычислялись таким же способом, как и поглощение в пиках ИК спектра.

Видно, что на рис.3, как и на рис.2, амплитуды пиков немонотонно квазипериодически изменяются. Другими важными особенностями поведения кривых на рис.3 являются корреляция в парах кривых 1, 4 и 2, 3 и антикорреляция этих пар кривых.

## 4. Обсуждение полученных результатов

Важнейшая особенность поведения кривых на рис.2 и 3 – их немонотонное и квазипериодическое изменение с ростом дозы экспонирования. Похожая динамика дозных зависимостей поглощения была зафиксирована нами для трех полос поглощения в УФ спектре экспонированных образцов ФСС [10]. Так же как и в дозных зависимостях поглощения в ИК спектре, наиболее заметные изменения во всех спектрах происходили на начальном этапе экспонирования. Отметим, что подобные зависимости концентрации точечных дефектов и концентрации межатомных связей в кварцевых стеклах от дозы экспонирования, насколько нам известно, ранее не наблюдались экспериментально и не предлагались в теоретических моделях.

### 4.1. Динамика изменений концентрации связей атомов фосфора

Известно [13], что после изготовления ФСС значительная часть атомов фосфора в нем находится в четырехкоординированном состоянии (со связью P = O) и относительно небольшая часть – в пятикоординированном. В результате воздействия УФ излучения в ФСС происходит разрушение связи P = O с образованием пятикоординированных атомов фосфора [13]. В принципе, возможна и обратная реакция, приводящая к образованию связи P = O при разрушении пятикоординированных

атомов фосфора. Нам же удалось экспериментально зафиксировать многократную смену одной реакции другой в ходе экспонирования ФСС. Немонотонная динамика дозной зависимости концентрации атомов, связанных связью  $P=O$  (в дальнейшем – концентрации связей  $P=O$ ), зафиксирована двумя способами: методом ИК спектроскопии (кривая 2 на рис.2,а) и с помощью КР (кривая 1 на рис.3). Дозы, при которых достигаются экстремумы этих зависимостей, различны, что объясняется, на наш взгляд, различием исследуемых образцов (в первом случае образец объемный, во втором – волоконный), а также разными дозами экспонирования образцов (в первом случае 300 мДж/см<sup>2</sup>, во втором – 50 мДж/см<sup>2</sup>). Похожий характер дозных зависимостей концентрации связей  $P=O$ , зафиксированный двумя разными методами, свидетельствует о достоверности полученных результатов. Следствием разрушения связей  $P=O$  должно стать уменьшение интенсивности полос, обусловленных колебаниями части этой группы атомов, связанных водородной связью с атомами кислорода гидроксильных групп в силанольных центрах. Именно это явление – исчезновение пика поглощения на частоте 3280 см<sup>-1</sup> – можно наблюдать на вставке к рис.1.

Переход атома фосфора из четырех- в пятикоординированное состояние должен приводить к появлению дополнительных колец, связывающих данный атом с другими в сетке, а также, возможно, к изменению числа звеньев колец, в которые он уже был включен, если эти кольца были «напряженными». При достаточном числе атомов фосфора в стекле изменения приведут к перестройке структуры всей сетки ФСС. Представленные ниже экспериментальные данные являются свидетельством такой перестройки.

В работе [13] было показано, что значительная часть четырехкоординированных атомов фосфора в ФСС связана между собой попарно кислородными мостиками  $P-O-P$ . Поведение кривой 4 на рис.3 свидетельствует о том, что концентрация мостиков  $P-O-P$  во время экспонирования коррелирует с концентрацией связей  $P=O$  (кривая 1). Может показаться, что данный результат противоречит ходу фотохимической реакции, поскольку разрушение связей  $P=O$  должно приводить, в том числе, и к увеличению числа мостиков  $P-O-P$ . Это противоречие можно объяснить тем, что интенсивность КР, определяемая мостиками  $P-O-P$  между четырехкоординированными атомами фосфора, согласно [13] больше интенсивности, определяемой мостиками между пятикоординированными атомами, и вклад в полную интенсивность рассеяния на частоте 1020 см<sup>-1</sup> от вновь образовавшихся мостиков  $P-O-P$ , связывающих возникшие или ранее существовавшие пятикоординированные атомы фосфора, относительно мал.

#### 4.2. Динамика изменений структурных элементов сетки ФСС вблизи атомов фосфора

В работе [16] представлены спектры поглощения ФСС для различных концентраций окиси фосфора в диапазоне длин волн  $\lambda = 2.5 - 5$  мкм. Из них следует, что при увеличении молярной концентрации  $P_2O_5$  от 0 до 16.5 % происходит монотонное смещение максимума полосы с частотой 2260 см<sup>-1</sup> ( $\lambda \sim 4.42$  мкм) до значения  $\sim 2336$  см<sup>-1</sup>. Положение же полосы поглощения с частотой 2467 см<sup>-1</sup> ( $\lambda \sim 4.05$  мкм), напротив, изменяется в спектре мало, однако, ее интенсивность монотонно растет. Выше отмеча-

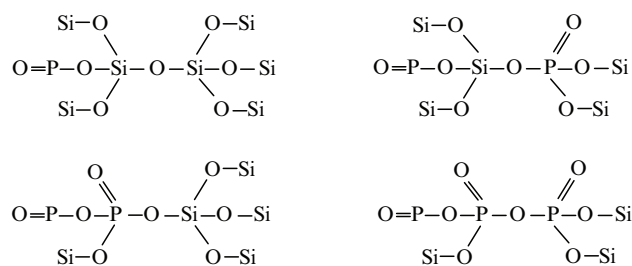


Рис.4. Структура кластеров сетки ФСС, использованных в квантово-химических расчетах для идентификации полосы поглощения вблизи 2467 см<sup>-1</sup> ( $\lambda \sim 4.05$  мкм).

лось, что за первую из этих полос ответственны колебания мостиков  $Si-O-Si$ ,  $Si-O-P$ ,  $P-O-P$ , происхождение второй полосы в литературе не объяснено [13].

По нашему предположению, эта вторая полоса определяется колебаниями тех же мостиков, но в присутствии атомов фосфора в ближайшей координационной сфере. Для проверки этого предположения были выполнены квантово-химические расчеты колебаний мостиков  $Si-O-Si$ ,  $Si-O-P$ ,  $P-O-P$  с помощью программы GAMESS (US) [17] в рамках кластерной модели сетки стекла. Для расчетов использовались кластеры, структура которых представлена на рис.4. Оборванные связи внешних атомов Si и P насыщались атомами водорода. Расчеты показали, что при асимметричном растяжении связей  $Si-O$  и (или)  $P-O$  в мостиках  $Si-O-P$ ,  $P-O-P$  частота обертона колебаний больше удвоенной частоты основного колебания и лежит вблизи 2500 см<sup>-1</sup>, т.е. недалеко от экспериментального значения 2467 см<sup>-1</sup>. С увеличением концентрации атомов фосфора происходит рост числа асимметричных растяжений связей и, следовательно, рост поглощения в полосе с частотой 2467 см<sup>-1</sup> при отсутствии изменения поглощения в полосе с частотой 2270 см<sup>-1</sup>, поскольку суммарное число мостиков  $Si-O-Si$ ,  $Si-O-P$ ,  $P-O-P$  при введении в стекло атомов фосфора остается почти неизменным. Корреляция кривых на рис.2,б дополнительно подтверждает предположение об одинаковом происхождении полос поглощения с частотами 2467 и 2270 см<sup>-1</sup>.

В [13] смещение полосы с частотой 2260 см<sup>-1</sup> связывается с изменением валентного угла при атоме кислорода в мостике  $Si-O-Si$ . Наличие у обеих кривых на рис.2,б минимума при дозе около 500 Дж/см<sup>2</sup> говорит об уменьшении и последующем увеличении среднего значения этого угла в мостиках  $Si-O-Si$ ,  $Si-O-P$ ,  $P-O-P$  в ходе экспонирования, что косвенно свидетельствует об изменении числа звеньев в кольцевой системе и, следовательно, о перестройке сетки.

#### 4.3. Динамика изменений структурных элементов сетки ФСС, не связанных с атомами фосфора

Изменения, происходящие в сетке ФСС в процессе экспонирования, затрагивают не только связи атома фосфора с соседними атомами. Кривая 3 на рис.3 отражает изменение концентрации  $SiO_4$ -тетраэдров, объединенных в трехзвенные кольца. Видно, что поведение этой кривой коррелирует с изменением концентрации пятикоординированных атомов фосфора в ФСС. Отметим, что и трехзвенные кольца из  $SiO_4$ -тетраэдров, и пятикоординированные атомы фосфора являются локально напряженными структурами. Корреляция дозных зависимостей концентрации напряженных структурных элемен-



тов сетки ФСС свидетельствует о том, что при экспонировании во всей сетке возникают повторяющиеся участки роста напряжений и последующей их релаксации.

Дополнительным подтверждением изменения всей сетки стекла в ходе экспонирования служит схожесть полученных квазипериодических зависимостей с дозными зависимостями концентрации точечных дефектов ФСС, не связанных с атомами фосфора, т. е. немостиковых кислородно-дырочных центров (НКДЦ) и  $E'$ -центров [10]. Изменения концентрации этих точечных дефектов обусловлены, по-видимому, перестройкой сетки. На это же указывает зависимость коррелированности изменений различных частей сетки от плотности энергии излучения (т. е. от роста числа разрывов в мостиках  $Si - O - Si$ ,  $Si - O - P$ ,  $P - O - P$  из-за двухфотонного поглощения).

Таким образом, полученные нами данные дают внутренне согласованную картину изменений связей атомов фосфора, структурных элементов сетки ФСС вблизи атомов фосфора и элементов сетки, не связанных с атомами фосфора (включая фотоиндуцированные точечные дефекты кварцевой подрешетки).

## 5. Модель фотоиндуцированного изменения сетки ФСС

Для объяснения обнаруженных в экспериментах явлений мы воспользовались представлениями о подвижности (жесткости) связей объектов в неупорядоченных средах, развитыми в рамках теории перколяции жесткости (theory of rigidity percolation), изложенной, например, в [18]. Эти представления уже использовались для объяснения и предсказания закономерностей формирования стекол (например, в [19]) с помощью описания изменений состояния их сетки. Подвижность сетки стекла (способность межатомных связей переключаться от одной пары атомов к другой) определяется в теории перколяции средним координационным числом  $n_c$  для всех атомов сетки. При малом значении  $n_c$  сетка стекла является относительно «мягкой», что делает возможным переключение связей и релаксацию напряженных связей. При увеличении  $n_c$  происходит относительно резкий переход к «жесткому» состоянию, в котором переключение связей между атомами и релаксационные процессы прекращаются. Этот переход подобен фазовому переходу второго рода [18]. Значение  $n_c$ , при котором достигается резкий переход сетки в жесткое состояние (в дальнейшем – порог) для нелегированного кварцевого стекла или стекла  $P_2O_5$  вычисляется сравнительно просто. Однако для многокомпонентных стекол, а также при наличии дефектов вычисление порога становится довольно сложным, и для ФСС оно не проводилось.

Мы предлагаем следующее объяснение полученных нами результатов экспериментов с использованием модели изменения жесткости сетки ФСС. Введение в кварцевое стекло атомов фосфора, связанных с сеткой всего тремя ковалентными связями [13], исходно уменьшает значение  $n_c$ . Предполагается, что при молярной концентрации фосфора  $\sim 12\%$ , значение  $n_c$  становится близким к пороговому, оставаясь, однако, выше него, что соответствует жесткому состоянию сетки. В начальный период экспонирования вследствие разрыва мостиков  $Si - O - Si$ ,  $Si - O - P$ ,  $P - O - P$  достигается порог жесткости и происходит переход сетки в мягкое состояние. При мягком

состоянии сетки имеет место уменьшение числа ее напряженных структурных элементов (в частности, пятикоординированных атомов фосфора и трехзвенных колец тетраэдров).

В случае мягкой сетки начинается также и восстановление разрывов мостиков  $Si - O - Si$ ,  $Si - O - P$ ,  $P - O - P$ , накопленных в ходе экспонирования к моменту достижения порога жесткости. Это вызывает постепенное увеличение  $n_c$ . Другой источник его увеличения в случае мягкой сетки – немонотонное уменьшение избыточного числа четырехкоординированных атомов фосфора (по сравнению с числом пятикоординированных, которые существовали в исходном состоянии ФСС), а также «залечивание» исходных структурных несовершенств сетки, что приближает ее к структуре кристалла. Предполагается, что в результате протекания указанных процессов  $n_c$  достигает порогового значения и жесткость сетки возрастает. Поэтому динамические процессы в сетке приостанавливаются и вновь начинается накопление структурных несовершенств, вызываемых разрывами ее связей. Происходит образование пятикоординированных атомов фосфора и трехзвенных колец тетраэдров, а также образование и накопление точечных дефектов (НКДЦ и  $E'$ -центров) в результате разрыва мостиков  $Si - O - Si$ . Цикл изменения жесткости сетки повторяется. Однако он не является точным повторением первого цикла, поскольку после его окончания структура сетки становится ближе к равновесному состоянию. Поэтому при продолжении экспонирования последующие циклы изменения жесткости оказываются менее выраженными. В наших экспериментах мы зафиксировали лишь несколько первых циклов.

Описанные выше процессы перестройки сетки могут объяснить также и изменения концентрации точечных дефектов, наблюдаемые в [10]. Формирование НКДЦ и  $E'$ -центров происходит при жестком состоянии сетки, а с переходом ее в мягкое состояние начинается их релаксация с образованием фосфорных кислородно-дефицитных центров. Это могло бы объяснить антикорреляцию дозных зависимостей концентрации указанных дефектов (см. рис.5 работы [10]). Процесс перестройки повторяется, порождая несколько подобных циклов, определяемых жесткостью сетки. Периодические изменения жесткости сетки могут модулировать процесс релаксации и других дефектов после поглощения ими квантов УФ излучения. При большой жесткости сетки происходит накопление разрывов мостиков  $Si - O - Si$ , при малой – уменьшение числа разрывов.

## 6. Заключение

В ходе экспонирования ФСС излучением на  $\lambda = 193$  нм, происходит необычное, квазипериодическое изменение структуры сетки ФСС. Это явление становится более выраженным при увеличении плотности энергии излучения лазера (т. е. при увеличении эффективности двухфотонного поглощения света). Перестройкой сетки можно объяснить квазипериодические изменения концентрации точечных кремниевых дефектов в ФСС, обнаруженные нами ранее [10], а также коррелированность всех наблюдаемых изменений и зависимость этой коррелированности от плотности энергии излучения.

Модель, предложенная нами для объяснения необычных изменений сетки ФСС, основана на представлении о

квазипериодическом изменении ее жесткости под действием УФ излучения. Исходно сетка находится в жестком состоянии, однако вблизи порога жесткости. При экспонировании в результате накопления разрывов мостиков Si – O – Si, Si – O – P, P – O – P происходит резкий переход ее из жесткого состояния в мягкое. В этом состоянии структура сетки относительно быстро перестраивается, что приводит также и к изменению характера роста концентрации точечных дефектов. Однако упорядочение структуры сетки в мягком ее состоянии ведет к восстановлению жесткого состояния сетки в следующий период времени. Цикл изменения жесткости сетки ФСС в ходе экспонирования может повторяться многократно.

Предложенная модель является в определенной степени синтезом моделей, рассмотренных во Введении. В ней преодолеваются упомянутые там же недостатки: модель локальных уплотнений дополняется рассмотрением изменений сетки в промежутке между этими уплотнениями, модель упорядочивания структуры сетки – учетом дефектов, способных изменять скорость перестройки сетки.

Авторы благодарят В.В.Колташева за полезные обсуждения и проведение работ на спектрометре комбинационного рассеяния, Е.Б.Крюкову за проведение измерений на ИК спектрометре, А.А.Рыбалтовского за подготовку объемных образцов ФСС. Работа поддержана грантом РФФИ № 05-02-16207-а.

1. Hill K.O. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 647 (1978).
2. Hand D.P., Russell P.St.J. *Opt. Lett.*, **15**, 102 (1990).
3. Poumellec B. et al. *Opt. Mater.*, **4**, 404 (1995).
4. Sulimov V.B., Sokolov V.O. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4083**, 158 (2000).
5. Weeding T.L. et al. *Nature*, **318**, 352 (1985).
6. Голант К.М., Тугушев В.В. *Физика полупроводников*, **41** (6), 1019 (1999).
7. Piao F., Oldham W.G., Haller E.E. *J. Appl. Phys.*, **87** (7), 3287 (2000).
8. Ruller J.A., Frieble E.J. *J. Non-Cryst. Solids*, **136**, 163 (1991).
9. Albert J. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **67** (11), 3529 (1995).
10. Larionov Yu. et al. *Techn. Dig. Conf. «Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides»* (Bath, Great Britain, MC4, p. 46, 2004).
11. Ларионов Ю.В., Соколов В.О., Плотниченко В.Г. *Квантовая электроника*, **37** (6), 575 (2007).
12. Borrelli N.F., Smith C.M., Allan D.C. *Opt. Lett.*, **24** (20), 1401 (1999).
13. Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Koltashev V.V., Dianov E.M. *J. Non-Cryst. Solids*, **306**, 209 (2002).
14. Dianov E.M., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G., Sokolov V.O. *J. Non-Cryst. Solids*, **249**, 29 (1999).
15. Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Dianov E.M. *J. Non-Cryst. Solids*, **261**, 186 (2000).
16. Аксенов В.А., Белов А.В., Дианов Е.М. *Журн. радиоэлектроники (электронный журнал ИРЭ РАН)*, № 2 (2000).
17. Schmidt M.W. et al. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
18. Тарасевич Ю.Ю. *Перколяция: теория, приложения, алгоритмы* (Астрахань: УРСС, 2002).
19. Narayanan R.A., Kumar A. *Phys. Rev. B*, **60** (17), 11859 (1999).