

# Радиационно-наведенное поглощение в германосиликатных световодах, легированных висмутом

С.В.Фирстов, В.Ф.Хопин, А.В.Харахордин, С.В.Алышев, К.Е.Рюмкин,  
М.А.Мелькумов, А.М.Хегай, П.Ф.Кашайкин, А.Н.Гурьянов, Е.М.Дианов

*Исследовано влияние ионизирующего излучения на абсорбционные свойства легированных висмутом германосиликатных световодов в ближней ИК области спектра. Получены динамические зависимости изменения интенсивности и структуры спектров радиационно-наведенного поглощения и кинетик его релаксации при различных температурах. Обнаружена новая полоса поглощения в области длин волн 1.2 мкм, появляющаяся в облученных высокогерманатных световодах, легированных висмутом.*

**Ключевые слова:** висмут, поглощение, гамма-облучение, волоконный световод, радиационно-наведенные центры.

## 1. Введение

Известно, что появление радиационно-наведенных дефектов приводит к росту оптических потерь в волоконных световодах, что снижает их пропускную способность и сужает круг потенциальных применений (космическая отрасль, атомная промышленность и др.). По данной проблеме было опубликовано большое количество работ, в которых всесторонне исследовались физическая природа таких дефектов и механизмы их формирования (см., напр., работу [1] и ссылки в ней). В результате было показано, что в стекле могут формироваться различные дефектные центры, обусловленные как самой стеклянной матрицей, так и модифицирующими добавками (например, Ge, P, Al) [2]. Оптические свойства и характерные особенности большинства таких центров изучались достаточно подробно, что в дальнейшем помогало при решении целого ряда практических задач, одной из которых стало повышение радиационной стойкости пассивных волоконных световодов [3–5].

Использование активных волоконных световодов (с лазерно-активными ионами) в условиях повышенного радиационного фона затруднено из-за их более высокой чувствительности к ионизирующему излучению по сравнению с пассивными световодами [6, 7]. Причины здесь разные, в частности нестабильность активных центров (как результат фотохимических реакций) под действием радиации или появление новых (обусловленных актив-

ными ионами или их кластерами) радиационных центров окраски. Поэтому повышение стойкости активных волоконных световодов к ионизирующему излучению является важной задачей не только прикладного, но и фундаментального характера. Следует отметить, что чувствительность световодов зависит от типа активного иона, в частности эрбиевые световоды более чувствительны к радиации, чем иттербиевые [8, 9]. Известно, что для повышения радиационной стойкости световодов, в том числе и легированных редкоземельными ионами (Er, Yb, Nd и др.), используют добавление ионов Ce [10, 11].

С появлением новых типов лазерных световодов возникает необходимость в исследовании их чувствительности к ионизирующему излучению. Именно поэтому настоящая работа посвящена изучению влияния ионизирующего излучения на оптические характеристики относительно новых лазерных материалов – висмутовых волоконных световодов, свойства которых изучены недостаточно. Интерес к таким световодам обусловлен их способностью усиливать оптическое излучение в ближней ИК области, что позволяет использовать эти световоды в качестве активных сред в лазерах, усилителях и суперлюминесцентных источниках. Известно, что введение висмута в стекло приводит к формированию различных центров, которые могут оказывать разное влияние на радиационную стойкость таких световодов. Недавно было исследовано влияние добавки висмута на стойкость к радиации эрбиевых волоконных световодов [12]. Наши предыдущие результаты показали [13], что чувствительность к радиации висмутовых световодов в сильной степени зависит от содержания висмута в стеклянной матрице, даже несмотря на его чрезвычайно малое количество (менее  $10^{-3}$  мол.%). Кроме того, было установлено, что при дозах менее 10 кГр заметного разрушения висмутовых активных центров, обеспечивающих оптическое усиление, не происходит.

Целью настоящей работы является детальное изучение динамики радиационно-наведенного поглощения (РНП) и его релаксации в спектральной области 900–1700 нм в германосиликатных световодах, легированных висмутом, при температурах от –60 до +60 °С.

**С.В.Фирстов.** Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, Институт физики и химии, Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 6; e-mail: firg@fo.gpi.ru

**В.Ф.Хопин, А.Н.Гурьянов.** Институт химии высокочистых веществ РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49  
**А.В.Харахордин, С.В.Алышев, К.Е.Рюмкин, М.А.Мелькумов, А.М.Хегай, П.Ф.Кашайкин, Е.М.Дианов.** Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 15 сентября 2017 г., после доработки – 8 ноября 2017 г.

## 2. Эксперимент

В качестве экспериментальных образцов были выбраны отрезки одноименных германосиликатных (с различным содержанием оксида германия в сердцевине) световодов, легированных висмутом. Обозначение и основные исходные данные по исследованным волокнам представлены в табл.1. Световоды вытягивались из заготовок, полученных методом модифицированного парофазного осаждения (MCVD). Внешний диаметр световодов равнялся 125 мкм, а диаметр сердцевины составлял 2–5 мкм (при длине волны отсечки  $\sim 1.2$  мкм). Важно отметить, что исследуемые в настоящей работе световоды с висмутом можно использовать для генерации лазерного излучения в спектральных областях 1350–1500 нм (№ 119) и 1650–1750 нм (№ 227).

Табл.1. Обозначение и состав исследуемых световодов.

| Номер световода | Состав стекла (мол.%)                  | Содержание Bi* (вес.%) |
|-----------------|--|------------------------|
| 220             | 50GeO <sub>2</sub> –50SiO <sub>2</sub> | отсутствует            |
| 119             | 10GeO <sub>2</sub> –90SiO <sub>2</sub> | 0.01                   |
| 227             | 50GeO <sub>2</sub> –50SiO <sub>2</sub> | 0.018                  |

\* Концентрация висмута измерялась методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

В качестве основного метода исследования был выбран метод пострадиационной хроноспектроскопии, который заключается в измерении временных зависимостей радиационного наведения и релаксации оптических потерь образцов. Световоды облучались излучением гамма-источника <sup>60</sup>Co (НИЦ «Курчатовский институт»). Образцы размещались на определенном (калиброванном) расстоянии от источника, на котором мощность дозы составляла около 1 Гр/с. Для достижения суммарной дозы в 1 кГр продолжительность облучения составляла  $\sim 1000$  с. Пострадиационные измерения проводились в течение 2500 с. Для световода № 227 дополнительные измерения РНП осуществлялись через продолжительные временные интервалы после облучения.

Во всех экспериментах интенсивность светового сигнала  $I(\lambda, t)$ , проходящего через отрезок тестируемого световода определенной длины, измерялась в спектральном диапазоне 900–1700 нм через определенные временные интервалы, начиная с  $t = 0$  (до облучения),  $0 < t < 1000$  с (в процессе облучения) и  $1000 < t < 2500$  с (после облучения). Длина отрезка световода составляла 4–10 м и выбиралась исходя из уровня поглощения в ИК области. Источником светового сигнала служила галогенная лампа HL-2000. Регистрация спектров пропускания осуществлялась с помощью оптического спектроанализатора (Ocean Optics NIR Quest). При проведении температурных экспериментов дополнительно использовался термостат, поддерживающий температуру от  $-60$  до  $+60^\circ\text{C}$  с точностью  $5^\circ\text{C}$ . Детальное описание измерительной установки приведено в работе [14].

Коэффициент радиационно-наведенного поглощения  $\alpha(\lambda, t)$  (в дБ/м) на длине волны  $\lambda$  через время  $t$  от начала облучения вычислялся по формуле

$$\alpha(\lambda, t) = -\frac{10}{L} \lg\left(\frac{I(\lambda, t)}{I(\lambda, 0)}\right),$$

где  $I(\lambda, 0)$  и  $I(\lambda, t)$  – интенсивности излучения, прошедшего через отрезок световода длиной  $L$  (в метрах) на длине волны  $\lambda$  при  $t = 0$  и через время  $t$  от начала облучения соответственно.

В результате для каждого образца были определены спектры РНП. Оценка скоростей наведения и релаксации РНП осуществлялась путем построения кинетических кривых для разных участков этих спектров. Сравнение таких кривых, полученных для разных световодов и температур, давало возможность ранжировать их по чувствительности к ионизирующему излучению в зависимости от выбранных условий.

## 3. Результаты экспериментов

На рис.1 представлены спектры поглощения исследуемых световодов. В спектре поглощения световода № 119 с низким содержанием оксида германия можно наблюдать преимущественно одну ярко выраженную полосу с максимумом на 1400 нм. Кроме того, для такого типа световодов характерны малые (менее 0.1 дБ/м) оптические потери (при прочих равных условиях). Увеличение концентрации оксида германия приводит, во-первых, к появлению длинноволновой полосы поглощения с максимумом в районе 1650 нм, а во-вторых, к заметному росту оптических потерь (световод № 227). Как установлено в работах [15, 16], обе полосы поглощения принадлежат висмутым активным центрам. Из сравнения полученных потерь для висмутного световода № 227 и световода № 220 без висмута (рис.1) следует, что висмут вносит существенный вклад в величину оптических потерь, поскольку стеклянная матрица имеет достаточно малые собственные оптические потери, которые на длине волны 1200 нм примерно в пять раз меньше, чем в световоде с висмутом. Значительное увеличение оксида германия (с 10 до 50 мол.%) также отрицательно влияет на уровень оптических потерь световода, что, по-видимому, связано со структурными изменениями (дефектностью) сетки стекла [17].

На рис.2 представлены спектры РНП исследуемых световодов. Спектры измерялись в процессе облучения в момент времени, соответствующий суммарной дозе облучения 1 кГр. Следует отметить одну характерную особенность для всех представленных световодов, которая заключается в значительном росте оптических потерь, возникающих при облучении. Форма спектра облученного

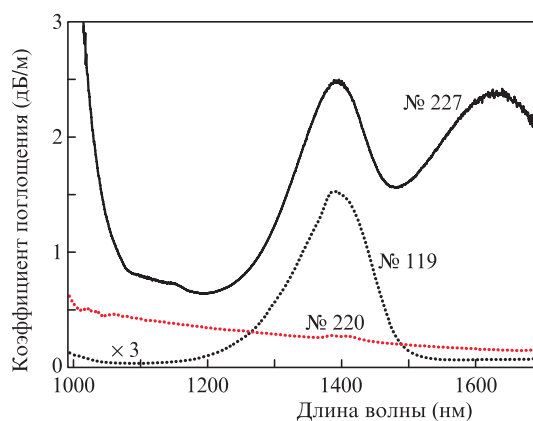


Рис.1. Спектры поглощения исследуемых световодов. Для спектров, обозначенных пунктиром, полученные значения поглощения для удобства сравнения увеличены в три раза.

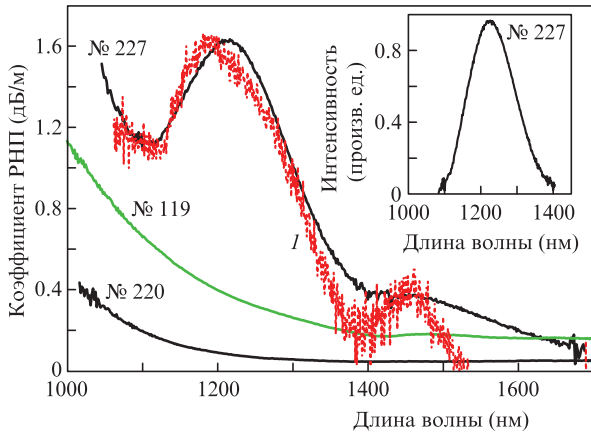


Рис.2. Типичные спектры РНП при дозе облучения 1 кГр. Для сравнения приведен спектр фотоиндуцированного поглощения  $I$  в световоде № 227 при воздействии лазерным излучением с длиной волны 532 нм. На вставке – радиационно-наведенная полоса поглощения).

световода № 220 является типичной для таких световодов [18]. Наблюдаемое возрастание оптических потерь связано, вероятно, с наличием интенсивных УФ полос, обусловленных радиационно-наведенными дефектами, длинноволновые края которых простираются в ближнюю ИК область. Из сравнения спектров РНП световодов № 220 и 119 можно заключить, что введение даже небольшого количества висмута приводит к заметному (в четыре-пять раз) повышению РНП. В световоде с высоким содержанием оксида германия, помимо роста оптических потерь, наблюдалось появление новой полосы поглощения с максимумом около 1200 нм. На рис.2 (вставка) показана данная полоса, полученная из спектра РНП световода № 227 за вычетом оптических потерь (увеличенных примерно в три раза) облученного световода № 220. Необходимо отметить, что появление этой полосы несомненно связано с висмутовыми радиационно-наведенными центрами, поскольку в спектре поглощения световода без висмута она отсутствует. С другой стороны, в висмутовых световодах с низким содержанием оксида германия данная полоса также не наблюдается. Центры, ответственные за обнаруженную полосу, при оптическом возбуждении в ближнем ИК диапазоне не люминесцируют.

При анализе полученных данных было установлено, что форма и спектральное положение обнаруженной полосы поглощения (рис.2, вставка) совпадают с аналогичными параметрами для фотоиндуцированной полосы (спектр фотоиндуцированного поглощения  $I$  на рис.2), возникающей при воздействии лазерного излучения с длиной волны 532 нм [19]. В той же работе показано, что эта полоса не связана с висмутовыми активными центрами.

Временные зависимости изменения РНП исследуемых световодов для длин волн 1430 и 1600 нм (соответствуют полосам поглощения висмутовых активных центров), а также 1200 нм (новая полоса поглощения) показаны на рис.3. Для измеренных зависимостей характерным является резкий рост поглощения с последующим стремлением к насыщению по мере увеличения времени (дозы) облучения. Данные зависимости с хорошей степенью точности описываются степенной функцией следующего вида [20]:

$$\alpha = \delta D^\beta,$$

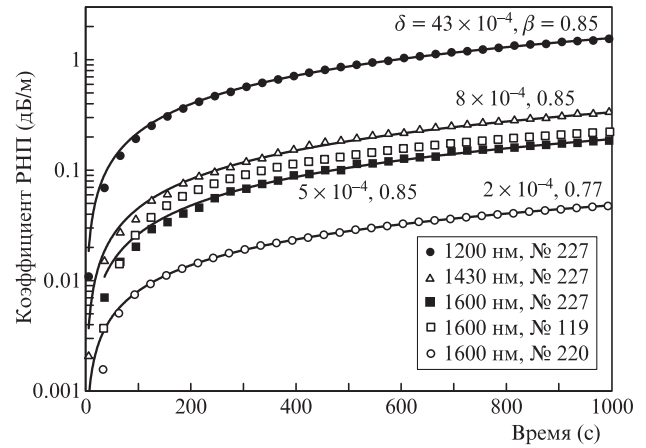


Рис.3. Типичные временные (дозовые) зависимости радиационно-наведенного поглощения для различных длин волн (световод № 227). Параметры аппроксимации  $\delta$  и  $\beta$  указаны около соответствующей линии, для сравнения приведены аналогичные зависимости для световодов № 220 и 119.

где  $\alpha$  – радиационно-наведенное поглощение (в дБ/м);  $\delta$  (в дБ·м<sup>-1</sup>·Гр<sup>-1</sup>) и  $\beta$  – параметры аппроксимации, зависящие от типа исследуемого световода;  $D$  – доза облучения (в Гр), пропорциональная времени облучения.

Видно, что показатель  $\beta$  не зависит от длины волны, в отличие от параметра  $\delta$ , который, как и ожидалось, уменьшается с длиной волны. Однако показатель  $\beta$ , равный 0.77, для образца № 220 оказался существенно меньше, чем для световодов № 119 и 227, которые составляли 0.85. Вероятнее всего, это связано с тем, что, помимо стеклянной матрицы, собственный заметный вклад в РНП вносит висмут.

Пострадиационные измерения РНП показали, что для всех исследуемых световодов характерным является незначительное снижение РНП после прекращения облучения. На рис.4 представлены кинетики релаксации РНП для световода № 227. В длинноволновой области ( $\lambda > 1300$  нм) РНП практически полностью сохраняется, в коротковолновом диапазоне ( $900 < \lambda < 1300$  нм) изменения РНП наиболее заметны и могут за время наблюдения достигать 15%.

Дополнительные измерения релаксации РНП в области 1200 нм в течение продолжительного времени показали дальнейшее монотонное снижение поглощения в указанной области длин волн. Экспериментально полученная кинетика релаксации РНП световода № 227 для

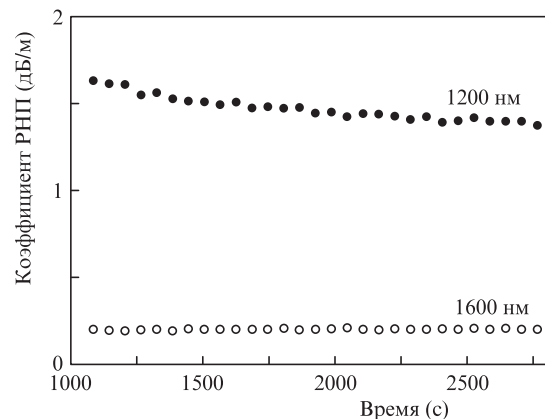


Рис.4. Кинетики релаксации РНП (световод № 227).

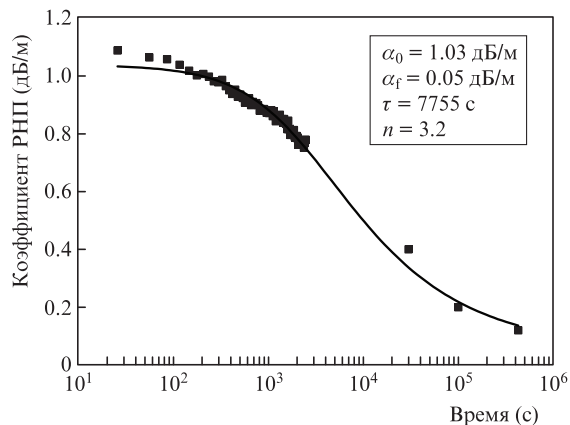


Рис.5. Кинетика релаксации РНП на длине волны 1200 нм (световод № 227).

протяженного временного интервала, представленная на рис.5, описывается следующей формулой [21, 22]:

$$\alpha = (\alpha_0 - \alpha_f)(1 + ct)^{-1/(n-1)} + \alpha_f,$$

где  $c = (1/\tau)(2^{n-1} - 1)$ ;  $\alpha_0$  и  $\alpha_f$  – начальное и конечное значения РНП (в дБ/м) соответственно;  $\tau$  – характерное время релаксации;  $n$  – параметр, зависящий от материала и характеризующий порядок кинетики.

На рис.5 приведены значения основных параметров аппроксимации. Характерное время релаксации, при котором РНП снижается в два раза, составляет около 2 ч. Показатель  $n$ , характеризующий порядок кинетики, близок к трем, что указывает на более сложные процессы, чем рекомбинации дефектов, кислородных вакансий и других междоузельных центров, для которых  $n = 2$  (бимолекулярные процессы). Однако существуют работы (например, [21]), в которых показано, что в ряде случаев в стеклах могут существовать бимолекулярные процессы, для которых показатель  $n > 2$ .

Проведенная серия температурных (от  $-60$  до  $+60$  °С) измерений динамики РНП позволила определить скорости его роста при различных температурах. На рис.6 представлена зависимость скорости наведения РНП на длине волны 1200 нм от  $T^{-1}$ . С ростом температуры скорость наведения РНП увеличивается, но существенных изменений формы спектра не наблюдается. С помощью закона Аррениуса мы оценили энергию активации данного процесса, составившую  $\sim 40$  мэВ, что сопоставимо с

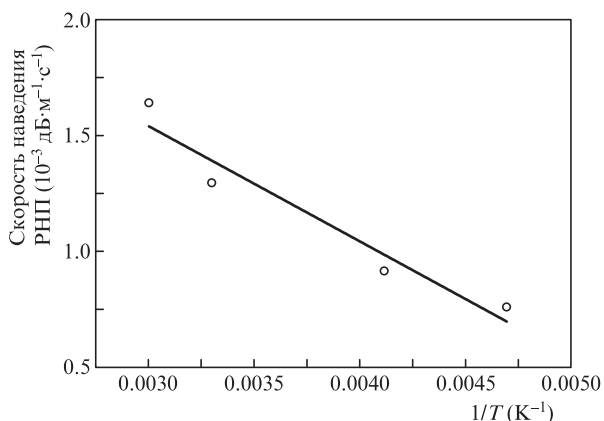


Рис.6. Зависимость скорости наведения РНП от  $1/T$ . Точки – эксперимент, линия – аппроксимация линейной функцией.

соответствующими значениями для некоторых дефектов сетки стекла [23].

Тем не менее анализ температурных и временных зависимостей наведения и релаксации радиационно-наведенной полосы поглощения в области 1200 нм показывает, что данная полоса, вероятнее всего, не связана исключительно с дефектами сетки стекла, а обусловлена наличием висмута и структурными особенностями, присущими германосиликатным стеклам с высоким содержанием оксида германия.

#### 4. Заключение

В работе приведены результаты экспериментов по влиянию ионизирующего излучения на оптические свойства висмутовых волоконных световодов с сердцевиной, изготовленной из кварцевого стекла с высоким содержанием оксида германия. Показано, что, хотя концентрация висмута существенно ниже концентраций остальных компонентов стекла, его наличие значительно повышает чувствительность волоконных световодов к ионизирующему излучению. Проведен сравнительный анализ спектров РНП для световодов различного состава. В результате обнаружена новая полоса поглощения с максимумом около 1200 нм, которая возникает в висмутсодержащих световодах с высоким содержанием оксида германия при воздействии гамма-излучения. Из температурных и временных зависимостей наведения и релаксации радиационно-наведенной полосы поглощения определены энергия активации ( $\sim 40$  мэВ) дефектных центров, ответственных за полосу 1200 нм, и порядок кинетики ( $n \sim 3$ ), характеризующий природу протекающих процессов в стекле. Из полученных результатов следует, что данная полоса не может быть отнесена исключительно к дефектам сетки стекла или к висмутовым активным центрам, а имеет более сложную природу.

Авторы выражают благодарность А.Л.Томашуку за ценные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-12-10230).

1. Pacchioni G., Skuja L., Griscom D. *Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and Technology* (USA, Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2000).
2. Girard S., Tortech B., Regnier E., Van Uffelen M., Gusarov A., Ouerdane Y., Baggio J., Paillet P., Ferlet-Cavrois V., Boukenter A., Meunier J.P., Berghmans F., Schwank J. R., Shaneyfelt M.R., Felix J.A., Blackmore E.W., Thienpont H. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **54** (6), 2426 (2007).
3. Lino A., Tamura J. *J. Lightwave Technol.*, **6**, 145 (1988).
4. Griscom D.L. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6696 (1995).
5. Skuja L., Hirano M., Hosono H., Kajihara K. *Phys. Stat. Solid. C*, **1**, 154 (2005).
6. Zotov K.V., Likhachev M.E., Tomashuk A.L., Bubnov M.M., Yashkov M.V., Guryanov A. N., Klyamkin S.N. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **55** (4), 2213 (2008).
7. Lezius M., Predehl K., Stöwer W., Türler A., Greiter M., Hoeschen Ch., Thirolf P., Assmann W., Habs D., Prokofiev A., Ekström C., Hänsch T.W., Holzwarth R. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **59** (2), 425 (2012).
8. Henschel H., Kohn O., Schmidt H.U., Kirchhof J., Unger S. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **45** (3), 1552 (1998).
9. Girard S., Ouerdane Y., Tortech B., Marcandella C., Robin T., Cadier B., Baggio J., Paillet P., Ferlet-Cavrois V., Boukenter A., Meunier J.P., Schwank J.R., Shaneyfelt M.R., Dodd P.E., Blackmore E.W. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **56** (6), 3293 (2009).
10. Friebele E.J. *Appl. Phys. Lett.*, **27** (4), 210 (1975).
11. Girard S., Laurent A., Vivona M., Marcandella C., Robin T., Cadier B., Boukenter A., Ouerdane Y. *Proc. SPIE*, **7914**, 79142 (2001).

12. Sporea D., Mihai L., Neguț D., Luo Y., Yan B., Ding M., Wei Sh., Peng G.-D. *Sci. Rep.*, **6**, 29827 (2016).
13. Firstov S.V., Khopin V.F., Alyshev S.V., Firstova E.G., Riumkin K.E., Melkumov M.A., Khagai A.M., Kashaykin P.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Mater. Express*, **6**, 3303 (2016).
14. Kashaykin P. F., Tomashuk A.L., Salgansky M.Yu., Guryanov A.N., Dianov E.M. *J. Appl. Phys.*, **121**, 213104 (2017).
15. Firstov S.V., Khopin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **19**, 19551 (2011).
16. Фирстова Е.Г., Буфетов И.А., Хопин В.Ф., Вельмискин В.В., Фирстов С.В., Буфетова Г.А., Нищев К.Н., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **45** (1), 59 (2015) [*Quantum Electron.*, **45** (1), 59 (2015)].
17. Majérus O., Cormier L., Neuville D.R., Galois L., Calasa G. *J. Non-Cryst. Sol.*, **354** (18), 2004 (2008).
18. Regnier E., Flammer I., Girard S., Gooijer F., Achten F., Kuyt G. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **54** (4), 1115 (2007).
19. Firstov S., Alyshev S., Khopin V., Melkumov M., Guryanov A., Dianov E. *Opt. Express*, **23**, 19226 (2015).
20. Liu D.T., Johnston A.R. *Opt. Lett.*, **19**, 548 (1994).
21. Griscom D.L., Gingerich M.E., Friebele E.J. *Phys. Rev. Lett.*, **71** (7) 1019 (1993).
22. Friebele E.J., Askins C.G., Shaw C.M., Gingerich M.E., Harrington C.C., Griscom D.L., Tsai T., Paek U., Schmidt W.H. *Appl. Opt.*, **30** (15), 1944 (1991).
23. Griscom D.L. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 175 (1997).