

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

на правах рукописи

Томашук Александр Леонидович

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ СНИЖЕНИЯ
РАДИАЦИОННО ИНДУЦИРОВАННЫХ ПОТЕРЬ
В ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

Введение.....	6
Глава 1 Радиационные центры окраски в нелегированном кварцевом стекле и ВС на его основе, типы радиационно-стойких ВС, методы их изготовления, исследования свойств ВС под действием ионизирующего излучения и области применения радиационно-стойких ВС (обзор литературы).....	21
1.1. Структура сетки кварцевого стекла и воздействие на нее ионизирующего излучения	21
1.2. Радиационные центры окраски в кварцевом стекле и волоконных световодах на его основе.....	24
1.2.1. Радиационные центры окраски, обусловлены разрывом связей в сетке стекла.....	24
1.2.2. Радиационно индуцированные автолокализованные дырки в сетке стекла....	28
1.2.3. Общие свойства РЦО в ВС из нелегированного кварцевого стекла.....	36
1.3. Воздействие радиационных полей, содержащих высокоэнергетичные частицы (быстрые протоны, нейтроны, электроны).....	41
1.4. Методы получения ВС.....	44
1.4.1. Методы получения преформ ВС.....	44
1.4.1.1. Синтез стекла из парогазовой смеси реагентов на внутренней стенке опорной трубы из кварцевого стекла (MCVD-процесс).....	44
1.4.1.2. Нанесение фторсиликатного стекла на стержень из кварцевого стекла в плазме СВЧ-разряда атмосферного давления (POD-процесс).....	47
1.4.1.3. Синтез стекла из парогазовой смеси реагентов на внутренней стенке опорной трубы из кварцевого стекла в плазме СВЧ-разряда (SPCVD-процесс).....	49
1.4.1.4. Осаждение стекла из парогазовой фазы на опорный стержень (OVD-процесс).....	50
1.4.1.5. Осевое осаждение стекла из парогазовой фазы на опорный стержень (VAD-процесс).....	51
1.4.2. Вытяжка ВС из преформы.....	52
1.5. Другие типы радиационно-стойких ВС.....	55
1.5.1. Азотные ВС.....	55
1.5.2. ВС, легированные фтором.....	57
1.6. Взаимодействие РЦО с молекулярным водородом.....	60
1.7. Каков вклад роста рэлеевского рассеяния с дозой облучения в радиационно-наведенные оптические потери в ВС?.....	62
1.8. Применения радиационно-стойких ВС.....	64
1.9. Выводы из Главы 1.....	69

Глава 2 Исследование и оптимизация параметров получения радиационно-стойких нелегированных ВС с большим диаметром сердцевины.....	71
2.1. Выбор оптимального синтетического кварцевого стекла в сердцевине ВС по критерию малости начальных оптических потерь.....	71
2.2. Сравнение РНП в ВС с различными кварцевыми стеклами в сердцевине.....	76
2.3 Физические механизмы образования предшественников РЦО при изготовлении преформы ВС нанесением фторсиликатного слоя на опорный стержень.....	83
2.4. РНП в полосе немостикового атома кислорода на $\lambda \sim 630$ нм и его радиальное распределение по сечению ВС.....	105
2.5 Принцип действия волоконно-оптического дозиметра на радиационно-стойком ВС	111
2.6. Выводы из Главы 2.....	115
Глава 3 Радиационно-стойкие ВС в герметичном защитном покрытии, содержащие молекулярный водород в стекле, микроструктурированные ВС и подавление РЦО при подаче газа H_2 через продольные отверстия в оболочке.....	119
3.1. Спектры РНП в ВС из стекол КУ-1 и КС-4В, насыщенных молекулярным водородом.....	120
3.1.1. Рост коротковолнового хвоста РНП при недостаточной концентрации H_2 в стекле ВС.....	120
3.1.2. Эволюция спектров РНП в процессе γ -облучения ВС, содержащих молекулярный водород.....	125
3.2. Радиационно-стойкие ВС с молекулярным водородом в стекле и с герметичным алюминиевым покрытием.....	128
3.3. Радиационная стойкость ВС в алюминиевом покрытии, содержащих H_2 в стекле, в условиях реакторного облучения.....	133
3.4. Радиационно-стойкие активные эрбьевые ВС в герметичном углеродном покрытии, насыщенные молекулярным водородом.....	136
3.5. Возможность применения H_2 и D_2 для снижения РНП на длинах волн оптической связи в ближнем ИК-диапазоне ($\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм).....	141
3.6. Подавление РНП за счет подачи H_2 (D_2) по продольным отверстиям в оболочке ВС.....	147
3.7. Выводы из главы 3.....	150
Глава 4 Исследование и оптимизация параметров изготовления радиационно-стойких одномодовых ВС для применений в ближнем ИК-диапазоне.....	152
4.1 Оптимизация параметров изготовления преформ по методу MCVD.....	153
4.1.1 ВС с избытком кислорода и легированием фтором сердцевины.....	153
4.1.1.1 Параметры преформ исследованных нелегированных ВС.....	153
4.1.1.2. Спектр начальных оптических потерь в радиационно-стойких нелегированных ВС.....	155

4.1.1.3. Дозные и спектральные зависимости РНП и его физические механизмы.....	157
4.1.1.4. Радикальное снижение РНП при согласовании величины избытка кислорода в сердцевине и концентрации фтора в оболочке.....	162
4.1.2. Осаждение сердцевины радиационно-стойкого ВС при обратном проходе горелки в MCVD-процессе.....	166
4.2. Оптимизация параметров вытяжки радиационно-стойких нелегированных ВС.....	170
4.2.1. Влияние параметров вытяжки (температуры, натяжения и скорости) на спектры начальных оптических потерь.....	170
4.2.2 Влияние параметров вытяжки (температуры, натяжения и скорости) на РНП в ближнем ИК-диапазоне.....	175
4.2.3. Влияние типа нагревателя преформы при вытяжке на начальные оптические потери и РНП нелегированных ВС.....	179
4.3. Выводы из Главы 4.....	183
Глава 5 Радиационно индуцированные автолокализованные дырки (STH) в сетке стекла нелегированных ВС как основной источник РНП.....	186
5.1. Температурная зависимость РНП в нелегированных ВС.....	186
5.1.1. Одновременное проявление собственных и деформационных STH.....	188
5.1.2. Аномальное поведение РНП, обусловленного деформационными STH, вблизи 0°C.....	191
5.1.3. Малодозное переходное РНП.....	193
5.1.4. Проявление STH при повышенных температурах.....	197
5.2. Классификация STH.....	198
5.2.1. Деформационные STH.....	198
5.2.2. Собственные STH.....	200
5.2.3. Полоса РНП негауссовой формы с максимумом в области ~1,7-2,2 мкм	202
5.2.3.1. Низкотемпературное длинноволновое РНП – LTIRA.....	202
5.2.3.2. Длинноволновое РНП при комнатной температуре.....	203
5.2.4. STH промежуточного вида с полосами РНП вблизи 1 эВ.....	206
5.3. STH – единственный источник РНП в нелегированных ВС на длинах волн оптической связи $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм.....	209
5.4. Проявления STH в ВС с легированной сердцевиной и сердцевиной, содержащей примеси гидроксила и хлора.....	217
5.5. Выводы из Главы 5.....	218
Глава 6 Стойкость ВС на основе кварцевого стекла к импульльному воздействию ионизирующего излучения.....	222

6.1. Особенности экспериментального подхода к исследованию РНП после импульсного воздействия в данной работе.....	224
6.2. Временной ход и дозная зависимость РНП в оптимизированных нелегированных ВС – сравнение с ВС других типов.....	225
6.3. Физическое объяснение формы временной зависимости РНП в нелегированных ВС и подавление РНП путем малодозового предоблучения.....	227
6.4. Зависимость РНП после импульсного воздействия от температуры ВС и интенсивности зондирующего света.....	232
6.5. Корреляция РНП после импульсного воздействия в ближнем ИК и видимом спектральных диапазонах.....	236
6.5.1. Особенности радиационно-индуцированной перестройки сетки кварцевого стекла при импульсном воздействии ионизирующего излучения....	237
6.5.2. Природа РНП на больших временах после импульсного воздействия (>0,1 с).....	239
6.5.3. Появление собственных и промежуточных СТН после распада деформационных СТН.....	240
6.6. Выводы из главы 6.....	242
Заключение.....	245
Список сокращений и условных обозначений.....	248
Список литературы.....	250
Список публикаций автора по теме диссертации.....	274
Благодарности.....	281

Введение

Практически все применяемые сегодня волоконные световоды (ВС) изготовлены на основе кварцевого стекла. Это – вся волоконно-оптическая связь и почти все волоконные датчики и лазеры.

Во многих актуальных применениях ВС подвергаются воздействию ионизирующего излучения (ИИ): γ - и рентгеновского излучения, потокам нейтронов, протонов и электронов. ИИ создает точечные дефекты в сетке стекла [1]. Точечные дефекты, поглощающие распространяющийся по ВС световой сигнал, известны как радиационные центры окраски (РЦО), а поглощение, ими вызванное, – как радиационно наведенное поглощение (РНП) [2]. Из-за РНП ВС теряет прозрачность, что ухудшает отношение сигнал-шум вплоть до выхода ВС из строя.

Сфера применения ВС, в которых они подвергаются воздействию ионизирующего излучения, – это атомная энергетика (АЭС, места захоронения отработанного ядерного топлива, экспериментальные ядерные установки, такие как Большой адронный коллайдер, экспериментальные термоядерные установки ИТЭР, NIF, Laser Megajoule), космос и др. Для этих применений востребованы специальные радиационно-стойкие ВС, в которых РНП минимизировано. Большая потребность в радиационно-стойких ВС в науке и технике и определяет **актуальность** данной работы. При этом к началу работы пути снижения РНП и получения радиационно-стойких ВС не были известны.

Исследования РЦО в ВС на основе кварцевого стекла начались в мире вскоре после создания первых лабораторных технологий ВС, еще в 1970-1980-ые годы [1]. Уместно вспомнить российских и зарубежных ученых-первоходцев в данной области, открывших базовые знания об РЦО и РНП в кварцевом стекле и ВС на его основе: А.В. Амосов, В.М. Машинский, Е.П. Никитин, В.Б. Неуструев, В.А. Радциг, А.О. Рыбалтовский, А.Р. Силинь, В.О. Соколов, В.Б. Сулимов, А.Н. Трухин, E.J. Friebel, D.L. Griscom, L. Skuja, H. Hosono, K. Nagasawa, G. Pacchioni, Y. Sasajima и многие другие.

Эти исследования носили чисто фундаментальный характер и были посвящены определению микроскопической структуры и спектральных свойств РЦО [3]-[34]. Они не были нацелены на оптимизацию параметров получения ВС с минимизированным РНП, т.е., не были нацелены непосредственно на создание радиационно-стойких ВС. Важно отметить, что первый в мире обзор по радиационно-оптическим свойствам ВС на основе кварцевого стекла [30] был опубликован советскими учеными в 1983 г. В нем сделано сравнение РНП при различных типах

ИИ, сравнение РНП в ВС с нелегированной и легированной сердцевиной, обобщены известные на то время данные по эффектам термического и оптического отжига РНП.

В нашей работе по измерениям дозной и спектральной зависимости РНП, его времени жизни и термостабильности мы идентифицировали РЦО, описали их физические свойства и установили связь между концентрацией этих РЦО и особенностями изготовления ВС. Исследования позволили сформулировать физические основы получения радиационно-стойких ВС трех типов: 1) многомодовых ВС, предназначенных для работы в видимом спектральном диапазоне, 2) одномодовых ВС для работы на длинах волн оптической связи $\lambda=1.31$ и 1.55 мкм и 3) активных эрбьевых ВС для космических применений.

Данная работа была инициирована проф. К.М. Голантом в 1995 году, бывшим в то время заведующим плазмохимической лабораторией НЦВО РАН. В лаборатории была возможность создавать преформы ВС по двум плазмохимическим технологиям – SPCVD (surface plasma chemical vapor deposition) [35] и POD (plasma outside deposition) [18], [31]. Идея К.М. Голанта состояла в том, что я мог бы исследовать радиационный отклик ВС, а по результатам этих исследований целенаправленно, шаг за шагом вносились бы изменения в параметры изготовления преформ и вытяжки ВС с целью максимально полно описать свойства возникающих в наших ВС РЦО и с помощью полученного знания добиться минимизации РНП. Впоследствии такой подход был применен автором при получении радиационно-стойких ВС и по технологии MCVD (modified chemical vapor deposition) [36].

В 1990-ые годы одним из немногих финансируемых научных проектов в России был Международный термоядерный экспериментальный реактор ИТЭР [36], и мы начали данную работу с исследований по созданию радиационно-стойких ВС для систем оптической диагностики плазмы в реакторе ИТЭР, в которых актуальным был видимый спектральный диапазон. Преформы (заготовки для вытяжки) многомодовых ВС с большим диаметром сердцевины, необходимых для таких систем, обычно изготавливаются с помощью POD-процесса. В этом процессе осуществляется плазмохимическое осаждение слоя фторсиликатного стекла (оболочки будущего ВС) на стержень из кварцевого стекла (сердцевину) [18].

К началу нашего исследования не были в достаточной степени изучены РЦО в видимом спектральном диапазоне и закономерности их возникновения в зависимости от параметров получения ВС. В частности, не были идентифицированы полосы поглощения радиационно-индукционных автолокализованных дырок в сетке стекла (АД) [24]-[27], которые, как оказалось, являются важнейшими фактором РНП. Не был известен и необходимый для обеспечения радиационной стойкости ВС процесс получения кварцевого стекла для сердцевины, оптимальные толщины сердцевины и оболочки ВС, концентрация фтора в оболочке, температура

синтеза преформы, условия вытяжки и нанесения защитного покрытия. Все эти параметры, как показало наше исследование, влияют на образование предшественников РЦО, а значит, должны быть оптимизированы в радиационно-стойких ВС.

К началу данной работы было известно, что предшественники РЦО «немостиковый атом кислорода» (НАК) [10], [11], [14], [15] – важнейшего РЦО в видимом диапазоне – возникают в процессе изготовления преформы. Грискомом была построена модель эффекта возникновения предшественников НАК. Согласно ей, этими предшественниками являются пероксидные связи Si–O–O–Si, возникающие в результате проникновения молекул фтора из плазменного факела в стекло стержня и их реакции с парными OH-группами [18]. Наши исследования опровергли эту модель и позволили определить реальные механизмы и, соответственно, пути оптимизации процесса изготовления преформы с целью подавления предшественников РЦО.

К началу исследований было известно, что молекулярный водород, растворенный в стекле ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла, подавляет РЦО, вступая с ними в химическую связь. В частности, так подавляется НАК, Е'-центр, кислорододефицитный центр (=Si:) и Cl⁰-центр [2, 21, 31]. Однако практическое использование H₂ для подавления РЦО представлялось невозможным, т.к. H₂ очень быстро выходит из стекла ВС.

Мы исследовали особенности образования новых РЦО, связанных с вхождением водорода в сетку стекла – H(I)- и Е_β-центров [10]. Было установлено, что эти РЦО подавляются самим водородом при дальнейшем увеличении его концентрации в стекле. Затем совместно с учеными Химического факультета МГУ нам удалось разработать способ насыщения молекулярным водородом (или дейтерием) ВС в герметичном покрытии (алюминий, медь или углерод), через которое выход водорода и дейтерия из ВС при комнатной температуре практически невозможен. В сравнительных экспериментах, проведенных в ТРИНИТИ и в Бельгийском центре по ядерным исследованиям SCK*CEN, разработанные нами ВС с H₂ в стекле и с алюминиевым покрытием для его удержания многократно превзошли по радиационной стойкости лучшие зарубежные ВС.

Далее представлялось актуальным применить изобретенный способ насыщения водородом ВС через герметичное покрытие к активным эрбьевым ВС, в которых требовалось подавить РЦО, связанные с атомами P, Al и Er, и таким образом создать радиационно-стойкие активные эрбьевые ВС для космических применений. Эти исследования оказались успешными.

В 2000-ые годы появились микроструктурированные «дырячные» ВС и возникла очевидная задача попытаться использовать продольные отверстия в оболочке ВС для подачи H₂ в стекло *in situ*, непосредственно при работе ВС в радиационном поле или перед его размещением в радиационной поле, поскольку подавать H₂ в стекло ВС через отверстия гораздо проще, чем через герметичное покрытие.

В 2011 году были начаты исследования по созданию радиационно-стойких одномодовых ВС для работы на длинах волн оптической связи и датчиков $\lambda \sim 1,31$ и $1,55$ мкм. К началу исследования из литературы было известно, что наивысшей радиационной стойкостью в ближнем ИК диапазоне обладают ВС с сердцевиной и оболочкой из фторсиликатного стекла. Однако, изготовление фторсиликатных ВС в России было невозможно из-за ограничений MCVD-процесса, в котором осуществляется химическое осаждение стекла из парогазовой смеси реагентов внутри опорной трубы и который являлся единственным методом получения преформ одномодовых ВС, в достаточной степени развитым в России. Поэтому встало задание разработать радиационно-стойкие ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой («нелегированные» ВС, химический состав их сердцевины и оболочки $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$).

Исследуя РНП в наших ВС, мы обнаружили, что кроме трех «классических» полос поглощения АД в ВС ($\lambda = 1,88, 1,63$ и $\sim 0,65$ эВ) [2], [26], [29] существуют еще четыре, и все эти полосы принадлежат трем различным видам АД. Была построена качественная модель образования АД, введена классификация АД на собственные ($\lambda = 2,60$ и $2,16$ эВ), деформационные ($\lambda = 1,88$ и $1,63$ эВ) и промежуточные ($\lambda = 1,12$ и $0,95$ эВ) и описаны свойства АД этих трех видов, включая зависимость от параметров получения ВС, температуры облучения и интенсивности распространяющегося света. Описаны взаимопревращения видов АД при радиационно-индукционной перестройке сетки стекла.

Далее в работе была осуществлена оптимизация параметров получения преформ и вытяжки одномодовых ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ с целью подавления вхождения хлора в стекло и образования АД под облучением. Разработанные ВС по радиационной стойкости оказались сравнимы с лучшими образцами зарубежных фторсиликатных ВС.

Все вышеописанные исследования были проведены в условиях γ -облучения, интенсивность которого (мощность дозы) сравнительно мала ($\sim 1\text{-}10$ Гр/с). Представляло большой интерес исследование стойкости ВС к импульльному воздействию ИИ при мощностях дозы на порядки большей ($\sim 10^6\text{-}10^{11}$ Гр/с при длительности импульса ~ 20 нс).

Такое исследование было бы интересно как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. С фундаментальной точки зрения, короткое, но интенсивное воздействие ИИ должно приводить к возникновению РЦО, концентрация которых зависит не от дозы, как при γ -облучении, а от мощности дозы. Таковыми как раз являются АД, определяющие РНП в ближнем ИК диапазоне. Кроме того, при γ -облучении не удается дискриминировать виды АД по времени жизни, хотя оно и сильно различается между видами АД. В то же время, измерения РНП сразу после импульса с временным разрешением 10^{-7} с позволили бы сделать такую дискриминацию,

а измерения одновременно на нескольких длинах волн видимого и ближнего ИК диапазонов позволили бы одновременно дискриминировать различные виды АД еще и по спектру. Эти возможности были реализованы в данной работе.

Практический интерес к РНП при импульсном воздействии обусловлен, в первую очередь, перспективными применениями ВС в термоядерных реакторах, работающих в импульсном режиме (напр., NIF в США и Laser Megajoule во Франции) [36].

К началу данной работы РНП в ВС при импульсном воздействии было исследовано очень слабо. Было известно, что после прекращения радиолюминесценции центров окраски и черенковского излучения, начиная с момента времени $\sim 10^{-7}$ с после импульса ИИ, РНП монотонно спадает [36]. Конкретные РЦО, ответственные за это РНП, известны не были. Было установлено, что РНП в ВС с составом сердцевины/оболочки $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ на субсекундных временах после импульса ИИ на длинах волн оптической связи $\lambda \sim 1,31$ и $1,55$ мкм многоократно больше, чем в ВС с легирующими добавками Ge, P и N. Известно, что при γ -облучении ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$, наоборот, имеют многоократно меньшее РНП, чем легированные ВС. Объяснения этому расхождению не было. Возможным практическим решением при применениях, в которых ВС подвергается импульсно-непрерывному воздействию, считалось использование параллельно двух ВС – один с сердцевиной из германосиликатного стекла ($\text{GeO}_2:\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$) обеспечит стойкость к импульсному воздействию, а второй ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ – к непрерывному воздействию.

В данной работе предстояло определить РЦО, ответственные за РНП на длинах волн оптической связи $\lambda \sim 1,3$ и $1,55$ мкм на субсекундных временах после воздействия, объяснить столь различное поведение нелегированных ВС при непрерывном и импульсном воздействии ИИ и попытаться создать ВС, стойкий одновременно и к непрерывному и импульсному воздействию.

Таким образом, пять целей данной работы и задачи, необходимые для их достижения, были следующие (задачи даны в виде перечисления после формулировки каждой из пяти целей).

1. Создание радиационно-стойких многомодовых ВС с большим диаметром сердцевины для применений в видимом спектральном диапазоне.

- определение РЦО в видимом спектральном диапазоне в ВС с сердцевиной из различных синтетических кварцевых стекол,
- определение оптимального синтетического кварцевого стекла для сердцевины радиационно-стойких ВС,
- определение микроскопических механизмов образования предшественников РЦО при синтезе преформы по методу осаждения фторсиликатного стекла (оболочки) на стержень из кварцевого стекла (сердцевину),

- оптимизация процесса получения преформ радиационно-стойких ВС,
- создание лабораторной технологии насыщения молекулярным водородом стекла ВС в герметичном алюминиевом покрытии,
- исследование радиационной стойкости разработанных ВС с герметичным алюминиевым покрытием, содержащих молекулярный водород в стекле, и их сравнение с зарубежными радиационно-стойкими ВС,
- исследование возможности насыщения стекла ВС молекулярным водородом путем подачи молекул H_2 по продольным отверстиям в оболочке микроструктурированного ВС.

2. Создание радиационно-стойких активных эрбиевых ВС.

- исследование возможности подавления РНП в эрбиевых ВС за счет растворения молекулярного водорода в стекле,
- создание лабораторной технологии насыщения молекулярным водородом стекла эрбиевых ВС в герметичном углеродном покрытии,
- сравнение эффективности генерации активных эрбиевых ВС $Er,Al:SiO_2/SiO_2$ в герметичном углеродном покрытии, содержащих и не содержащих H_2 в стекле при их γ -облучении.

3. Создание радиационно-стойких одномодовых ВС для применений на длинах волн оптической связи $\lambda \sim 1,3 - 1,55$ мкм.

- определение РЦО в ВС $SiO_2/F:SiO_2$, поглощающих на $\lambda = 1,31$ и $1,55$ мкм, и зависимости их концентрации от параметров синтеза преформы с помощью MCVD-процесса,
- исследование зависимости РНП от соотношения расходов $SiCl_4$ и O_2 при синтезе стекла сердцевины и оптимизация расходов реагентов,
- исследование зависимости РНП от температуры и натяжения вытяжки ВС,
- создание лабораторной технологии получения радиационно-стойких одномодовых ВС для применений на длинах волн оптической связи $\lambda = 1,31$ и $1,55$ мкм.

4. Исследование радиационно-индуцированных автолокализованных дырок (АД) в ВС $SiO_2/F:SiO_2$.

- идентификация полос поглощения АД в спектре РНП ВС $SiO_2/F:SiO_2$,
- построение модели, классифицирующей три вида АД с различным спектральным положением полос поглощения и различным временем жизни,
- определение зависимости интенсивности полос поглощения АД от температуры и степени сжатия стекла сердцевины, которая задается параметрами получения ВС,

5. Исследование стойкости ВС $SiO_2/F:SiO_2$ к интенсивному импульльному воздействию ИИ.

- сравнение РНП на субсекундных временах после импульсного воздействия ИИ в ВС $SiO_2/F:SiO_2$, в ВС с различными легирующими добавками и в ВС с полой сердцевиной,

- определение физических механизмов РНП в ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ на субсекундных временах после импульса ИИ,
- исследование зависимости формы временного хода РНП в ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ после импульса ИИ от температуры, интенсивности распространяющегося света, и температуры вытяжки ВС,
- исследование возможности оптимизации радиационной стойкости ВС одновременно к интенсивном импульсному воздействию ИИ (мощность дозы $\sim 10^6\text{-}10^{11}$ Гр/с) и непрерывному γ -излучению ($\sim 1\text{-}10$ Гр/с),
- исследование особенностей радиационно-индуцированной перестройки сетки стекла ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ при интенсивном импульсном воздействии ИИ.

Научная новизна

1) Впервые установлен критерий выбора синтетического кварцевого стекла как материала сердцевины радиационно-стойких многомодовых ВС в видимом спектральном диапазоне. Им оказалась концентрация примесей гидроксила и хлора, т.к. эти примеси являются ведущими к образованию одних РЦО (Cl^0 -центра, НАК и Е'-центра) и подавляют образование других (АД). Впервые показано, что для высокодозных применений (>1 МГр) предпочтительным является стекло с минимальной концентрацией гидроксила и хлора (напр., марки КС-4В), а для малодозных (<1 МГр) – стекло с большим содержанием гидроксила и малым содержанием хлора (напр., марки КУ-1).

2) Впервые установлены предшественники РЦО и физические механизмы их образования при изготовлении преформы ВС по методу осаждения фторсиликатного слоя на опорный стержень с высоким содержанием гидроксила. Показано, что этими предшественниками являются пероксидные связи $-\text{O}-\text{O}-$ и напряженные связи $\text{Si}-\text{O}$, вызванные термоиндукционным выходом молекул H_2 и H_2O из сетки стекла. Впервые определен путь оптимизации процесса изготовления преформы с целью повышения радиационной стойкости ВС с высоким содержанием гидроксила – снижение температуры и длительности процесса. Обоснована предпочтительность PCVD-процесса (plasma chemical vapor deposition) над POD-процессом из-за более низкой температуры PCVD-процесса.

3) Впервые предложен и реализован новый тип радиационно-стойких ВС, содержащих молекулярный водород в стекле и имеющих покрытие, не проницаемое для водорода в нормальных условиях. Продемонстрированы две разновидности таких ВС: i) пассивные ВС с большим диаметром сердцевины (100-200 мкм) в алюминиевом покрытии для спектроскопии в видимом спектральном диапазоне, многократно превзошедшие по радиационной стойкости зарубежные радиационно-стойкие ВС, и ii) активные эрбьевые ВС в углеродном покрытии, в которых обеспечивается многократно большее время жизни в условиях космоса, чем в ВС без H_2 .

4) Впервые показано, что единственным источником РНП на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм в ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ без существенной примеси хлора являются АД. Впервые в ВС обнаружены полосы АД на 1,12 и 0,95 эВ. Впервые построена модель, выделяющая три вида АД: собственные (полосы поглощения на 2,16, 2,60 и $\sim 0,65$ эВ), деформационные (1,88 и 1,63 эВ) и промежуточные (1,12 и 0,95 эВ) и объясняющая зависимость интенсивности полос поглощения и времени жизни трех видов АД от длины связей Si–O, температуры облучения и интенсивности света, распространяющегося по ВС. Впервые обнаружены и объяснены взаимопревращения видов АД при радиационно-индуцированной перестройке сетки стекла ВС.

5) Впервые определены параметры синтеза преформ радиационно-стойких одномодовых ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ с помощью MCVD-процесса (создание значительного избытка O_2 над SiCl_4 в парогазовой смеси при синтезе сердцевины, величина которого согласована с концентрацией фтора в оболочке) и параметры вытяжки радиационно-стойких ВС (снижение температуры вытяжки до уровня, при котором натяжение остается допустимо малым).

6) Впервые определены РЦО, ответственные за РНП в ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ на субсекундных временах после импульсного воздействия рентгеновского излучения с высокой мощностью дозы ($\sim 10^6$ - 10^{11} Гр/с), которыми оказались собственные АД на малых временах (<1 мс) и промежуточные АД на больших временах (>10 мс). Впервые определены пути снижения РНП в таких ВС либо на малых, либо на больших временах после импульсного воздействия в зависимости от требуемого времени восстановления прозрачности ВС. Это достигается оптимизацией i) температуры вытяжки ВС, ii) температуры ВС при импульсном воздействии и/или iii) интенсивности распространяющегося по ВС света.

7) Впервые установлено, что ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$, оптимизированные по стойкости к непрерывному γ -излучению, обладают высокой стойкостью одновременно и к интенсивному импульсному ИИ, значительно превосходя германосиликатные ВС ($\text{GeO}_2:\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$).

Теоретическая значимость

1) Определены микроскопические механизмы образования и подавления предшественников РЦО в процессе синтеза преформы ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ плазмохимическим осаждением фторсиликатного стекла на стержень из кварцевого стекла. Предшественники НАК и трехкоординированного атома кремния (E' -центра) – пероксидные связи –O–O– и напряженные связи Si–O – возникают в случае стержня из стекла с высоким содержанием гидроксила и вызваны термоиндуцированным выходом молекул H_2 и H_2O из парных OH-групп в междоузлие сетки стекла. В случае стержня из стекла с малым содержанием гидроксила при синтезе преформы происходит, наоборот, подавление напряженных связей Si–O.

2) Обнаружены новые полосы АД в ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ и создана модель АД, выделяющая три вида АД – собственные (2,16, 2,60 и 0,65 эВ), деформационные (1,88 и 1, 63 эВ) и промежуточные (1,12 и 0,95 эВ), отличающиеся спектральным положением полос поглощения и временем жизни. Сделано и обосновано предположение о зависимости времени жизни видов АД и интенсивности их полос поглощения от длины связей Si–O. Выявлены и объяснены изменения интенсивности полос поглощения различных видов АД при вариации температуры и интенсивности распространяющегося по ВС света.

3) Идентифицированы РЦО, ответственные за РНП на субсекундных временах после интенсивного импульсного воздействия ИИ на ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$, которыми оказались собственные АД на малых временах после воздействия (<1 мс) и промежуточные АД на больших временах (>10 мс), установлена и объяснена зависимость концентраций собственных и промежуточных АД от температуры ВС и интенсивности зондирующего света.

4) Выявлены особенности радиационно-индуцированной перестройки сетки стекла ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ при интенсивном импульсном воздействии ИИ (мощность дозы $\sim 10^6\text{-}10^{11}$ Гр/с). Установлено, что перестройка происходит существенно быстрее, чем при непрерывном γ -облучении ($\sim 1\text{-}10$ Гр/с), и что наряду с исчезновением деформационных АД растет концентрация собственных и промежуточных АД. Эти эффекты объяснены ускорением процесса перестройки при одновременном радиационном разрыве нескольких близлежащих связей Si–O и образованием связей большей длины на месте разорванных связей малой длины.

Практическая значимость

- 1) Определен критерий выбора синтетического кварцевого стекла в качестве материала сердцевины радиационно-стойких ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ в видимом спектральном диапазоне: для малых доз (<1 МГр) используется стекло с высоким содержанием примеси гидроксила и малым хлора, для больших доз – стекло с малым содержанием обеих примесей.
- 2) Определен путь оптимизации процесса получения преформ радиационно-стойких ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ по методу осаждения слоя фторсиликатного стекла на стержень из кварцевого стекла с высоким содержанием гидроксила, состоящий в снижении температуры и продолжительности процесса и в переходе от высокотемпературного процесса POD (1600–1900 °C) к низкотемпературному процессу PCVD (1000–1200 °C).
- 3) Разработаны пассивные радиационно-стойкие ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ с сердцевиной из кварцевого стекла большого диаметра ($\sim 100\text{-}200$ мкм), содержащие молекулярный водород в стекле и имеющие покрытие, не проницаемое для водорода (напр., алюминиевое или углеродное). Такие ВС многократно превзошли зарубежные ВС по радиационной стойкости (по малости

РНП в видимом спектральном диапазоне). Планируется применение разработанных ВС в системах диагностики плазмы строящегося Международного термоядерного реактора ИТЭР.

- 4) Разработаны активные эрбьевые ВС, содержащие H₂ в стекле и имеющие углеродное покрытие для удержания H₂ в ВС. Показано, что такие ВС будут обладать многократно большим временем жизни в условиях космоса, чем ВС без H₂.
- 5) Предложен и продемонстрирован удобный на практике способ повышения радиационной стойкости ВС путем подавления РЦО молекулярным водородом при его доставке в стекло ВС по продольным отверстиям в оболочке. Изобретенный способ применим *in-situ*, непосредственно при работе ВС в радиационном поле.
- 6) Для обеспечения высокой радиационной стойкости ВС SiO₂/F:SiO₂ на длинах волн оптической связи λ=1,31 и 1,55 мкм определен путь оптимизации параметров синтеза преформы по MCVD-методу и путь оптимизации параметров вытяжки ВС. Стойкость оптимизированных ВС к непрерывному γ-облучению оказалась сравнима со стойкостью фторсиликатных ВС (F:SiO₂/F:SiO₂) фирмы «Фуджикура», обладающих рекордной радиационной стойкостью.
- 7) Установлено, что ВС SiO₂/F:SiO₂ с оптимизированной стойкостью к непрерывному γ-облучению обладают высокой стойкостью и к интенсивному импульльному воздействию ИИ, значительно превосходя по стойкости германосиликатные ВС (GeO₂:SiO₂/SiO₂), считавшиеся ранее более стойкими, чем ВС SiO₂/F:SiO₂.
- 8) Установлены пути дополнительного повышения стойкости ВС SiO₂/F:SiO₂ к интенсивному импульльному воздействию ИИ. Показано, что РНП в требуемый момент времени восстановления прозрачности ВС после импульсного воздействия можно снизить необходимым выбором температуры вытяжки ВС, температуры ВС во время импульсного воздействия и интенсивности рабочего светового сигнала.

Методология и методы исследования

Общая методология работы включала изготовление экспериментальных образцов преформ, вытяжку ВС, измерение величины радиационно индуцированных потерь, измерение спектров РНП и других параметров ВС, идентификацию радиационных центров окраски и, наконец, коррекцию параметров получения преформ и вытяжки ВС с целью снижения радиационно индуцированных потерь в следующем образце.

Для реализации этой методологии применялись следующие методы.

Преформы многомодовых ВС с большим диаметром сердцевины изготавливались в НЦВО РАН путем нанесения фторсиликатного слоя на стержень из кварцевого стекла в плазме СВЧ-разряда с помощью POD-процесса, либо по методу «штабик в трубке» (rod-in-tube). В том числе одна преформа была изготовлена методом POD из фторсиликатного стержня, синтезированного

в Токийском технологическом институте. ВС вытягивались из преформ в НЦВО РАН на экспериментальных установках с нанесением полимерного или алюминиевого покрытия. Несколько ВС были изготовлены в фирмах «FiberGuide Industries» (США), «Heraeus» (Германия), «Fujikura» и «Mitsubishi» (Япония) и переданы нам для сравнительного исследования радиационной стойкости в рамках Международного проекта ИТЭР.

Исследования многомодовых ВС с большим диаметром сердцевины (измерения спектров начальных оптических потерь и РНП в ВС и в срезах преформ, спектров комбинационного рассеяния в ВС и др.) проводились в НЦВО РАН. Ряд экспериментов по измерению спектров РНП в ВС проведен *in-situ*, непосредственно в процессе γ -облучения или реакторного облучения (нейтроны + γ -излучение).

Преформы активных эрбиевых ВС изготавливались в ИХВВ РАН на лабораторных установках, реализующих MCVD-процесс осаждения кварцевого стекла внутри опорной трубы. ВС вытягивались на установках в НЦВО РАН с нанесением углеродного покрытия.

Насыщение водородом стекла ВС в алюминиевом и углеродном покрытии проводилось на газостатах на Кафедре высоких давлений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Облучения ВС осуществлялись от источников γ -облучения с изотопом ^{60}Co на установках ГУРХ-100000 в ИФХЭ РАН и ГУТ-200М в НИЦ «Курчатовский институт». Реакторное облучение многомодовых ВС с большим диаметром сердцевины было проведено на исследовательском ядерном реакторе ИР-8 в НИЦ «Курчатовский институт».

Основные измерения спектров оптических потерь и РНП в ВС всех трех исследованных типов проводились по стандартным методикам на установках на базе волоконных спектрометров на диодных линейках фирм «Ocean Optics» и «Avantes». При этом измерения РНП в пассивных многомодовых и одномодовых ВС проведены *in-situ*, непосредственно в процессе облучения ВС.

Радиационная стойкость активных эрбиевых ВС определялась путем измерения дифференциальной эффективности волоконного лазера с резонатором, образованным метровым отрезком предварительно облученного ВС.

При разработке радиационно-стойких одномодовых ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ для работы на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм изготовление преформ осуществлялось в ИХВВ РАН на лабораторных MCVD-установках, а вытяжка ВС – на экспериментальных установках в НЦВО РАН. По результатам исследования РНП вносились коррекции в величины молярных расходов SiCl_4 и O_2 в MCVD-процессе. Также, в режиме обратной связи «изготовление ВС – эксперимент» с целью снижения РНП в следующем образце ВС вносились коррекции в параметры вытяжки (температуру, натяжение и скорость).

Измерения РНП на субсекундных временах после импульсного воздействия проводились после импульса тормозного излучения линейных ускорителей электронов И-3000, ЛИУ-10М и ЛИУ-30М во РФЯЦ-ВНИИЭВ. В экспериментах при длительности импульса 18-20 нс обеспечивалась мощность дозы $\sim 10^6\text{--}10^{11}$ Гр/с и измерялась интенсивность света на выходе ВС после импульсного воздействия в интервале $\sim 10^{-6}\text{--}2$ с с временным разрешением 10^{-7} с на четырех длинах волн видимого и ближнего ИК диапазонов: $\lambda=1550, 1310, 659$ и 828 нм.

Положения, выносимые на защиту

1. Основными радиационными центрами окраски в волоконных световодах (ВС) с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и оболочкой из фторсиликатного стекла ($\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$) в видимом спектральном диапазоне являются при малых дозах ионизирующего излучения (недостаточных для завершения перестройки сетки стекла) автолокализованные дырки, при больших дозах – немостиковый атом кислорода и Cl^0 -центр.
2. Оптимальные составы синтетических кварцевых стекол в сердцевине радиационно-стойких ВС в видимом спектральном диапазоне характеризуются высоким содержанием гидроксила и малым содержанием хлора при малых дозах ионизирующего излучения и малым содержанием одновременно и гидроксила, и хлора при больших дозах.
3. В процессе синтеза преформы ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ по методу нанесения фторсиликатного слоя на стержень из кварцевого стекла с высоким содержанием гидроксила происходит термоиндуцированный выход молекул H_2O и H_2 из парных OH-групп и возникают напряженные связи Si–O и пероксидные связи O–O – прекурсоры немостикового атома кислорода.
4. Радиационная стойкость ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ повышается при снижении температуры и/или продолжительности процесса синтеза преформы ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ по методу нанесения фторсиликатного слоя на стержень из кварцевого стекла с высоким содержанием гидроксила.
5. Пассивные ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ для передачи излучение в видимом спектральном диапазоне и активные эрбьевые ВС, генерирующие излучение на длине волны 1,55 мкм, содержащие молекулярный водород или дейтерий в стекле в концентрации не менее 10^{19} см⁻³ и имеющие покрытие, не проницаемое для молекул H_2 (D_2) в нормальных условиях, обладают высокой и долгосрочной радиационной стойкостью.
6. В стекле ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ возникают радиационно-индуцированные автолокализованные дырки трех видов: собственные, деформационные и промежуточные, отличающиеся спектральным положением полос поглощения и временем жизни, которое минимально у собственных автолокализованных дырок и максимально у деформационных.
7. Получение радиационно-стойкого одномодового ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ для применений на длинах волн оптической связи 1,31 и/или 1,55 мкм в присутствии γ -излучения включает i)

создание многократного избытка молекулярного кислорода над тетрахлоридом кремния в парогазовой смеси MCVD-процесса при синтезе сердцевины преформы, величина которого определяется концентрацией фтора в светоотражающей оболочке, и ii) снижение температуры вытяжки до предельного уровня, соответствующего максимально допустимому значению натяжения.

8. Радиационно-стойкие одномодовые ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$, оптимизированные по параметрам MCVD-процесса и вытяжки для применений на длинах волн оптической связи 1,31 и/или 1,55 мкм при γ -облучении низкой интенсивности (мощность дозы $\sim 1\text{-}10 \text{ Гр/с}$), проявляют высокую стойкость и к высокоинтенсивному импульльному воздействию ионизирующего излучения ($\sim 10^6\text{-}10^{11} \text{ Гр/с}$), значительно превосходя ВС с сердцевиной из германосиликатного стекла.

9. Радиационно-индукционное поглощение в ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ в ближнем инфракрасном диапазоне определяется собственными автолокализованными дырками на малых временах после высокоинтенсивного импульсного воздействия ионизирующего излучения ($<1 \text{ мс}$) и промежуточными автолокализованными дырками на больших временах ($>10 \text{ мс}$).

10. Оптимальная температура вытяжки ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ с малым требуемым временем восстановления после высокоинтенсивного импульсного воздействия ионизирующего излучения ($<1 \text{ мс}$) на $\sim 20^\circ\text{-}30^\circ$ выше, чем у ВС с большим требуемым временем восстановления ($>10 \text{ мс}$).

11. Мощность распространяющегося по ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ света и температура ВС в момент высокоинтенсивного импульсного воздействия ионизирующего излучения существенно влияют на соотношение концентраций собственных и промежуточных автолокализованных дырок, что позволяет контролируемо снизить величину радиационно-индукционного поглощения в требуемый момент времени восстановления ВС.

Достоверность полученных результатов и их апробация

Все полученные результаты обладают высокой степенью достоверности и являются обоснованными, имеют качественное и количественное совпадение экспериментальных результатов с теоретическими. В экспериментальных исследованиях использовались надежные и многократно проверенные методы измерений. Все полученные результаты имеют ясную физическую интерпретацию, согласующуюся с существующими представлениями и данными научной литературы.

В составе авторского коллектива работы «Синтез материалов для волоконной оптики плазмохимическим осаждением в СВЧ-разрядах» в 2002 г. соискатель был удостоен Государственной премии Российской Федерации в области науки и техники. Его вклад в работу состоял в разработке радиационно-стойких ВС с использованием плазмохимических процессов POD и PCVD. Рекордно высокая радиационная стойкость ВС, разработанных с помощью POD-

процесса, была подтверждена при экспериментальном сравнении со стойкостью ВС ведущих зарубежных производителей. Сравнения стойкости были проведены независимыми учеными в ТРИНИТИ, Бельгийском центре по ядерным исследованиям (SCK*CEN Belgian Nuclear Research Centre) и в Лаборатории «NRL» в США (Naval Research Laboratory).

Исследования докторанта по классификации и описанию свойств радиационно-индуцированных автолокализованных дырок в ВС получили подтверждение в работах зарубежных ученых и широко используются в их дальнейших исследованиях, став неоспоримым элементом современного состояния дел в области радиационно-оптических эффектов в ВС.

Изложенные в докторской работе научные результаты докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях и семинарах, таких как Конференция по волоконно-оптической связи (Optical Fiber Communication, OFC, Сан-Хосе, США), 25 февр. - 1 марта 1996 г., Европейская конференция по оптической связи (European Conference on Optical Communication, ECOC, Канны, Франция), 24-28 сент. 2006 г., Европейские конференции по ионизирующему излучению и их воздействию на элементы и системы электроники (European Conference on Radiation and its Effects on Components and Systems, RADECS, Франция) 1995, 1997, 1999, 2001, 2007 гг., Конгресс по современной фотонике Американского оптического общества (OSA Advanced Photonics Congress, Цюрих, Швейцария) 2-5 июля 2018 г., международные конференции Общества “SPIE” – Photonics for Space and Radiation Environments II 2001 г., Reliability of Optical Fiber Components, Devices, Systems, and Networks II 2006 г., Micro-structured and Specialty Optical Fibres IV 2015 и 2018 гг., 14-ая Международная конференция по оптике лазеров (14th International Conference "Laser Optics 2010", С.-Петербург) 28 июня – 2 июля 2010 г., 9-ая международная конференция по материалам для термоядерных реакторов (9th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, Колорадо Спрингс, США) 10-15 окт. 1999 г., 6-ой Симпозиум «Современные диэлектрические материалы и устройства на основе SiO₂» (6th Symposium "SiO₂ Advanced Dielectrics and Related Devices", Палермо, Италия) 25-28 июня 2006 г., 21-ый и 24-ый Симпозиумы по технологии термоядерного синтеза (21st and 24th Symposium on Fusion Technology, SOFT, Мадрид, Испания) 11-15 сент. 2000 г. и 11-15 сент. 2006 г., 12-ый международный семинар по радиационно-индуцированным эффектам в керамических диэлектриках в ИТЭР (12th IEA Workshop on Radiation Effects in Ceramic Insulators, Хельсинки, Финляндия) 11 сент. 2002 г., семинары международной экспертной группы по диагностике плазмы в реакторе ИТЭР (Meetings of the ITPA Topical Group on Diagnostics, Meetings on ITER/BPX Relevant Diagnostic Developments), Всероссийская конференция по волоконной оптике в 2007, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019 гг., XI, XIV и XVII Всероссийские конференции «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение» и Школы молодых ученых

«Особочистые стекла для волоконной оптики» (Нижний Новгород) 2015, 2018 и 2022 гг., XII и XX Харитоновские тематические научные чтения по проблемам высоких плотностей энергии и применением лазерных технологий для решения задач по физике высоких плотностей энергии (г. Саров) 2010 и 2018 гг., 7-ая Научно-практическая конференция по надежности и безопасности ядерных объектов (7th Scientific and Practical Conference "Nuclear Facilities: Reliability and Safety", Славутич, Украина) 20-23 сент. 2005 г., Конференция "Ядерное приборостроение 2007: Аппаратурное обеспечение ядерной и радиационной безопасности объектов Росатома", Москва, 18-19 апр. 2007 г., IV Международная конференция по химии и химической технологии, ИОНХ, Ереван, 14-18 сентября 2015 г., международные Научные школы по фоточувствительности волоконных световодов и стекол (White Nights' Summer School on Photosensitivity in Optical Waveguides and Glasses, POWAG'2002, С.-Петербург) 17-21 июня 2002 г. и по современной нанофотонике стекол (Summer-School on Advanced Glass-Based Nano-Photonics, Бат, Великобритания) 12-16 июля 2004 г.

Публикации автора по результатам работы

Работы автора по теме диссертации включают **44 публикации**, индексируемые в базах данных «Web of Science» и/или «Scopus», среди которых

- **34 статьи** в рецензируемых научных журналах [A1-A34],
- 10 докладов и тезисов докладов в трудах международных конференций и статей в нерецензируемых международных сборниках [A35-A44].

Автором получены 4 патента РФ на изобретение [A45-A48].

Личный вклад автора в работу

Все результаты работы получены автором лично, либо под его научным руководством.

Структура и объем диссертации

Работа изложена на 281 странице и состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы, включающего 303 источника. Работа содержит 135 рисунков и 15 таблиц.

Глава 1 РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В НЕЛЕГИРОВАННОМ КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ И ВС НА ЕГО ОСНОВЕ, ТИПЫ РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ ВС, МЕТОДЫ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ВС ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ ВС (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Структура сетки кварцевого стекла и воздействие на нее ионизирующего излучения

Структурным элементом сетки кварцевого стекла SiO_2 являются тетраэдры SiO_4 , атомы кислорода которых являются их вершинами, а атом кремния находится в геометрическом центре тетраэдра (рисунок 1.1). Соседние тетраэдры имеют общий атом кислорода, при этом общий угол $\alpha=\text{SiOSi}$ варьируется от тетраэдра к тетраэдру в пределах $\alpha=120^\circ-180^\circ$ [1]. На рисунке 1.2 приведено распределение вероятности значения угла α в SiO_2 , определенное по методу рентгеновской дифрактометрии в [3]. Однако, как будет показано ниже, величина угла α может и выходить из этого диапазона. Длина связи Si-O лежит в пределах 1.54-1.69 Å (см. изображение фрагмента сетки стекла на рисунке 1.3). Тетраэдры соединяются в кольца, а при наличии в стекле одновалентной примеси, такой как фтор или водород, в сетке кроме колец могут

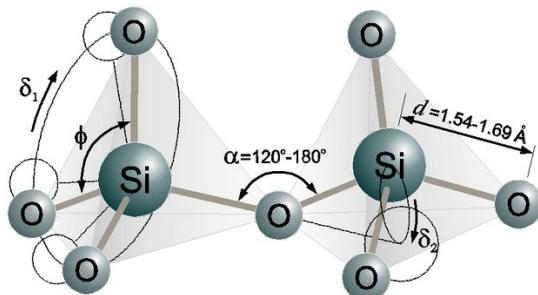


Рисунок 1.1 – Два смежных тетраэдра SiO_4 (взято из [1] и Roushdey Salh. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review // InterChopen Chapter, May 2011. DOI: 10.5772/22607).

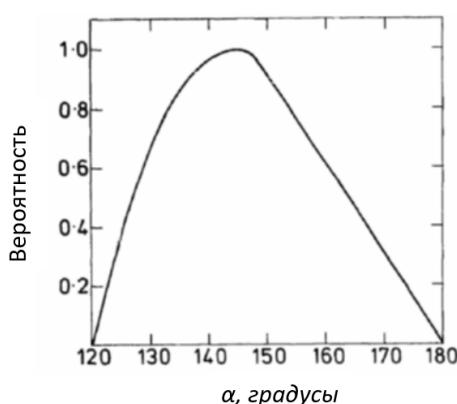


Рисунок 1.2 – Вероятность распределения величины угла α в кварцевом стекле по [3].

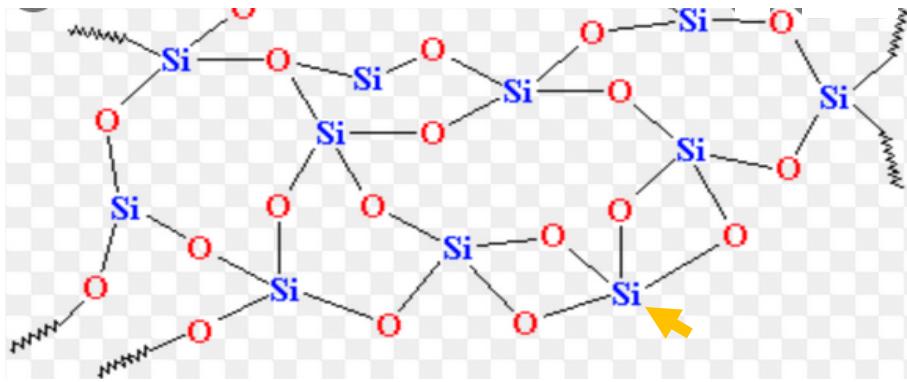


Рисунок 1.3 – Двумерный фрагмент сетки кварцевого стекла. Можно видеть кольца различной звенности. Например, нижний атом Si, на который указывает оранжевая стрелка, участвует сразу в двух кольцах минимальной звенности – двухзвенных [4].

присутствовать и кластеры, замыкаемые одновалентным атомом. Кластеры могут образовываться и из-за разрыва связей под действием ионизирующего излучения. На рисунке 1.3 показан двумерный фрагмент сетки кварцевого стекла с кольцами различной звенности [4]. При этом для последующего материала важно отметить, что 2-х, 3-х и 4-х-звенные кольца всегда являются напряженными [4] (звенность кольца считается по количеству атомов кремния). Это означает, что в случае радиационно-индукционного разрыва связи Si-O в 2-х, 3-х, или 4-х-звенном кольце она с большой долей вероятности не восстановится. Согласно [5], наиболее вероятными в кварцевом стекле являются ненапряженные 6-звенные кольца. Величина угла α в кольцах со звенностью 2, 3, 4, 5 равна $70,5^\circ$, $130,5^\circ$, $160,5^\circ$ и $178,5^\circ$ соответственно.

Волоконные световоды (ВС) отличаются от объемных образцов кварцевого стекла по структуре, тем, что в ВС возникают деформированные микроскопические области. Их основная причина в высокотемпературной обработке ($\sim 2000^\circ\text{C}$) заготовки при вытяжке световода, за которой следует быстрое остывание до комнатной температуры. При этом высокотемпературные колебания атомов сетки стекла не успевают релаксировать в свое прежнее (до нагрева) положение. Приобретенные деформации могут быть устранены за счет отжига стекла с последующим медленным остыванием. Вводится понятие «фиктивной» температуры [6], которая практически равна или несколько меньше наиболее высокой температуре ВС (или объемного образца стекла), при которой они были прогреты, а затем охлаждены. Последующий отжиг приводит к снижению фиктивной температуры [7]. Чем выше фиктивная температура, тем сильнее периодические неоднородности структуры ВС, проявляющиеся в величине рэлеевского рассеяния [8], [9] возникающем на однородностях, меньших длины волн.

Воздействие ионизирующего излучения на ВС из кварцевого стекла целесообразно рассмотреть на примере высокоэнергетичных фотонов (гамма или рентгеновское излучение). Фотоны рассеиваются на электронах сетки кварцевого стекла. Если электрон участвовал в химической связи, то эта связь разрывается, а лишившийся пары электрон возвращается на один из двух атомов. Если связь была напряженной, то атомы сдвигаются, так что потенциально разорванная связь может вновь замкнуться как ненапряженная. Другая альтернатива – атомы вновь уже больше не связываются, но остаются как два «парные» «точечные» дефекты (радиационные центры окраски, РЦО). Если связь была ненапряженная, то атомы сохраняют свои положения и электрон уходит в зону проводимости, чтобы с большой долей вероятности вернуться в валентную зону и занять вакантное место выбитого электрона. Т.е. ненапряженная связь, будучи разорванной излучением, мгновенно восстанавливается. Этот разрыв связи со временем жизни в доли секунды не оказывается на величине радиационно наведенного поглощения света (РНП), т.е. на радиационной стойкости ВС (при непрерывном γ -облучении с мощностью дозы $\sim 1\text{-}10$ Гр/с).

Наиболее вероятными долгоживущими РЦО являются **немостиковый атом кислорода (Non-Bridging Oxygen Hole Center, NBOHC)** [10] и трехкоординированный атом кремния (**E' -центр**) [11]. На внешней электронной оболочке атома кремния имеет место sp^3 -гибридизация, когда один электрон s -орбитали и три электрона (по одному на каждой из трех p -орбиталей) создают четырехвалентное состояние с четырьмя

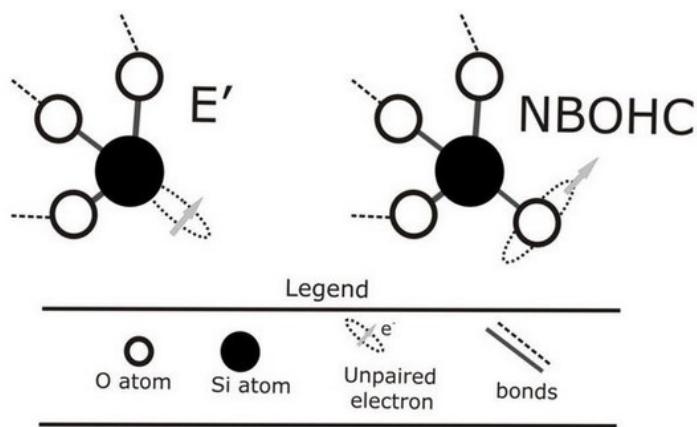


Рисунок 1.4 – Два парных дефекта, образовавшиеся в результате разрыва связи $Si-O$: немостиковый атом кислорода (Non-Bridging Oxygen Hole Center) и трехкоординированный атом кремния (E' -центр).

идентичными орбиталями. Электрон, не участвующий в химической связи на рисунке 1.4 слева, до разрыва связи с кислородом занимал одновременно с sp^3 -орбиталью кремния и место и на p -орбитали кислорода, ставшее вакантным.

Таким образом, количество РЦО с достаточно большим временем жизни (>1 с) определяется прежде всего степенью деформированности сетки стекла. Деформации возникают в процессе вытяжки и поэтому в общем случае РЦО многократно больше в ВС, чем в объемном образце стекла. Однако степень напряженности сетки стекла ВС после вытяжки определяется и тем, при каких режимах проводился синтез преформы (заготовки), как было установлено в данной работе (см. последующие главы).

Парные РЦО, рассмотренные выше, далеко не единственны, возникающие в результате рассеяния ионизирующего излучения на электронах сетки кварцевого стекла, и приводящие к РНП, другими словами, приводящие к утрате прозрачности световода, вплоть до его выхода из строя. Рассмотрим важнейшие из них для радиационной стойкости ВС.

В сетке кварцевого стекла могут иметь место не напряженные, а слабые связи, примером которой является пероксидная связь Si—O—O—Si. При рассеянии излучения на электроне, связывающем два кислорода, эта связь в силу своей слабости с большой вероятностью не восстанавливается, а на ее месте остаются два РЦО немостикового атома кислорода (NBOHC, рисунок 1.4).

1.2 Радиационные центры окраски в кварцевом стекле и волоконных световодах на его основе

1.2.1 Радиационные центры окраски, обусловлены разрывом связей в сетке стекла

Первым рассмотрим сравнительно простой **E'-центр**, атом кремния без одного кислорода, трехкоординированный атом кремния $\equiv\text{Si}\cdot$, где \equiv обозначают три электронные орбитали, осуществляющие химическую связь с тремя атомами кислорода, точка обозначает валентный электрон, не участвующий в связи. E'-центр имеет единственную полосу поглощения вблизи 215 нм (5,7-5,8 эВ), полная ширина по полувысоте FWHM=0,8 эВ, согласно [11], и 0,7 эВ, согласно [11]. При изложении нашего оригинального материала будет использоваться и родственный ему РЦО **E'_β -центр**, представляющим собой E'-центр, модифицированный близлежащим связанным атомом водорода (рисунок 1.5а):



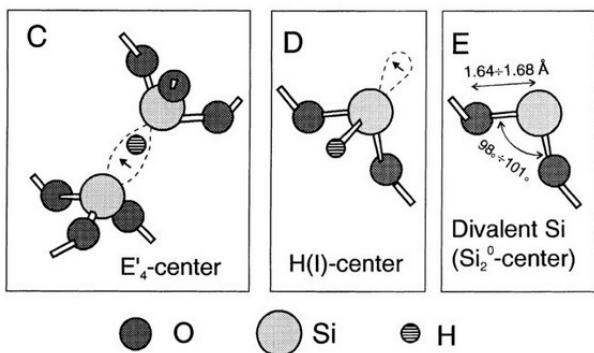


Рисунок 1.5а – H(I)-центр показан на рисунке D, SiODC-II на рисунке E. Там же приведены расчеты угла OSiO и длины связи Si–O [11]. На рисунке С показан центр с захватом протона в кислородной вакансии (E'β-центр фактически образован на двух смежных E'-центрах захватом одного водорода).

Согласно [10], E'β –центр имеет те же параметры, что и обычный E' –центр. Но надо отметить, что E'β –центр плохо исследован в литературе. Не исключено, что при том же положении максимума пика (5,7-5,8 эВ) E'β –центр обладает большей шириной, так что влияние этого РЦО ощущается даже в видимом спектральном диапазоне. Был известен **двуухкоординированный атом кремния (SiODC-II)** («кремниевый кислорододефицитный центр второго типа», КДЦ-2, рисунок 1.5а [11], [12], [13]). Его полоса поглощения лежит на 248 нм (5,05 эВ, согласно [11]), FWHM=0,32 эВ [2]. Поскольку для его образования требуется разрыв двух связей Si–O без их последующего восстановления, то его концентрация будет расти приблизительно как квадрат поглощенной дозы. SiODC-II становится заметен при мегагрейных дозах. Для нас этот РЦО интересен тем, что при реакции с водородом дает **H(I)-центр** [13], представляющий собой E' –центр, который вместо одного кислорода соединен с водородом (рисунок 1.5а). H(1)-центр тоже исследован недостаточно. Максимум поглощения приходится на 4,8-6 эВ, FWHM=0,6 эВ [2].

Среди других РЦО выделяется **NBOHC** [14], имеющий три полосы поглощения (рисунок 1.5б): 1,97, 4,8 и 6,4 эВ [11] (по данным [15], центр последней полосы приходится на 6,8 эВ). FWHM= 0,17, 1,0 и 1,7 эВ соответственно. Важно отметить, что сила осциллятора первой полосы в 25 раз меньше, чем у двух других полос: $1,9 \cdot 10^{-4}$ по сравнению с 0,05 у двух других [2], хотя именно она создает проблемы для волоконно-оптических систем в атомной энергетике в наибольшей степени (в частности, для передачи изображения из ядерного реактора [16]).

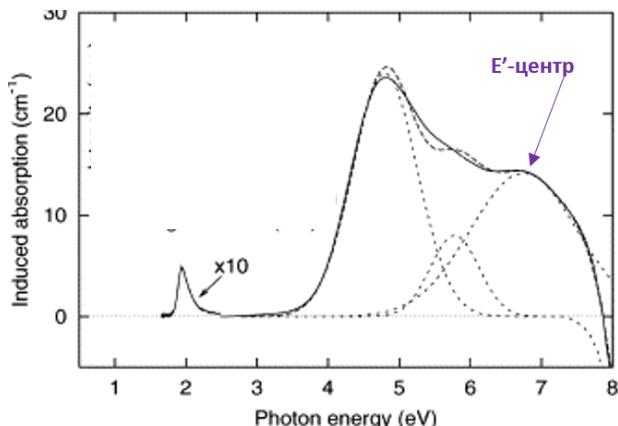


Рисунок 1.5б – Совокупный спектр РНП от трех полос поглощения NBOHC (сплошная линия). Заимствовано из [15]. Полоса на ~2 эВ увеличена в 10 раз для лучшего сравнения; пунктирная полоса на 5,7-5,8 эВ принадлежит E'-центру.

В работе [17] исследованы свойства полосы NBOHC на ~2 эВ и сливающейся с ней полосой другого РЦО – **пероксирадикала** $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\bullet$ (где \equiv и – обозначают химические связи, а \bullet – электрон внешней оболочки кислорода, в связи не участвующий). Были установлены две близкие гауссовые полосы, принадлежащие NBOHC, с центрами на $2,08 \pm 0,01$ и $2,19 \pm 0,01$ эВ ($\text{FWHM}=0,32 \pm 0,01$ и $0,51 \pm 0,01$ эВ соответственно). Высказано предположение, что первая из полос обусловлена радиационно-индукцированным отрывом водорода от OH-группы, а вторая – разрывом напряженных связей в сетке стекла. Следует отметить, что наши исследования показали, что отрыв водорода не может быть основным механизмом образования NBOHC, так как связь OH не является напряженной, т.е., с огромной долей вероятности, она сразу восстанавливается. Отрыв водорода не наблюдался нами даже в световодах с сердцевиной, содержащей большую концентрацию гидроксила – 800 ppm [18] (световод, исследованный в [17], содержал всего 4 ppm гидроксила). Согласно [18], реальными механизмами образования NBOHC под облучением в световодах с большим содержанием гидроксила являются 1) разрыв пероксидной связи $-\text{O}-\text{O}-$ с образованием двух NBOHC и 2) разрыв напряженной связи Si–O, которая после разрыва не восстанавливается. Это исследование описывается в основной части диссертации.

В [17] установлены и параметры двух полос пероксирадикала: центры на 1,975 и 1,93 эВ ($\text{FWHM}=0,165$ и $0,10$ эВ соответственно). Обе эти полосы хорошо аппроксимируются одной общей гауссовой полосой: центр на 1,97 эВ, $\text{FWHM}=0,175$ эВ.

Особенностью пероксирадикала, свойственной всего нескольким РЦО в легированном кварцевом стекле (а не чистом), является тот факт, что его концентрация

растет в процессе изохронного отжига после γ -облучения. При этом в начале, при комнатной температуре, концентрация НВОНС на порядок больше, чем концентрация пероксирадикала. Концентрация последнего растет вплоть до температуры ~ 400 °C, после чего, при дальнейшем повышении температуры, происходит ее распад и обращение в ноль при 600 °C. Концентрация НВОНС ведет себя «нормальным образом» при изохронном отжиге, монотонно уменьшаясь с ростом температуры, но всегда оставаясь выше концентрации пероксирадикала. Концентрация НВОНС спадает до нуля одновременно с концентрацией пероксирадикала при 600 °C.

Вышеописанные наблюдения позволили построить модель образования пероксирадикала [17]. Предшественниками его являются Е'-центр и междуузельная молекула кислорода:



Реакция (1.2) вероятна только при $T \geq 400$ °C. Однако междуузельная молекула кислорода подвергается распаду на 2 атома под облучением. Поэтому при $T \leq 400$ °C реализуется следующий двухступенчатый процесс с образованием НВОНС и последующим присоединением к нему еще одного атома кислорода:



Результат (1.4) – это тоже пероксирадикал. Реакции (1.2)-(1.4) объясняют нестандартное поведение пероксирадикала при изохронном отжиге: молекулы O_2 , двигаясь по сетке диффузионно, должны встретиться с НВОНС, что и происходит во время отжига световода, т.е. количество пероксирадикалов растет при отжиге после облучения. В подтверждение механизмов (1.2)-(1.4) в [19] выявлено влияние технологической примеси кислорода в кварцевых стеклах на эффективность образования пероксирадикала.

Важнейшим примесным РЦО в световодах с ВС из нелегированного кварцевого стекла является **Cl⁰-центр** [20], [21]. Хлор попадает в стекло из тетрахлорида кремния, использующегося как реагент для синтеза SiO_2 , и входит в сетку стекла как связь $Si-Cl$. Под воздействием ионизирующего излучения эта связь разрывается, а нейтральный атом хлора уходит в междуузлие, образуя тем самым РЦО Cl⁰-центр. Широкая полоса этого РЦО имеет, согласно [2], два максимума, лежащие в УФ-области: на 3,26 и 3,65 эВ. Ширина полосы, как и факт того, является ли она гауссовой формы, в литературе не обсуждается,

однако наш опыт показывает, что она сравнительно медленно спадает с увеличением длины волны и при γ -облучении световода определяет собой РНП в ближнем-ИК диапазоне, даже на длинах волн оптической связи 1,31 и 1,55 мкм (при концентрации хлора более 100 вес. ppm).

На рисунке 1.6 показан спектр потерь ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла КУ-1 до и после γ -облучения до дозы 1 МГр. Спектр измерен через день после облучения. Содержание хлора в световоде было мало (80 ppm), поэтому РЦО Cl^0 -центра не проявился. РНП определяется двумя полосами немостикового атома кислорода (NBOHC) и полосой E'-центра. Так как нагрева после облучения не было, пероксирадикал в заметной концентрации не образовался. Его вклад в полосу на ~630 нм не превышал 10%.

Важно отметить, что из рассмотренных выше РЦО только Cl^0 -центр способен повлиять на передачу света и в видимом диапазоне, и на длинах волн оптической связи.

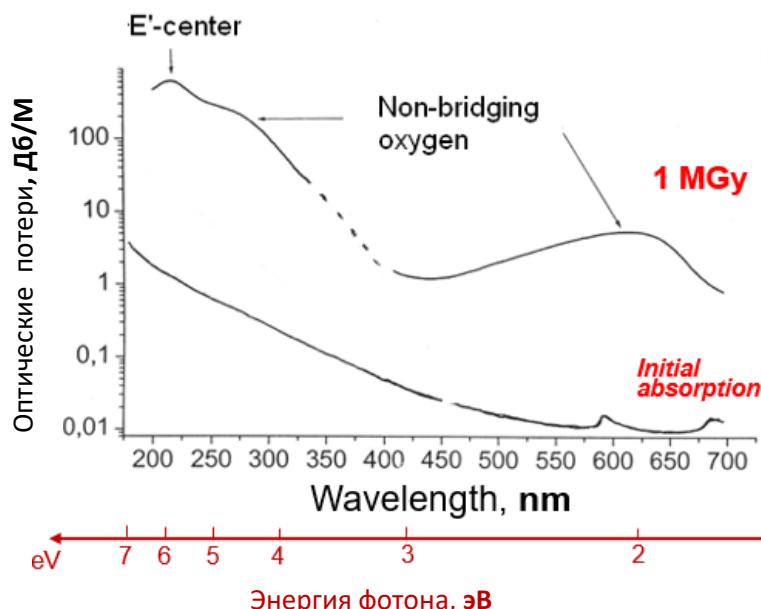


Рисунок 1.6 – Спектры оптических потерь в УФ и видимом спектральном диапазоне в многомодовом ВС из нелегированного кварцевого стекла КУ-1 до и после γ -облучения до дозы 1 МГр. Ось Y дана в дБ/м. Ось X – длина волны в нм. Снизу красная ось X дана в эВ.

1.2.2. Радиационно индуцированные автолокализованные дырки в сетке стекла

Важным для практических применений (проявляющимся во всем спектральном диапазоне от УФ до ближнего ИК, в широком диапазоне мощностей доз и доз до ~1-10 МГр, в широком диапазоне температур, при непрерывном и импульсном облучении ВС) является РЦО **автолокализованных дырок** (**self-trapped holes, STH**) в сетке нелегированного кварцевого стекла.

Во многих применениях ВС вклад STH в общее РНП является наибольшим. Впервые необычные полосы РНП с центрами на 660 и 760 нм в световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла проанаблюдали Нагазава с соавторами [22] и [23]. Необычность этих полос состояла в том, что их амплитуда возрастала в процессе γ -облучения до дозы 1-5 кГр, а затем по мере продолжения облучения монотонно спадала. Изучая ЭПР-спектры, коррелирующие с этими полосами по дозной зависимости и термическому отжигу [24], [25], Гриском построил микроскопическую модель STH. У атомов кислорода сетки кварцевого стекла имеется заполненная двумя электронами p -орбиталь, не участвующая в химических связях. Рассеяние излучения на таком электроне оставляет на его месте дырку, которая подтягивает к себе электронные облака соседних атомов кремния, тем самым сама себя стабилизируя. При этом Гриском идентифицировал два типа STH [25]: в первом типе дырка локализована на немостиковой p -орбитали одного атома кислорода; в STH второго типа дырка делокализована между двумя p -орбиталями двух соседних атомов кислорода одного тетраэдра SiO_4 (рисунок 1.7). Гриском идентифицировал спектральные положения полос STH обоих типов в ВС [26], [27]: STH_1 – 660 nm (1,88 эВ), STH_2 – 760 nm (1,63 эВ). Независимо в те же годы советские ученые во главе с П.В. Черновым [28] наблюдали нестабильную полосу РНП в ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла в длинноволновой области с положением максимума, сильно варьирующемся в разных условиях эксперимента (температура, доза, наличие фото- и термического отжига). Эту полосу авторы объяснили как обусловленную STH, построили ее теоретическую модель, совпавшую с экспериментами по РНП (рисунок 1.8 а), изучили ее термостабильность и эффективность ее фотообесцвечивания. Полоса, получившая закрепившееся за ней название в мировой литературе «low-temperature infrared absorption, LTIRA», оказалась ярко выраженной негауссовой формы (рисунки 1.8 а, б) с затянутым фронтом в сторону высоких энергий и резким спадом в сторону низких энергий. Полоса была стабильна только при температуре жидкого азота; при распаде полосы за счет термического или оптического отжига одновременно с падением ее амплитуды происходило смещение положения максимума полосы в сторону меньших длин волн (больших энергий). Это означает, что полоса LTIRA состоит из континуума состояний автолокализованных дырок, при этом естественно, что термический распад затрагивает в первую очередь дырки с малой энергией автолокализации.

Согласно Грискому [29] и Чернову с соавторами [28], на энергетической шкале STH

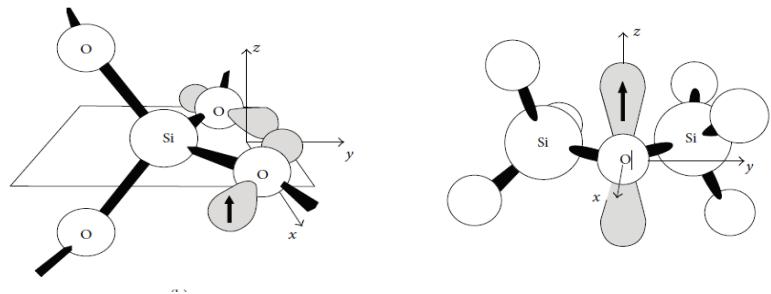


Рисунок 1.7 – Микроскопические модели STH_1 слева и STH_2 справа. На затемненных р-орбиталях кислородов располагается автолокализованная дырка. Неспаренные спины электронов обозначены вертикальными стрелками [25].

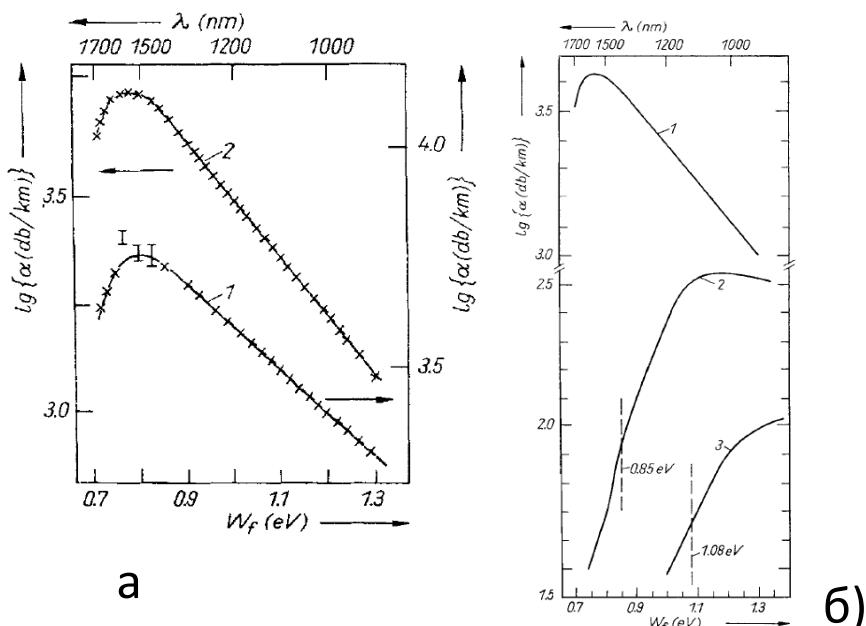


Рисунок 1.8 – (а) Эксперимент (кресты) и расчет РНП [28]; (б) Эволюция формы LTIRA при его фотообесцвечивании лазером с энергией 0,85 и 1,08 эВ при температуре жидкого азота. Видно снижение амплитуды при фотообесцвечивании, происходящее одновременно с уходом максимума в сторону более высоких энергий.

лежат выше края подвижности валентной зоны (рисунок 1.9). Гриском сделал предположение о родстве LTIRA и полос STH_1 (1,88 эВ) и STH_2 (1,63 эВ) [26]: при резком охлаждении облученного ВС от комнатной температуры до азотной температуры полосы STH_1 и STH_2 уменьшались и возникал коротковолновый хвост LTIRA. Действительно, все три полосы принадлежат STH, но физическое объяснение превращения одних полос STH в другие при изменении температуры было дано только в данной работе (см. последующие главы).

В [26] Гриском проанаблюдал немонотонность зависимости интенсивности STH_1 и STH_2 от времени облучения при непрерывном γ -облучении – эффект, который впервые

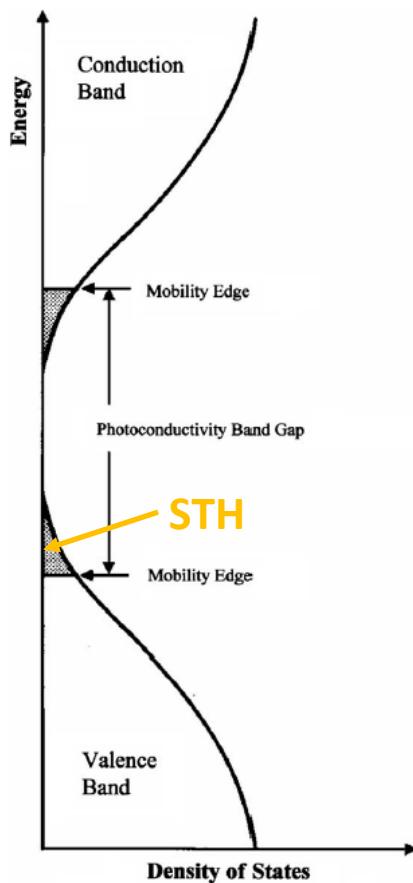


Рисунок 1.9 – Энергия состояний как функция их плотности в кварцевом стекле. Внизу по шкале энергий – валентная зона «valence band». Затем идет запрещенная зона «band gap», за ней зона проводимости «conductivity band». Автолокализованные дырки (STH) расположены в затемненной квазитреугольной области над валентной зоной. STH расположены тем выше над краем мобильности валентной зоны, чем выше энергия автолокализации. Длина волны поглощения STH в длинноволновой полосе LTIRA равна энергии автолокализации, и поглощение соответствующего фотона должно приводить к возврату STH в валентную зону [29].

пронаблюдали Нагазава с соавторами [22], [23]. Следует отметить, что еще раньше, в 1983 г., радиационное упрочнение за счет самого γ -облучения наблюдалось советскими учеными в 1983 г. [30], но объяснения не получило. К сожалению, эта публикация, как и многие другие, была сделана только на русском языке и осталась в мире незамеченной.

Уменьшение РНП после достижения дозы ~ 1 кГр (рисунок 1.10) Гриском назвал эффектом повышения радиационной стойкости ВС путем его предварительного облучения [26]. Действительно, возобновление облучения в тех же условиях через три месяца привело к уменьшению РНП в 25 раз (нижняя кривая на рисунке 1.10).

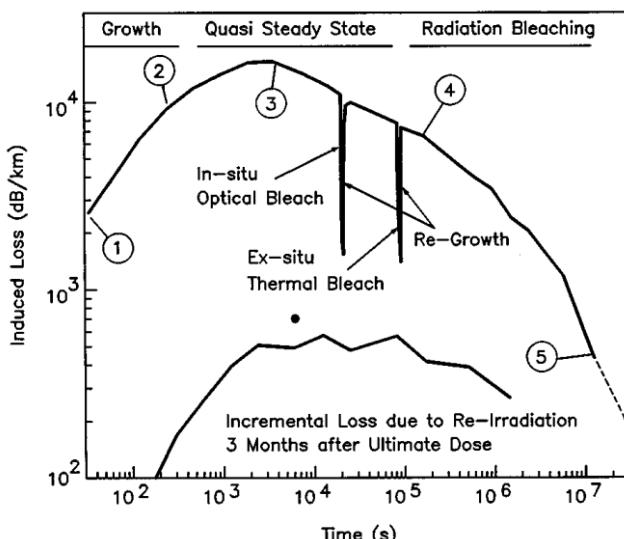


Рисунок 1.10 – Верхняя кривая – дозная зависимость РНП в ВС из нелегированного кварцевого стекла КС-4В в алюминиевом покрытии при $T=27$ °C на $\lambda=760$ нм при непрерывном γ -облучении (мощность дозы 1 Гр/с), Средняя мощность зондирующего светового сигнала – менее микроватта. Нижняя кривая – повторное облучение того же ВС в тех же условия спустя 3 месяца [26]. Ось X – время в секундах, ось Y – РНП в дБ/м.

Оказалось [31], что большое количество примеси гидроксила (≤ 800 - 900 ppm) или хлора (1200 ppm) в стекле полностью предотвращало появление STH на 1,88 и 1,63 эВ. Физические причины этого были определены в данной диссертационной работе.

Проблема у стройной теории STH в кварцевом стекле, развитой Грискомом, неожиданно возникла в 2003 году, когда Сасаджима и Танимуре [32] путем сравнения оптической и ЭПР-спектроскопии при азотной температуре определили параметры полос STH в объемном образце кварцевого стекла: 2,60 эВ – STH_1 и 2,16 эВ – STH_2 . Т.е. положения полос оказались смещены в сторону больших энергий, относительно их положения в световодах. Надо отметить, что в русскоязычной статье Е.М. Дианова с соавторами [33] 1984 г. при азотной температуре наблюдалась широкая полоса на ~ 550 нм, представляющая собой, как следует из результатов нашей работы, перекрывающиеся полосы на 2,60 и 2,16 эВ. Одновременно наблюдалась и длинноволновая полоса, получившая впоследствии название LTIRA [28]. Все эти полосы исчезали при повышении температуры до комнатной, но при этом появлялась полоса на ~ 670 нм (по-видимому, это полоса на 660 нм (1.88 эВ) с небольшой добавкой от полосы 760 нм (1,63 эВ)).

Обнаружение в [32] японскими авторами смещения полос STH к более высоким энергиям вызвало некоторое смятение у Грикома. Он высказал несколько гипотез, из-за чего это могло наблюдаться [29]. Но из-за недостаточного экспериментального материала (все эксперименты были проведены Гриком лишь на двух ВС, изготовленных для него в НЦВО РАН) продвинуться с пониманием на тот момент было невозможно.

Комплексное исследование STH было проведено лишь в данной работе с использованием десятков световодов из нелегированного кварцевого стекла с заданными особенностями сетки, при измерении РНП в широких спектрах при непрерывном и импульсном облучении, при вариации температуры облучения в широких пределах. Это позволило открыть новые полосы STH, установить закономерности возникновения STH и их взаимопревращения, исходя из времени жизни и термостабильности, классифицировать STH, выделить и описать три их вида.

В завершение рассмотрения РЦО в волоконных световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла остановимся еще на одном РЦО, актуальном для длин волн оптической связи 1,31 и 1,55 мкм. Речь идет о **длинноволновом хвосте РНП**, достигающем максимума где-то в диапазоне $\sim 1,7\text{--}2,0$ мкм и монотонно спадающем с уменьшением длины волны. При этом до доз ~ 1 кГр он влияет только на прозрачность ВС на $\lambda=1,55$ мкм, а при мегагрейных дозах и на $\lambda=1.33$ мкм. При дозе 150 МГр и флюенсе быстрых нейтронов ($E>0,1$ МэВ) в $6,2 \cdot 10^{17}$ н/см² (облучение световода на ядерном реакторе) длинноволновый хвост РНП влияет и на $\lambda=1$ мкм [34] (рисунок 1.11).

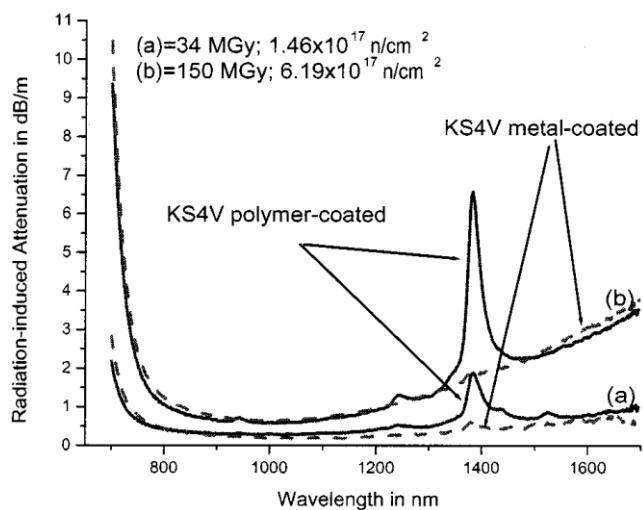


Рисунок 1.11 – Спектры РНП в ВС с сердцевиной из нелегированного стекла КС-4В в акрилатном покрытии (сплошные линии) и алюминиевом покрытии (пунктир) во время реакторного облучения ВС. Дозы и потоки быстрых нейтронов, соответствующие случаям (а) и (б) указаны на рисунке сверху. По оси X – длина волны в нм, по оси Y – РНП в дБ/м. Видно, что во всех четырех случаях главный механизм РНП в ближнем-ИК диапазоне – длинноволновый хвост РНП [34].

Длинноволновый хвост РНП по своим свойствам удивительно похож на LTIRA: та же форма с вытянутым хвостом в сторону коротких длин волн и резким обрывом при увеличении длины волны после экстремума (рисунок 1.8 а) и то же поведение в ходе термического распада

(уменьшение амплитуды одновременно со смещением длины волны максимума в коротковолновую область, рисунок 1.8 б). Для сравнения на рисунке 1.12 показана эволюция длинноволнового хвоста РНП из работы [35].

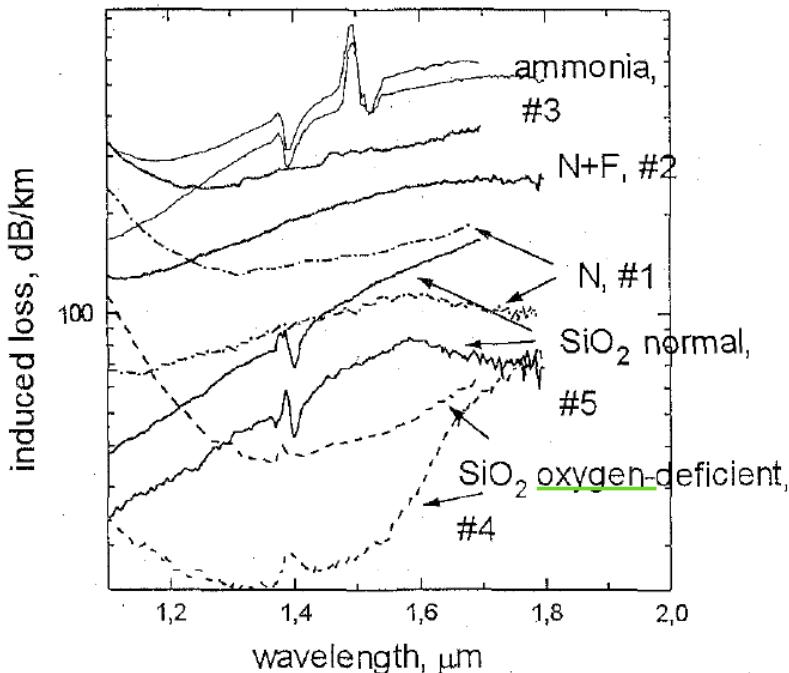


Рисунок 1.12 – Длинноволновый хвост РНП в пяти ВС, изготовленных по плазмохимической технологии SPCVD, измеренный через день (верхние кривые) и через три месяца (нижние кривые) после γ -облучения до 2,15 МГр. ВС 1-3 имели сердцевину, легированную азотом; ВС 4-5 – сердцевину из нелегированного кварцевого стекла. Последние отличались тем, что сердцевина ВС 4 синтезирована в кислорододефицитных условиях, ВС 5 – в нормальных. ВС 1-3 также имели сердцевины, синтезированные в кислорододефицитных условиях при различных составах парогазовой смеси: 1 – $SiCl_4+N_2+O_2$, 2 – $SiCl_4+N_2+O_2+F$, 3 – $SiCl_4+NH_3+O_2$. В процессе трехмесячной релаксации РНП всех ВС уменьшилось, а его максимум сместился в коротковолновую сторону. По оси X – длина волны в мкм, по оси Y – РНП в дБ/км [35].

Отличительной особенностью длинноволнового хвоста РНП от LTIRA является его крайне высокая термостабильность, очевидная, например, на рисунке 1.12 (LTIRA же стабильна только при $T \leq 77$ К [28], [33]). Однако во многих работах длинноволновый хвост РНП отождествляется с LTIRA (вероятно, справедливо), точнее с той его «крошечной» частью из всего континуума состояний, которая отличается высокой стабильностью. По некоторым точкам РНП, снятым при азотной температуре и несколько более высокой, Гриском построил экспоненциальную зависимость концентрации LTIRA вплоть до комнатной температуры [26] (рисунок 1.13а).

Из этой аппроксимации следовало, что ненулевая концентрация этих STH выживает и при комнатной температуре. Регенье с соавторами [37] чисто качественно продлили данные по РНП, измеренные при азотной и при несколько более высокой температуре на $\lambda=1600$ нм, и показали,

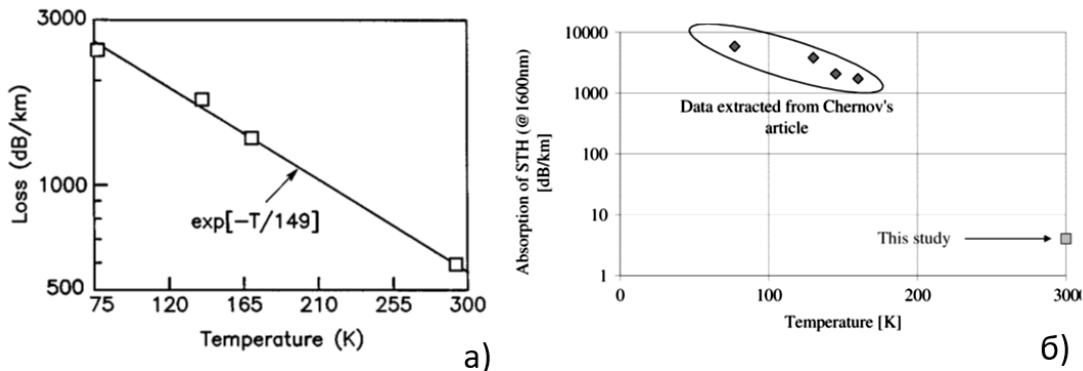


Рисунок 1.13 – Зависимость РНП, обусловленного LTIRA, от температуры γ -облученных ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла. (а) Возрасташее РНП на $\lambda=975$ после облучения ВС до дозы 86 кГр при комнатной температуре и последующего охлаждения до температуры жидкого азота (график из [26]); (б) четыре низкотемпературные точки РНП, взятые из работы [28], и точка непосредственно из работы [37], измеренная при комнатной температуре. $\lambda=1600$ нм. По оси X обоих графиков – температура в Кельвинах, по оси Y – РНП в единицах дБ/км.

что длинноволновый хвост РНП может определяться стабильными STH, составляющими LTIRA (рисунок 1.13 б).

Таким образом, можно назвать РЦО, известные до наших исследований и определяющие РНП на длинах волн оптической связи 1,31 и 1,55 мкм. Это 1) Cl^0 -центр, 2) длинноволновый хвост РНП и 3) возможно хвосты полос STH, находящихся в видимом диапазоне (на 660 и 760 нм). Забегая вперед, мы установили, что существуют ранее неизвестные полосы STH на 0,95 и 1,12 эВ, которые также могут вносить существенный вклад в РНП на 1,31 и 1,55 мкм.

На рисунке 1.14 показан обзорный спектр РНП в световоде с ВС из нелегированного кварцевого стекла, глядя на который можно судить про эти источники РНП. «УФ-хвост» на рисунке 1.14 – это, по-видимому, Cl^0 -центр. Виден также ярко выраженный длинноволновый хвост РНП. Полосы коротковолновых РНП, показанные пунктиром (две самые длинноволновые полосы ~760 и 660 нм), явно утратили свою интенсивность за несколько недель, прошедшие после завершения облучения. При небольшой концентрации хлора (100-150 ppm) Cl^0 -центр, по-видимому, может сосуществовать с STH, как следует из рисунка 1.14.

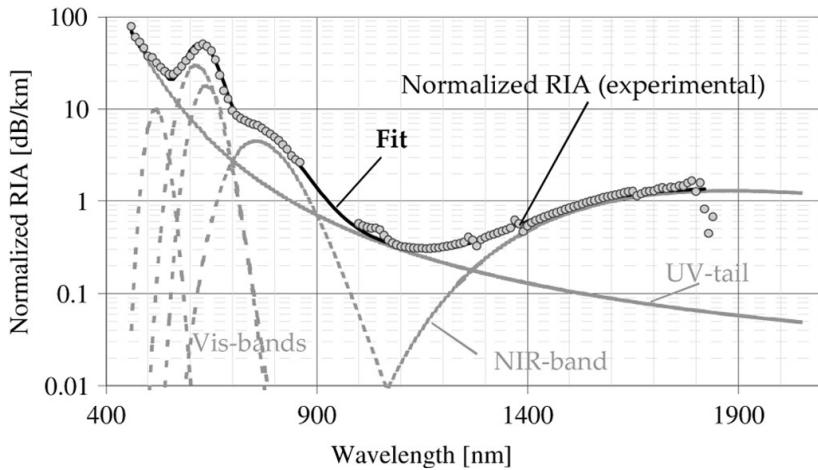


Рисунок 1.14 – Спектр РНП в ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла, измеренный через несколько недель после γ -облучения до дозы 100 Гр в [37] (полые точки), разложение этого спектра на составляющие (пунктирные и бледные линии), ярко черная линия – сумма составляющих, хорошо ложащаяся на экспериментальные точки. По оси X – длина волн в нм, по оси Y – нормализованное РНП в дБ/м.

Наши исследования показали (см. ниже), что вхождение хлора в стекло можно подавить до уровня <70 ppm; при этом источником РНП до доз ~10 кГр на $\lambda=1,31$ мкм оказываются только хвосты полос STH на 760 и 660 нм (1,63 и 1,88 эВ), на 674 и 477 нм (2,16 и 2,60 эВ) и в некоторых случаях хвосты новых полос STH на 0,95 и 1,12 эВ. При этом на $\lambda=1,55$ мкм к этим источникам добавляется длинноволновый хвост РНП, который, видимо, тоже является STH. Таким образом, все РНП на длинах волн оптической связи определяется только STH, и ими можно управлять путем оптимизации технологии (см. последующие главы). Это новый, интересный и практически важный вывод нашей работы.

1.2.3. Общие свойства РЦО в ВС из нелегированного кварцевого стекла

Все РЦО подвержены эффектам фотообесцвечивания и термического распада [38]. Фотообесцвечивание РЦО было открыто советскими учеными Е.М. Диановым с соавторами в 1979 г. [39]. Суть в том, что при поглощении фотона РЦО может превратиться в оптически неактивный дефект, или распасться на несколько оптически неактивных дефектов, или превратиться в регулярный (недефектный) элемент сетки. Фотообесцвечивание может носить обратимый характер: т.е. после отключения светового сигнала РНП медленно поднимается практически до того же уровня, что был до начала фотообесцвечивания. Авторы [39] объяснили этот эффект тем, что из возбужденного состояния РЦО переходит в некое промежуточное состояние, переход из которого в

исходное происходит уже под действием температуры. Известны и эффекты фотостимулированного образования РЦО. Так, в основной части данной работы рассматривается увеличение генерации STH, возникающих на деформированных участках сетки, за счет повышения интенсивности зондирующего света на $\lambda=1,55$ мкм. Суть эффекта в том, что поглощение низкоэнергетического фотона приводит к колебаниям сетки, т.е. к повышению ее деформированности.

Природа термического распада РЦО, в том, что за счет термических колебаний сетки и при наличии выбитых из сетки электронов в зоне проводимости или в мелких ловушках возвращение электрона может приводить к восстановлению химической связи. То же относится и к радиационно индуцированным дыркам над краем мобильности валентной зоны. Восстановление будет более эффективным при повышении температуры [21], Единственным примером противоположного влияния температуры в случае РЦО в сетке нелегированного кварцевого стекла является генерация пероксирадикала из взаимодействия E'-центра с молекулой O₂ по реакции (1.2), так как с ростом температуры растет скорость диффузии O₂ по стеклу, а следовательно, и скорость реакции (1.2) [17].

Из всех РЦО в нелегированном кварцевом стекле значительно более чувствительными к термическому и оптическому отжигу являются STH [24]-[29], [32], [33]. Также STH являются, пожалуй, единственными из известных РЦО, резко увеличивающими свою концентрацию с увеличением мощности дозы, а не дозы [29].

Практически все полосы поглощения РЦО в кварцевом стекле являются неоднородно уширенными (за исключение разве что LTIRA). Распределение интенсивности РНП от энергии падающего фотона описывается распределением Гаусса:

$$\alpha(E) = A \times \exp \{-(E - E_0)^2 / 2\sigma^2\} \quad (1.5)$$

где $\alpha(E)$ – РНП при энергии фотона E , E_0 – центр полосы в эВ, E – энергия фотона, A – амплитуда полосы (значение РНП при E_0), σ – параметр, характеризующий ширину гауссиана.

$$FWHM \approx 2,355 \times \sigma \quad (1.6)$$

где $FWHM$ – полная ширина полосы на половине ее высоты («full width at half maximum»). Для полос РНП гауссовой формы можно вычислить по формуле Смакулы силу осциллятора полосы [17], [40] (вероятность поглощения фотона в данной полосе), а зная силу осциллятора и экспериментальную амплитуду полосы, можно сделать оценку количества РЦО, составляющих данную полосу, в единице объема стекла. Формула Смакулы имеет вид [17]:

$$Nf = (8,7 \times 10^{16}) n \sum_i (\alpha_i W_i) / (n^2 + 2)^2 \quad (1.7)$$

где N – концентрация РЦО (концентрация их спинов, измеренная методом электронного парамагнитного резонанса) в единичном объеме стекла (см^3), f – сила осциллятора полосы поглощения РЦО, n – показатель преломления кварцевого стекла, W_i – полная ширина на полувысоте (FWHM) i -той подполосы, составляющей полную полосу РЦО, α_i – РНП в максимуме полосы, выраженное в обратных сантиметрах ($\alpha[\text{см}^{-1}] = 0,23 \cdot \alpha[\text{dB/cm}]$), Σ_i – сумма по всем подполосам, составляющим основную полосу РНП.

Известны силы осцилляторов для большинства вышеописанных РЦО, которые даны в таблице 1.1. Исходя из сил осцилляторов и FWHM полос в Таблице 1.1, экспериментально измеренных амплитуд и формулы Смакулы (1.7), можно оценить концентрации РЦО при известных дозах γ -облучения. К примеру, считая, что ~90% РНП в полосе при ~2 эВ обусловлено НВОНС (согласно [17]), будем использовать среднее значение FWHM=0,42 эВ, $f=0,00054$ и $n=1,5$. Из (1.7) получаем $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При концентрации молекул SiO_2 в кварцевом стекле $2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ это составляет 4 ppm. 1-10 ppm – типичная концентрация РЦО практически сводящая до неприемлемого уровня прозрачность ВС даже при малой силе осциллятора РЦО.

Отдельно следует рассмотреть STH, поскольку подавление этих РЦО оказалось ключевым в данной работе для обеспечения радиационной стойкости ВС на длинах волн оптической связи 1,31 и 1,55 мкм. Однаковые значения силы осциллятора обоих полос на 2,60 и 2,16 эВ в таблице 1.1 получены не совсем корректно и соответствуют величине f для некоторой линейной комбинации обеих полос [11]. Для полос на 1,88 и 1,63 эВ, как и LITRA, сила осциллятора не была измерена. Открывателями этих полос не обсуждался возможный физический смысл ни одной из пяти известных к началу работы полос STH. Свет на все эти вопросы хоть и весьма приблизительно был пролит в теоретической работе группы ученых под руководством Паккиони [46]. Величины, полученные в численных экспериментах [46] даны в таблице 1.2.

Физический смысл переходов следующий. Первый переход происходит между p -орбиталами атома кислорода с захваченной дыркой (O_1): с мостиковой орбитали электрон переходит на место дырки. Такой переход должен приводить к разрыву одной из связей Si–O данного атома кислорода. Любопытно, что энергия перехода примерно соответствует LTIRA. Во второй и третьей строчке – переход электрона с p -орбитали атома кислорода, расположенного в валентной зоне («valence band», VB), на место дырки. Заметим, что энергии этих переходов близки к экспериментально наблюдавшейся полосе на 2,60 эВ. Наконец, последний переход электрона с кислорода того же тетраэдра на место дырки (3,85 эВ) экспериментально не наблюдался.

Таблица 1.1 – Параметры основных полос РЦО в ВС из нелегированного кварцевого стекла

Название РЦО	Микро-структура	Центр полосы, эВ (FWHM, эВ)	Сила осциллятора	Ссылки
Кислорододефицитный центр (КДЦ-2), двухкоординированный атом кремния	=Si:	5,05 (0,32)	0,15	[10], [11], [41]
NBOHC	$\equiv\text{Si}-\text{O}\bullet$	4.8 (1.07) 6,4 (0,7) 2,19 (0.51) 2,08 (0.32)	0,05 0,05 0,00054 0,00054	[10], [11] [15] [11], [15] [17] [17]
пероксирадикал	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\bullet$	1,97 (0,175) 2.0 4,08	0,00057 0,0004 0,2	[17] [11] [11]
Трехкоординированный кремний (E'-центр)	$\equiv\text{Si}\bullet$	5,7-5,8 (0,7) 5,8 (0,8)	0,1-0,2	[42] [10]
Cl ⁰ -центр	Нейтральный атом хлора в междуузлие сетки	3,26 (1,2) 3,65 (0,86)		[43], [44] [42]
Автолокализованные дырки в волоконных световодах	STH ₁	1,88 (0,47) (0,2–0,5)		[23] [11]
	STH ₂	1,63 (0,60) (0,3–0,7)		[23] [11]
Автолокализованные дырки в объёмных образцах кварцевого стекла	STH ₁	2,60 (1,2)	0,283	[32]. [11]
	STH ₂	2,16 (0.3-0.6)	0,283	[32], [11]
H(I)-центр	>Si [•] -H	4,8-6 (0,6)		[11], [45]

Таблица 1.2 – Длины волн оптических переходов STH_1 и STH_2 и их силы осцилляторов по расчетам [46].

РЦО	переход	Длина волны перехода, эВ	сила осциллятора
STH_1	$[2p_z(O_1)]^1$ (основное состояние)	0	
	$[2p_x(O_1)]^2 \rightarrow [2p_z(O_1)]^1$	0,44	0,0001
	$[O\ 2p\text{VB}] \rightarrow [2p_z(O_1)]^1$	2,44	0,0219
	$[O\ 2p\text{VB}] \rightarrow [2p_z(O_1)]^1$	2,75	0,0135
	$[2p(O_2)]^2 \rightarrow [2p_z(O_1)]^1$	3,85	0,0875
STH_2	$[2p(O_1) - 2p(O_1)]^1$ (основное состояние)	0	
	$[2p(O_1) + 2p(O_1)]^2 \rightarrow [2p(O_1) - 2p(O_1)]^1$	1,90	0,22

Переход, рассчитанный для STH_2 в 1,90 эВ также близок к экспериментальному значению 2,16 эВ [32]. Его суть – переход двух электронов на взаимодействующих через дырку двух p -орбиталях из связывающего в антисвязывающее состояние.

Таким образом, теоретические значения из Таблицы 1.2, скорее всего, отдалено соответствуют дыркам, возникающим в недеформированных фрагментах сетки стекла, отличающихся низкой термостабильностью и малым временем жизни. Забегая вперед, упомянем, что такие STH были классифицированы нами как «собственные радиационно-индуцированные STH». Вероятно, расчетная модель [46] не может описать деформационные STH, обнаруженные Гриском [26], [29] в ВС, и STH, обнаруженные нами и представляющие собой третий, «промежуточный» вид STH (см. основные главы диссертации ниже).

На то, что вычисления [46] были направлены на вид «собственных» STH указывает и тот факт, что в численных экспериментах STH_1 возникали лишь при несколько удлиненных связях Si–O (на 10%-15%), что является свойством ненапряженной сетки стекла, где собственные STH в эксперименте только и возникают (см. ниже). Видимо, для расчета параметров двух других видов STH, необходимо в модельной сетке стекла создать принудительное сжатие.

1.3. Воздействие радиационных полей, содержащих высокоэнергетичные частицы (быстрые протоны, нейтроны, электроны)

Воздействие высокоэнергетичных частиц на ВС, казалось бы, отличается от воздействия ионизирующего излучения (γ - и рентгеновского излучения), которые рассматривались выше. Однако экспериментальные сравнения РНП, полученных в полях ионизирующего излучения, с одной стороны, и полях быстрых частиц, с другой, не выявили существенной разницы. Отдельные работы указывали на небольшие различия при очень больших потоках в случае быстрых нейтронов ($>10^{16}$ н/cm²) [36]. Влияние на РНП происходило в тех работах (см. напр. [36]) из-за эффекта уплотнения сетки стекла ВС и изменения его показателя преломления (на $\sim 10^{-5}$ при потоке быстрых нейтронов в 10^{17} н/cm²) [47]. В то же время, никакого изменения РНП не было зафиксировано при переходе от γ -облучения к облучению быстрыми протонами с энергиями 50 и 105 МэВ в работе [48].

Сдвиг ядер атомов сетки стекла ВС под действием быстрых нейтронов должен сопровождаться столкновением электронных облаков этих атомов и эффектом ионизации. Быстрые протоны и быстрые электроны взаимодействуют, в первую очередь, с электронами сетки стекла, хотя и нельзя исключать их столкновение с ядрами. Рассеяние протонов и электронов на электронах сетки стекла должны приводить к ионизации сетки подобно γ - или рентгеновскому излучению. Это означает, что для прогнозирования РНП в случае действия на ВС высокоэнергетичных частиц необходимо и достаточно вычислить поглощенную энергию от налетающих частиц в единице массы стекла световода, т.е. пересчитать флюенс соответствующих частиц с учетом их энергии в поглощенную внутри ВС энергию (в греи). А малоизученным эффектом уплотнения стекла в потоке быстрых нейтронов [47, 48] мы пренебрежем.

Такие теоретические пересчеты и экспериментальные сопоставления РНП от потоков ионизирующего излучения и быстрых частиц известны из литературы. Наиболее интересный случай – быстрые нейтроны, т.к. он реализуется в ядерных и термоядерных реакторах.

Виттлс [49] провел расчет поглощенной дозы от сталкивающихся нейтронов в сетке SiO₂ для радиационного поля внутри ядерного реактора. Параметры поля следующие: энергия нейтронов более 0,1 МэВ, средняя энергия спектра – 1,98 МэВ, энергия, соответствующая максимуму спектральной зависимости энергии, (наиболее вероятная энергия) – 0,85 МэВ. Согласно [49], расчет совпал с экспериментом с точностью 10-15%.

Согласно [50], использованный в [49] для расчета и эксперимента спектр нейтронов хорошо совпадал со спектром нейтронов деления Pu^{239} и U^{235} . Результат [49] – 1 Гр соответствует $2 \cdot 10^{12}$ н/см².

Специалистами ИТЭР установлено, что 1 Гр создается потоком нейтронов с энергией 14 МэВ в $1 \cdot 10^{11}$ н/см² [51]. Отметим, что эта оценка находится в качественном согласии с предыдущей – более высокая энергия нейтронов в ИТЭР по сравнению с обычным реактором расщепления требует меньшего потока для достижения той же дозы. Однако, оценка флюенса в работе [49] превышает оценку специалистов ИТЭР [51] в 20 раз, тогда как энергия нейтронов в ИТЭР выше средней энергии в ядерном реакторе расщепления только в ~7 раз. Следовательно, имеется количественное расхождение этих двух расчетов примерно в ~3 раза.

Американский расчет для «типичного» спектра ядерного (или термоядерного?) взрыва, проведенный в 1964 г. в [52] и впоследствии рассекреченный, дал следующее соотношение: 1 Гр $\leftrightarrow 4,4 \cdot 10^{11}$ н/см². Малость потока указывает на присутствие в спектре взрыва нейтронов с энергией ~14 МэВ а, т.е. расчет действительно делался для термоядерного взрыва.

Расчет и эксперимент для Большого Адронного коллайдера в CERN, сделанный авторами [53], дал соотношение 1 Гр $\leftrightarrow 1 \cdot 10^9$ н/см². Авторы отмечали, что спектр нейтронов в коллайдере простирается несколько дальше, чем при ядерном взрыве на делении тяжелых ядер (по словам авторов, порог был 20 МэВ). Это может объяснить столь малый поток нейтронов, необходимый для достижения дозы 1 Гр.

В работе [54] сравнивалась форма спектра и величина РНП при действии на стандартные ВС потока нейтронов с энергией 14,5-15 МэВ, выраженного в н/см², и отдельно потока γ -излучения от источника ^{60}Co , выраженного в радах. При совпадении формы спектра и величины РНП делался вывод о соответствии значений потоков нейтронов и гамма-дозы. В результате авторами получено соответствие 1 Гр потоку $6,15 \cdot 10^{10}$ н/см².

Таким образом, «в первом приложении» действие быстрых нейтронов, протонов и электронов на сетку кварцевого стекла, проявляющееся в образовании РЦО и РНП, полностью аналогично действию ионизирующего излучения. Важно только знать коэффициент пересчета потока частиц в греи, а здесь в литературе имеются расхождения, не превышающие, правда, порядка величины. Вышеуказанные значения пересчета даны в таблице 1.3. При этом в данной работе мы пренебрегаем эффектами смешения атомов сетки стекла, ведущему к уплотнению кварцевого стекла, т.е. мы рассматриваем случай малого потока быстрых нейтронов ($< 10^{19}$ н/см²).

Таблица 1.3 – Поток быстрых нейтронов, создающий поглощенную дозу величиной 1 Гр, по различным литературным источникам.

Вариант расчета	Поток быстрых нейтронов (н/см²) соответствующий дозе 1 Гр	Комментарии	Ссылка
A	$2 \cdot 10^{12}$	Расчет для поглощенной дозы в SiO ₂ внутри ядерного реактора. Параметры поля: энергия нейтронов более 0,1 МэВ, средняя энергия спектра – 1,98 МэВ, энергия, соответствующая максимуму спектральной зависимости энергии, – 0,85 МэВ. Спектр хорошо совпадает со спектром нейтронов деления Pu ²³⁹ и U ²³⁵ .	[49]
Б	$1 \cdot 10^{11}$	Расчет (или эксперимент) для нейтронов с энергией 14 МэВ в Международном термоядерном экспериментальном реакторе «ИТЭР»	[51]
В	$4,4 \cdot 10^{10}$	Американский расчет для «типового» спектра ядерного (или термоядерного?) взрыва.	[52]
Г	$1 \cdot 10^9$	Расчет и эксперимент для радиационного поля Большого адронного коллайдера в ЦЕРНе. Спектр нейтронов простирается до 20 МэВ.	[53]
Д	$6,15 \cdot 10^{10}$	Сравнивалась форма спектра и величина РНП при действии на стандартные световоды потока нейтронов с энергией 14,5-15 МэВ и отдельно потока γ -излучения от источника ⁶⁰ Co.	[54]

1.4. Методы получения ВС

Процесс получения ВС является двухступенчатой: сначала изготавливается преформа (заготовка), представляющая собой стеклянный цилиндрический стержень. Из преформы «вытягивается» сам ВС. На обоих этапах могут возникать «предшественники» РЦО – нерегулярные, деформированные и напряженные связи в сетке стекла, которые превратятся в РЦО под действием ионизирующего излучения. Например, на стадии синтеза преформы в стекло может войти примесь хлора, которая превратится в РЦО Cl⁰-центра под действием излучения. На стадии вытяжки из-за «вмороженных» в сетку напряженных связей могут образоваться парные дефекты E'-центр и NBOHC. Это лишь самые простые примеры влияния процессов изготовления преформы и вытяжки ВС на его будущую радиационную стойкость. Оптимизации процессов изготовления радиационно-стойких ВС во-многом и посвящена данная диссертация.

1.4.1. Методы получения преформ ВС

Ниже мы рассмотрим более подробно методы, использованные в работе, – это MCVD (modified chemical vapor deposition, синтез стекла из парогазовой смеси реагентов на внутренней стенке опорной трубы из кварцевого стекла) и POD (plasma outside deposition, нанесение фторсиликатного стекла на стержень из кварцевого стекла в плазме СВЧ-разряда атмосферного давления). Несколько других распространенных методов, в данной работе не использовавшихся, будут рассмотрены менее подробно.

1.4.1.1. Синтез стекла из парогазовой смеси реагентов на внутренней стенке опорной трубы из кварцевого стекла (MCVD-процесс)

MCVD-процесс состоит в последовательном осаждении слоев кварцевого стекла на внутреннюю стенку опорной трубы [55]. В случае световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла сначала осаждаются фторсиликатные слои светоотражающей оболочки, затем на них осаждается 1 или несколько слоев сердцевины из нелегированного кварцевого стекла. После завершения осаждения трубка нагревается до температуры >2000 °C и под действием силы поверхностного натяжения расплавленного стекла схлопывается.

Схема MCVD-установки приведена на рисунке 1.15 [56]. Кислород, проходя через барботеры, захватывает молекулы реагентов (SiCl₄, SiF₄ и др.) и доставляют их внутрь опорной трубы, где создается парогазовая смесь реагентов. Трубка непрерывно нагревается водородно-кислородной горелкой до температуры, необходимой для

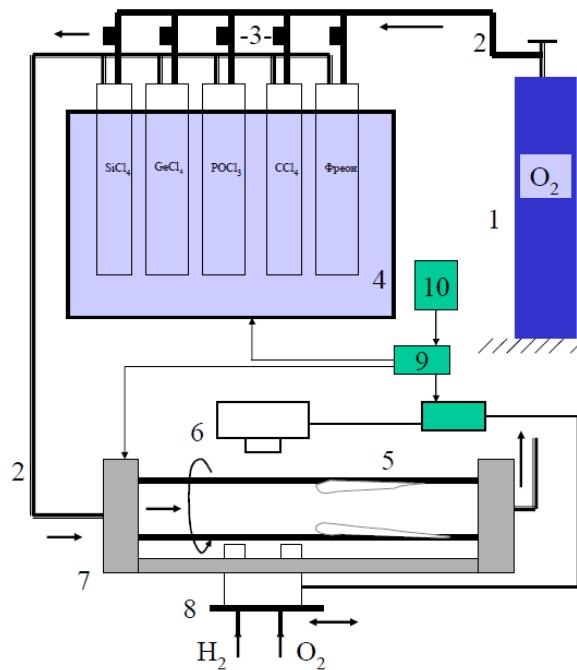


Рисунок 1.15 – Схема MCVD-установки [56]: 1. баллон с кислородом; 2. газопроводы; 3. регуляторы расхода газов, 4. термостат с барботёрами, содержащими хлориды, 5. опорная кварцевая трубка (со слоем осаждённого порошка стекла), ИК пиromетр, 7. горизонтальный станок для получения заготовок, 8. шестиканальная кислородно-водородная горелка, 9. плата АЦП; 10. компьютер.

образования молекул стекла в парогазовой смеси:



При этом газ хлора вылетает из трубы, но может частично и входить в стекло в виде связей Si-Cl.

На рисунке 1.15 видно образовавшуюся за горелкой «сажу» из частиц SiO_2 , которые будут проплавлены и превращены в прозрачный слой стекла, когда горелка, совершающая возвратно-поступательное движение вдоль трубы, окажется под этим местом трубы.

Немаловажно, что в процессе осаждения слоев стекла и схлопывания трубы вращается (с частотой меньше 1 Гц). Это приводит к равномерности осажденного стекла по внутренней поверхности трубы и предотвращает трубку от «провисания».

После схлопывания в консолидированном стержне имеется сердцевина с показателем преломления больше, чем в осажденной фторсиликатной оболочке, из-за чего свет и удерживается в сердцевине. За осажденной фторсиликатной трубкой следует внешняя оболочка, образованная стеклом самой опорной трубы. Типичные профили показателя преломления MCVD-преформ с сердцевиной из нелегированного кварцевого

стекла, фторсиликатной оболочкой и внешней оболочкой из нелегированного кварцевого стекла иллюстрируются на рисунке 1.16 [57].

Фтор не входит в кварцевое стекло в больших количествах в MCVD-процессе. По видимому, наибольшее снижение показателя преломления, которое можно достичь в стандартном MCVD-процессе (рисунок 1.15) за счет фтора – это $\sim 0,005$. Наличие в структуре световода внешней оболочки из нелегированного кварцевого стекла опорной трубки зачастую приводит к вытеканию света через фторсиликатную оболочку. Предотвратить эти паразитные потери света можно либо значительно увеличив толщину фтосиликатной оболочки (примерно, как у преформы P5 на рисунке 1.16), либо увеличив концентрацию фтора. Первое решение приводит к значительному увеличению продолжительности процесса осаждения оболочки, что крайне невыгодно. Второе решение было предложено Киршоффом с соавторами [58]. Суть его – двухступенчатое легирование кварцевого стекла фтором (рисунок 1.17). Получение легированного фтором слоя осуществляется за два прохода горелки. Сначала осаждается непроплавленная сажа SiO_2 ; для этого в опорную трубку подается парогазовая смесь SiCl_4 и O_2 в направлении, противоположном движению горелки. За горелкой движется охладитель, что кардинально повышает эффективность осаждения сажи. На второй стадии осаждения парогазовая смесь, содержащая только SiF_4 , и горелка двигаются сонаправленно. В результате сажа SiO_2 одновременно пропитывается фтором и проплавляется. При таком двухступенчатом процессе удается за счет легирования фтором снизить показатель преломления кварцевого стекла на 0,0095 и более [59] (рисунок 1.17б).

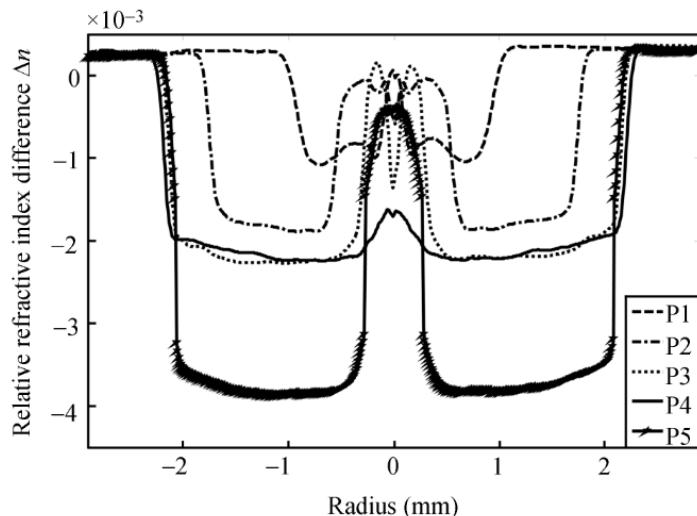


Рисунок 1.16 – Профили показателя преломления в пяти различных MCVD-преформах с разным количеством фтора в нанесенной оболочке и разным ее размером. По оси X – радиальная координата в преформе, по оси Y – разница показателей преломления [57].

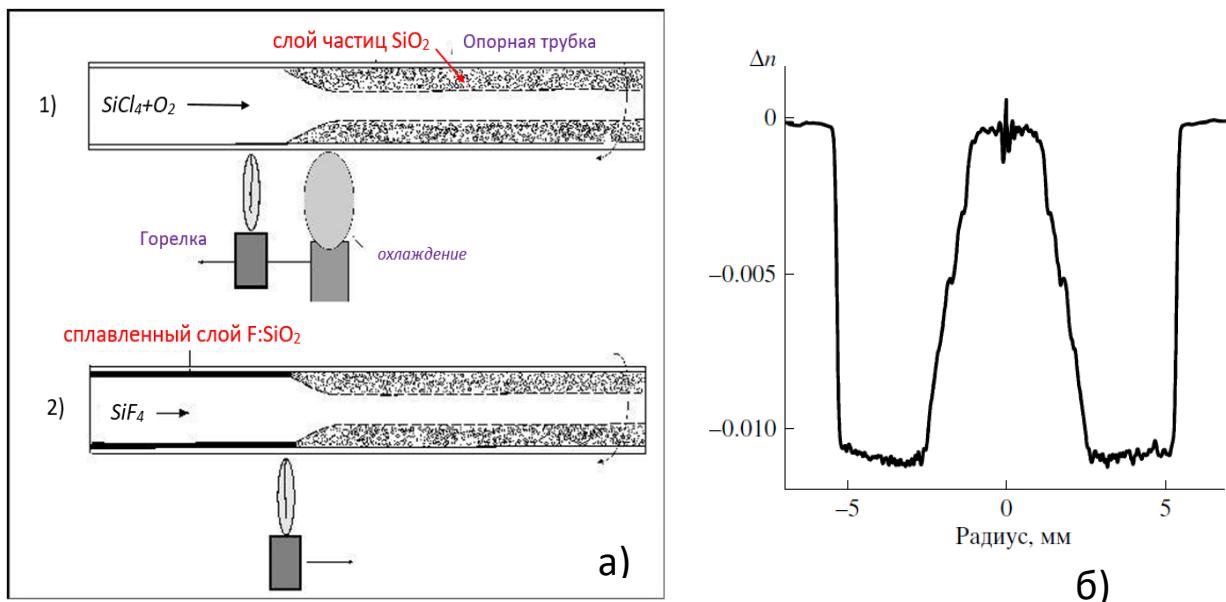


Рисунок 1.17 – (а) Двухступенчатый MCVD-процесс легирования кварцевого стекла фтором [59], [60]. (б) Профиль показателя преломления в преформе с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла, полученный по данной модификации MCVD-процесса [59].

MCVD-процесс является наиболее развитой и наиболее распространенной технологией получения преформ ВС для оптической связи в России и не только радиационно-стойких с нелегированной сердцевиной, но и с германосиликатной сердцевиной (одномодовых и многомодовых) а также с сердцевиной, легированной редкоземельными элементами (Er, Yb), для волоконных лазеров и усилителей.

1.4.1.2. Нанесение фторсиликатного стекла на стержень из кварцевого стекла в плазме СВЧ-разряда атмосферного давления (POD-процесс)

POD-процесс (plasma outside deposition) нацелен на получение преформ волоконных световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла с большим диаметром сердцевины (обычно, более 100 мкм) и тонкой фторсиликатной оболочкой, которая, как и в MCVD, наносится послойно. Ее толщина определяется рабочим спектральным диапазоном будущего световода: чем более длинноволновый диапазон, тем толще должна быть оболочка, чтобы не допустить вытекание света через нее из сердцевины. Для стержня диаметром 18-20 мм (сердцевины будущего ВС) толщина нанесенной оболочки должна составлять ~1-2 мм.

На рисунке 1.18 дана схема POD-установки, взятая из работы [61] Бирюкова и др.

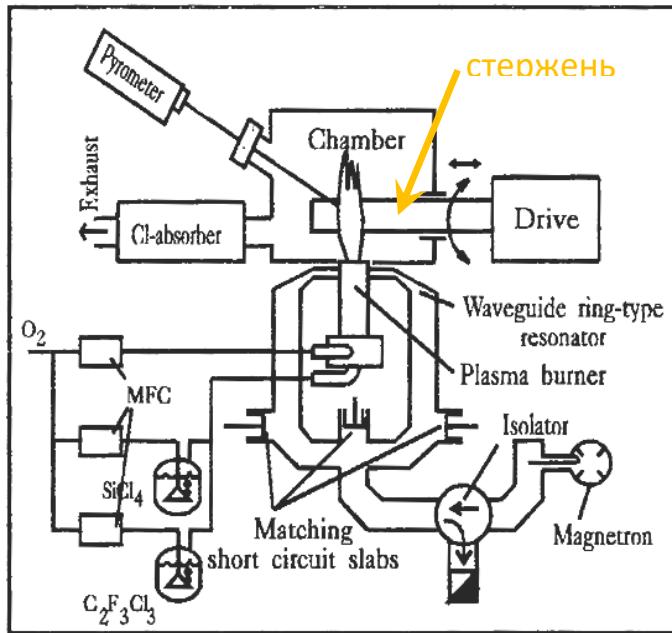


Рисунок 1.18 – Схема POD-установки для синтеза преформ BC [61].

Стержень из кварцевого стекла совершает возвратно-поступательное движение относительно плазменной горелки (“plasma burner”), одновременно вращаясь. В плазменную горелку из барботеров подаются с помощью несущего газа О₂ исходные реагенты для синтеза фторсиликатного слоя: сам О₂, SiCl₄ и фреона. Перед входом в барботер кислород проходит через регуляторы молярного расхода газа (“MFC”, так регулируется химический состав плазменной горелки). Плазма в смеси реагентов создается подачей СВЧ-мощности на частоте 2,45 ГГц по металлическому кольцевому волноводу от магнетрона (рисунок 1.18). Мощность магнетрона в POD-процессе варьируется в пределах 2-5 МВт. Температура процесса измеряется пиromетром и составляет 1600-1900 °С. По POD-процессу для формирования фторсиликатной оболочки преформы световода наносится несколько сотен слоев, легированных фтором. Содержание фтора в нанесенном кварцевом стекле составляет до 5 вес.%, а при применении неплазменных технологий введения фтора в оболочку – максимум 1,5-2 вес.%. Считая, что 2 вес.% фтора создают разницу показателей преломления сердцевины и оболочки $\Delta n \sim 0,007$, то 5 вес.% в POD-процессе – $\Delta n \sim 0,0175$.

1.4.1.3. Синтез стекла из парогазовой смеси реагентов на внутренней стенке опорной трубы из кварцевого стекла в плазме СВЧ-разряда (SPCVD-процесс)

SPCVD-процесс (surface plasma chemical deposition) и его предшественник PCVD принципиально отличается от MCVD тем, что химической реакции в парогазовой смеси, ведущие к образованию частиц SiO_2 , протекают не за счет нагрева кислородно-водородной горелкой, а за счет СВЧ-мощности. Подводимое к парогазовой смеси СВЧ-излучение ионизует молекулы смеси, а вырванные электроны разгоняются до энергии ~ 10000 К, так что оказываются способными легко инициировать любую химическую реакцию в парогазовой смеси, не возможную в MCVD. Здесь принципиальным моментом оказывается то, что смесь находится под давлением от 0,5 [62] до 1 [63] Торр, т.е. электроны двигаются практически в разряженном пространстве, что и позволяет им набрать огромную кинетическую энергию (напомним, что описанный выше POD-процесс протекает при нормальном давлении). Важно, что при огромной температуре электронов плазмы температура опорной трубы всего 1000 -1200 °С [62]. Для такого подогрева трубы и ее последующего схлопывания при $T > 2000$ °С трубка находится внутри печи (рисунок 1.19) [64] (иногда схлопывание проводится отдельной газовой горелкой [64]).

В PCVD-процессе СВЧ-излучатель двигается вдоль опорной трубы, подобно горелке в MCVD. В SPCVD-процессе излучатель неподвижен. При этом, периодически варьируется СВЧ-мощность, удлиняя или укорачивая т.н. плазменную колонну внутри трубы, которая поддерживается за счет поверхностных волн на внутренней стенке трубы (типичная частота сканирования колонны – ~ 20 Гц) [62]. Поток реагентов двигается навстречу плазменной колонне, и химические реакции, вызванные ударами электронов, начинаются в самом фронте колонны.

Осаждаемые слои стекла многократно тоньше слоев в MCVD. Часто осаждаются не законченные молекулы или частицы SiO_2 , а радикалы, типа SiO , из которых стекло «собирается» уже после осаждения «полуфабрикатов» (за счет хемосорбции на стенке трубы). По сути, PCVD (SPCVD) – это нанотехнология.

С помощью SPCVD в лаборатории К.М. Голанта было реализовано эффективное легирование кварцевого стекла азотом [65] при использовании молекул N_2 (известных своей рекордной прочностью) как его источника. Были созданы волоконные световоды с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного азотом, и оболочкой из нелегированного кварцевого стекла. Световоды состоят из трех самых распространенных

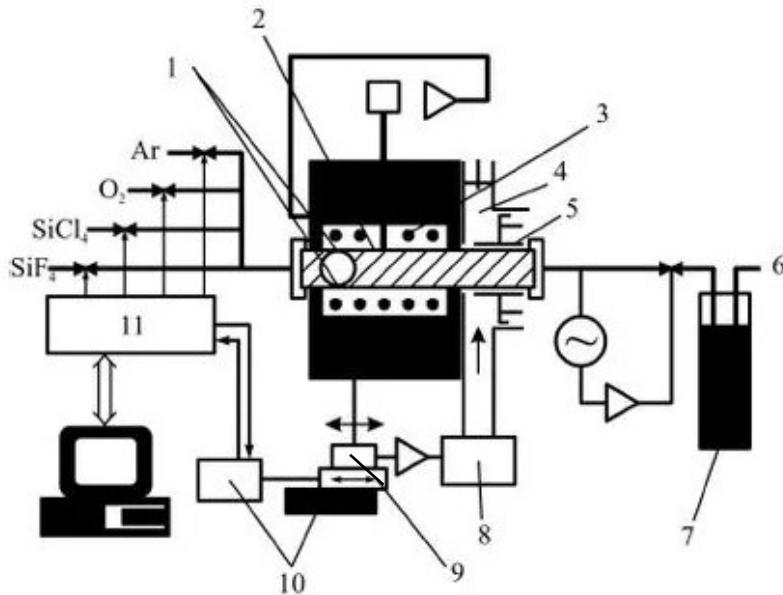


Рисунок 1.19 – Установка SPCVD [64]: 1 – зона осаждения, 2 – опорная трубка, 3 – печь, 4 – возбудитель разряда, 5 – плазменная колонна, 6 – магистраль к насосу, 7 – азотная ловушка, 8 – магнетрон, 9 – фотодатчик, 10 – подвижска, 11 – интерфейс.

элементов на Земле – Si, O и N (т.е. из «воздуха песка»). Окажется ли востребована такая дешевизна исходных веществ на мировом рынке оптической связи? – покажет будущее.

Необходимо отметить, что плазмохимические технологии осаждения кварцевого стекла в СВЧ-разряде атмосферного (POD) и пониженного давления (PCVD и SPCVD) были развиты в России в лабораториях К.М. Голанта [64] и Л.М. Блинова [66], [67].

1.4.1.4. Осаждение стекла из парогазовой фазы на опорный стержень (OVD-процесс)

Схема OVD-процесса (“outside vapor deposition”) дана на рисунке 1.20 [68]. Это неплазменная технология. В отличие от MCVD, синтез и осаждение стекла проводятся не внутри опорной трубы, а на затравочный стержень, предположительно, из Al₂O₃, который потом извлекается. Другое принципиальное отличие от MCVD в том, что стеклообразующие реагенты, и газы для нагрева (водород или метан и кислород) подаются из одной и той же горелки (рисунок 1.20). Стержень (“bait rod”) с осажденной порошкообразной массой (“soot”, «сажей») вращаются вокруг своей оси, а горелка совершает возвратно-поступательное движение.

После завершения осаждения следуют этапы осушки сажи в печи с подачей инертного газа и/или хлора, и, наконец, извлечение затравочного стержня и остекловывание сажи в печи [68], [69].

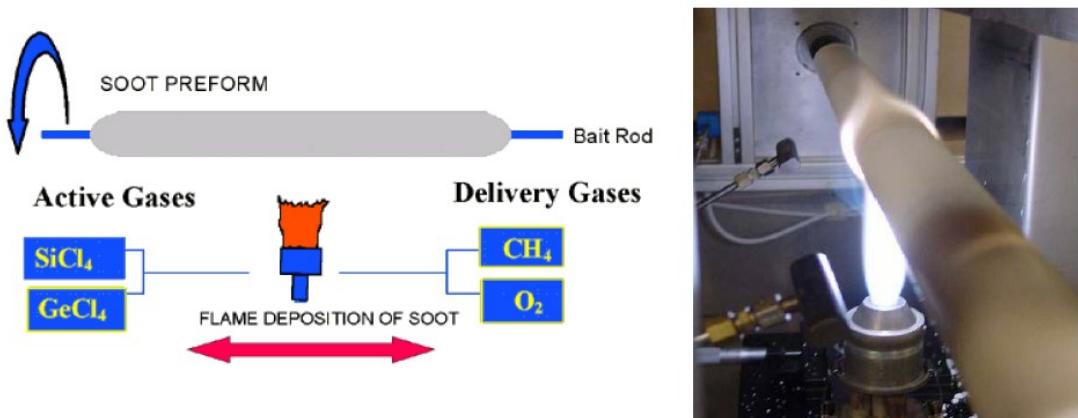


Рисунок 1.20 – OVD-процесс [68] в американской фирме «Корнинг», где он и был изобретен.

Слева – схема технологической установки, справа – фотография процесса.

1.4.1.5. Осевое осаждение стекла из парогазовой фазы на опорный стержень (VAD-процесс)

В VAD-процессе (“vapor axial deposition”), как и при OVD-процессе, из горелки одновременно подаются и газы H₂, CH₄, O₂, производящие выделение тепла для образования стеклообразующих частиц, и сами реагенты (SiCl₄, SiF₄ и т.п.). Процесс осаждения начинается на небольшой многослойной затравке [70]. Состав пламени горелки неоднороден, с тем, чтобы осажденная сажа сразу воспроизводила поперечную структуру преформы (и будущего ВС) – и оболочку и сердцевину (рисунок 1.21).

Однако возможен вариант, при котором на изготовление сердцевины и оболочки использованы отдельные горелки [71]. В этом случае первой начинает формироваться порошкообразная сердцевина, которая постепенно смешается вверх и на некотором расстоянии подключается вторая горелка, осаждающая сажу оболочки. В том же процессе вертикального движения («роста») сажа проходит стадии осушки и спекания стекла, аналогично OVD-процессу.

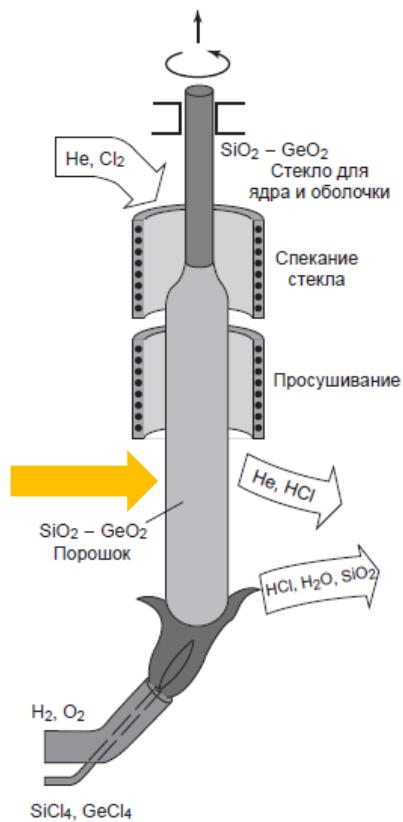


Рисунок 1.21 – Схема VAD-процесса с одной горелкой внизу [70]. По мере осаждения стеклообразующей сажи преформа сдвигается вверх («растет»). Возможно использование дополнительной горелки для осаждения оболочки (показана оранжевой стрелкой). По мере продвижения вверх преформа проходит этапы осушки и спекания стекла, аналогично OVD-процессу. Кроме поступательного движения вверх преформа вращается вокруг своей оси.

1.4.2. Вытяжка ВС из преформы

За изготовлением преформы ВС следует заключительный этап его изготовления – вытяжка, физические основы которой в России созданы под руководством М.М. Бубнова в НЦВО РАН [72]. При лабораторном изготовлении ВС вытяжная установка выполнена в виде 10-15-метровой башни (рисунок 1.22), при этом при промышленном производстве высота башни в ~2-3 раза больше, что делает возможным большую скорость и производительность вытяжки (~300 м/мин, а на лабораторных установках, которые и использовалась в данной работе, скорость вытяжки 10-50 м/мин., что достаточно для решения исследовательских задач).

На верху башни находится графитовая печь (возможно вместо нее использование кислород-водородной горелки) и механизм плавной подачи (погружения) преформы в печь.

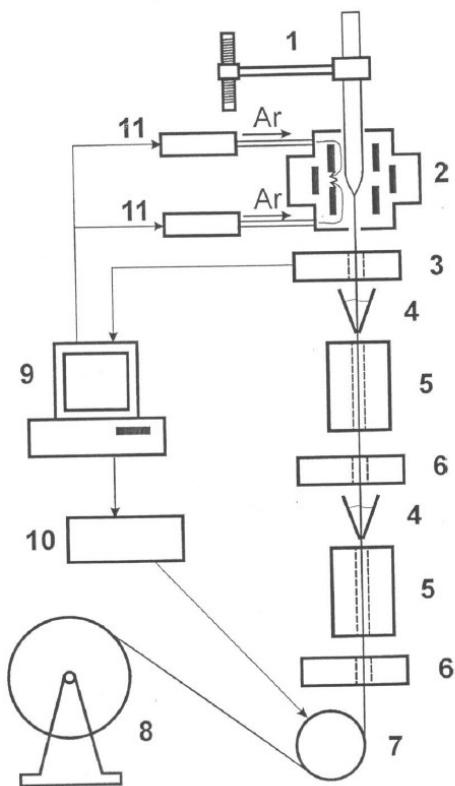


Рисунок 1.22 – Схема установки для вытяжки ВС [72]: 1 – механизм подачи преформы в печь, 2 – высокотемпературная печь, 3 – датчик диаметра, 4 – фильтра для нанесения полимерного покрытия, 5 – УФ (или нагревательная) печь для отверждения полимера, 6 – измеритель диаметра покрытия, 7 – тянувший ролик, 8 – приемное устройство (катушка большого диаметра), 9 – компьютер, 10 – контроллер, 11 – регулятор расхода газа.

Продувом газа аргон обеспечивается инертная атмосфера внутри печи для исключения пыли и молекул воды.

Нижний конец преформы опускается примерно до середины печи, где достигается наивысшая температура процесса $\sim 1800\text{--}2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, в этом месте преформа сильно расплывается и приобретает форму луковицы. Из луковицы начинается процесс вытяжки, т.е. постепенного утоньшения преформы по мере ее движения вниз башни вплоть до достижения требуемого диаметра световода. Стандартный диаметр составляет 125 мкм, но для специальных применений может достигать и ~ 700 мкм. При этом максимальное значение диаметра ВС ограничивается только удобством манипулирования при его большом диаметре.

Вскоре после выхода из печи измеряется диаметр ВС. При его отклонении изменяется скорость вытяжки (скорость вращения тяущего ролика). Эта «обратная связь» замкнута через

компьютер.

На ВС требуемого диаметра наносится полимерное покрытие (акрилат, либо силиконовая резина). На рисунке 1.22 изображено двухстадийное нанесение покрытия, используемое для нанесения силиконовой резины. В этом случае первая печь для отверждения покрытия чисто нагревательная, а вторая – УФ. Однако, на практике в большинстве случаев используется акрилат, который наносится за одно прохождение фильтры и отверждается одной УФ-печью.

Вместо первой фильтры может устанавливаться контейнер с измельченным графитом, печь после нее удаляется, а вторая фильтра наполняется акрилатом, за которой следует УФ-печь. В результате можно вытянуть ВС в углеродном (водонепроницаемом) покрытии, сверху которого проложен слой акрилата. Из-за водонепроницаемости такие световоды отличаются повышенной механической прочностью [73]. В частности, они позволяют прокладку внутри дома и обеспечивают долговременное сохранение прочности при малом угле изгиба ($\sim 90^\circ$).

При нанесении металлического покрытия (напр., алюминиевого или медного) вместо фильтр с полимером устанавливается ванна с расплавом соответствующего металла, через которую проходит уже несколько остывший световод. В результате слой металла «намораживается» на поверхности ВС [74].

Вытяжка является «закалочным» процессом для ВС: нагрев до ~ 2000 °С с быстрым охлаждением до ~ 25 °С. В результате возрастает фиктивная температура T_f стекла ВС [8], т.е. степень деформированности сетки стекла [75], что приводит к повышению РНП при облучении ВС.

При нанесении металлического покрытия методом намораживания в процессе вытяжки происходит небольшой отжиг стекла, снижение T_f и деформированности сетки стекла [6]. Так, в [76] Богатырев с соавторами наблюдали подавление НВОНС, возникающего сразу после вытяжки световода из стекла КС-4В в акрилатным покрытием, при его вытяжке из той же преформы в алюминиевом покрытии. Отжиг при нанесении «горячего» алюминиевого покрытия снизил деформации сетки, вплоть до того, что парные РЦО НВОНС и Е'-центра, возникшие, по-видимому, еще до нанесения алюминия, воссоединились. Интересно, что при этом РНП у ВС в двух разных покрытиях оказалось одинаково. Этот эффект будет изучаться в следующей главе.

1.5. Другие типы радиационно-стойких ВС

Близкими по радиационной стойкости к ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой являются («нелегированные ВС») еще два типа ВС: 1) с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного азотом, и оболочкой из нелегированного кварцевого стекла («азотные ВС») и 2) ВС с сердцевиной и оболочкой из фторсиликатного стекла, в которых концентрация фтора в оболочке больше («ВС, легированные фтором»). Кратко рассмотрим их.

1.5.1. Азотные ВС

Преформы азотных ВС были созданы по технологии SPCVD в пионерских работах лаборатории, руководимой К.М. Голантом [65], [77]. Высокая радиационная стойкость стала одним из первых обнаруженных замечательных свойств новых световодов [78]. На рисунке 1.23 даны спектры РНП в трех различных ВС, прошедших γ -облучение одновременно до дозы 10 кГр (мощность дозы 8,3 Гр/с). Спектры РНП измерены спустя 1-2 часа после завершения облучения. У азотного ВС и ВС с нелегированной сердцевиной РНП совпадает в диапазоне 700-1100 нм, а с дальнейшим увеличением длины волны РНП азотного ВС лежит несколько выше. Германосиликатный ВС с параметрами, близкими к

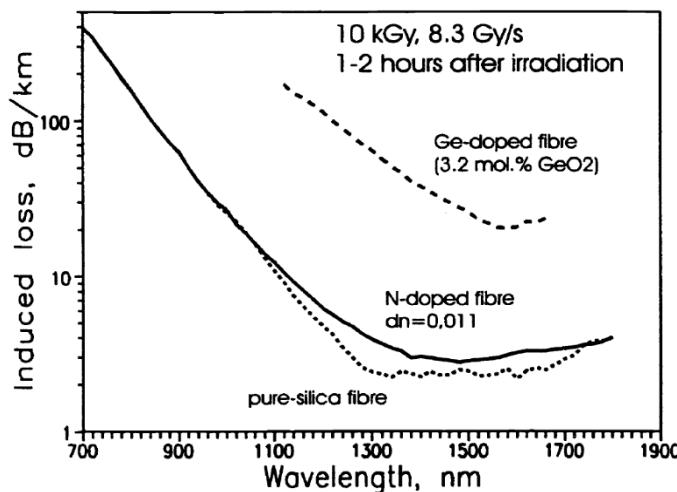


Рисунок 1.23 – Спектры РНП в трех разных ВС, облученных до дозы 10 кГр (мощность дозы 8,3 Гр/с), измеренные через 1-2 часа после завершения облучения: 1) ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой (точки), 2) азотный ВС с $\Delta n=0,011$ (сплошная линия), 3) германосиликатный ВС с 3,2 мол.% GeO_2 ($\Delta n\sim 0,0048$, штриховая линия). Ось X – длина волны в нм, ось Y – РНП в dB/km . Взято из [78].

стандартному ВС для оптической связи, имеет на порядок большее РНП во всем спектре. Таким образом, из этого сравнения следует, что азотный световод обладает многократно большей стойкостью к непрерывному γ -облучению, чем германосиликатный, имеющий при этом относительно малое содержание GeO_2 . Нелегированный ВС имеет несколько меньшее РНП, чем азотный, на участке спектра, актуальном для оптической связи (1,31-1,55 мкм).

В работе [79] сравнивалась динамика роста РНП на длине волны $\lambda=1,55$ мкм при γ -облучении в тех же условиях, что и в [78], и при релаксации после завершения облучения (рисунок 1.24). Во-первых, мы видим, что через 1-2 часа релаксации РНП азотного и нелегированного ВС на рисунках 1.23 и 1.24 коррелируют. При этом, нелегированные ВС демонстрируют мгновенную релаксацию (рисунок 1.24) в отличие от азотных и тем более германосиликатных, у которых, как видно, остается значительное РНП даже через 1-2 часа релаксации. Мы видим так же, что в процессе облучения нелегированный ВС ведет себя парадоксальным образом: РНП не увеличивается, и снижается, в отличие от азотных и германосиликатного ВС, ведущих себя «нормальным» образом. Такое поведение нелегированного ВС, включая мгновенную релаксацию, указывают на СТН как основной

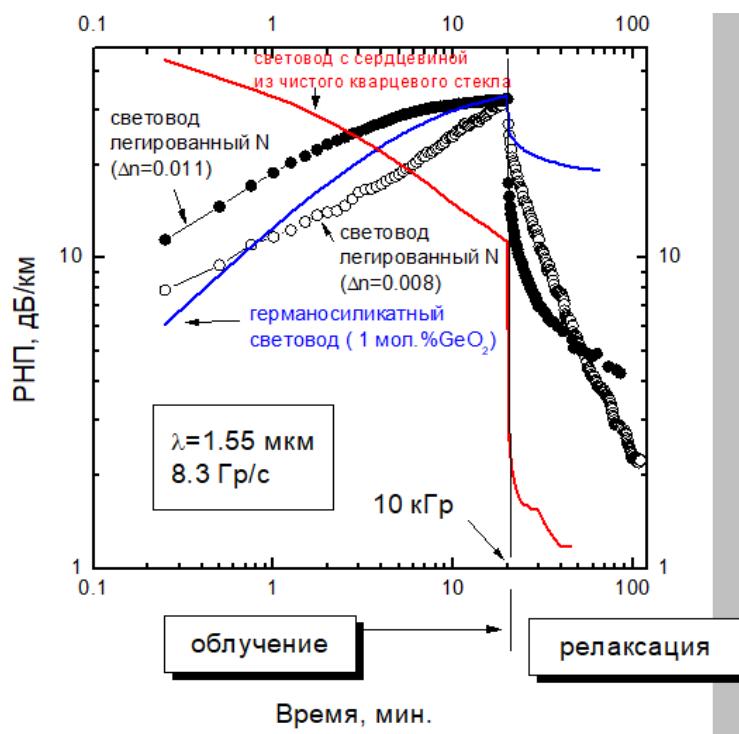


Рисунок 1.24 – Эволюция РНП на $\lambda=1,55$ мкм в процессе γ -облучения до 10 кГр и последующей релаксации двух азотных ВС (круги), ВС с нелегированной сердцевиной (красная сплошная) и германо-силикатного ВС с 1 мол. % GeO_2 (синяя сплошная). Взято из [79].

источник РНП в этом ВС. STH отсутствуют в азотных и германосиликатных ВС. Из-за этого они могут показаться более радиационно-стойкими при большой мощности дозы (>8 Гр/с) и при малых дозах (<1 кГр). Однако оптимизация параметров MCVD-процесса и вытяжки, проведенная в настоящей работе, позволила существенно подавить STH в нелегированных световодах, что позволяет сегодня говорить о таких световодах как одних из самых радиационно-стойких, сопоставимых с легированными фтором ВС фирмы «Фуджикура» (мировыми рекордсменами).

Позднее Жирар с соавторами [80] провел сравнение азотного и нелегированного световода при γ -облучении с малой мощностью дозы (0,1 Гр/с) и при импульсном рентгеновском облучении. Нелегированный световод не был никаким образом оптимизирован по радиационной стойкости, но при этом при γ -облучении проявил примерно в 2 раза меньшее РНП, чем азотный световод при дозе ~ 150 Гр, и его преимущество только возрастало с увеличением дозы. При импульсном облучении нелегированный световод проявил, наоборот, в разы большее РНП, чем азотный. Это было обусловлено огромной концентрацией STH в условиях огромной мощности дозы импульсного воздействия. Оптимизированные нами нелегированные ВС являются радиационно-стойкими и при импульсном и при непрерывном облучении превосходят по этому свойству азотные ВС.

К достоинствам азотных ВС следует отнести полное отсутствие потерь на вытекание света, свойственное нелегированным ВС. Их недостаток – в необходимости плазмохимической технологии для изготовления преформы, которая в России широко не освоена. Азотные световоды производятся сегодня только в одном институте в мире – ИРЭ РАН.

1.5.2. ВС, легированные фтором

ВС, легированные фтором, особенно активно разрабатывались и производятся японскими компаниями. Сердцевина из кварцевого стекла изготавливается по VAD-методу, на которую потом, как на затравочный стержень, осаждается фторсиликатная оболочка с большей концентрацией фтора с помощью OVD. Наибольшая радиационная стойкость ВС (наименьшее РНП на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм) достигнуто в фирме «Фуджикура» [81].

Европейско-американская компания «Драка» изготавливает ВС, легированные фтором, с помощью PCVD-метода [82]. Однако ВС «Драки» уступают ВС «Фуджикуры» по радиационной стойкости. В сравнительном эксперименте [83] ВС «Фуджикуры» проявил заметно меньшее РНП, чем ВС «Драки» и чем нелегированные ВС (рисунок 1.25).

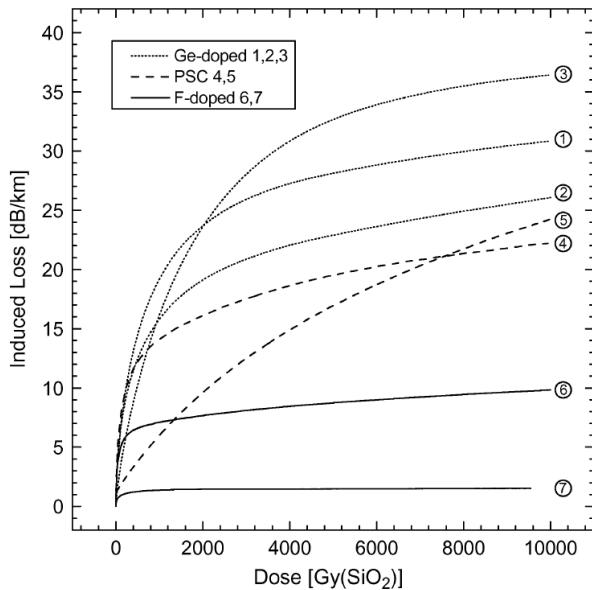


Рисунок 1.25 – РНП на $\lambda=1,31$ мкм в семи различных ВС (германосиликатных 1-3, нелегированных 4-5 и легированных фтором 6-7) в процессе γ -облучения при мощности дозы 0,2 Гр/с и комнатной температуре. Легированный фтором ВС 7 с наименьшим РНП изготовлен в «Фуджикуре», ВС 6, имеющий на порядок большее РНП, – в «Драке». Ось X – доза в Гр(SiO_2); ось Y – РНП в дБ/км. Взято из [83].

Отметим, что нелегированные ВС в работе [83] не были специально оптимизированы по радиационной стойкости с использованием решений настоящей работы, в которой РНП нелегированных ВС было снижено до уровня «Фуджикуры» (см. основные главы диссертации).

Рисунок 1.26 представляет разброс РНП в партии номинально одинаковых ВС, легированных фтором, производства «Фуджикуры» [84]. Среднее значение разброса РНП мы использовали в качестве реперного значения РНП при оптимизации наших нелегированных ВС. Рисунок 1.26 также дает представление о воспроизводимости технологии в этой фирме, а следовательно, и о допустимой воспроизводимости разрабатываемых в настоящей работе нелегированных ВС.

Возможность снижения начальных оптических потерь и РНП в ВС, легированных фтором, по сравнению с нелегированными ВС, объясняется следующими физическими причинами.

1) Атомы фтора входят в сетку стекла в виде связей Si–F, где бы вместо них возникла напряженная связь (например, в малозвенном кольце). Т.е. напряженное, деформированное кольцо фтор превращает в ненапряженный кластер. Таким образом, фтор снижает деформации, которые, в свою очередь, благоприятствуют STH (см. основные главы диссертации).

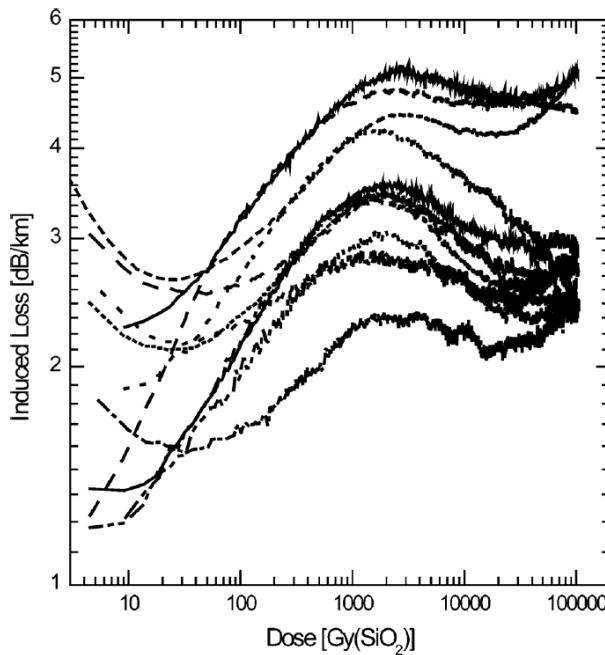


Рисунок 1.26 – Ход РНП на $\lambda=1,31$ мкм в зависимости от дозы в процессе γ -облучения 11 номинально одинаковых легированных фтором BC фирмы «Фуджикура». Мощность дозы – 1,6 ГР/с, температура BC – 28 °C, зондирующая световая мощность – 40 мкВт. Ось X – доза в ГР(SiO_2), ось Y – РНП в дБ/км.

Тот факт, что легирование фтором уменьшает концентрацию STH, показано Ваном с соавторами [75] с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Следует отметить, что РНП от STH покрывает широкий спектральный диапазон от ~400 до 2000 нм, т.е. РНП из-за фтора оказывается пониженным во всем это диапазоне.

2) Уменьшение деформаций в сетке стекла за счет фтора приводит к снижению парных РЦО Е'-центра, NBOHC и РЦО кислородной вакансии Si–Si (SiODC-I) [85] с полосой поглощения в УФ-области на 7.6 эВ (FWHM=0,5-0,6 эВ) [2].

3) Снижение степени деформированности кварцевого стекла за счет фтора, снижает энергию электронов на внешней электронной оболочке и подавляет хвост межзонных переходов (хвост Урбаха), который экспоненциально спадает с энергией фотона (с длиной волн) [86]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \times \exp\left[\frac{h\nu}{E_U} - T/T_0\right] \quad (1.9)$$

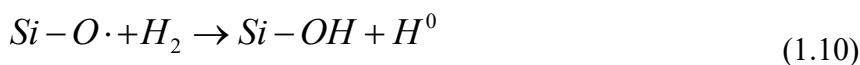
где $\alpha(h\nu)$ – оптическое поглощение при энергии фотона $h\nu$, α_0 – амплитуда урбаховского хвоста, E_U – энергия Урбаха, характеризующая крутизну хвоста межзонных поглощений, T и T_0 – реальная и характеристические температуры. Снижение урбаховского хвоста за счет легирования фтором означает, что начальные потери в легированных фтором ВС меньше, чем в нелегированных в коротковолновой области ($\lambda \leq 0,6-0,9$ мкм). С дальнейшим увеличением длины волны роль урбаховского хвоста быстро снижается.

Радиационно-стойкие ВС, легированные фтором, никогда не развивались в России, поскольку у нас отсутствовали базовые технологии VAD и OVD. Использование MCVD-процесса для таких ВС неперспективно, так как снижение показателя преломления сердцевины из-за фтора неизбежно приведет к увеличению оптических потерь из-за вытекания света в стекло опорной трубки с более высоким показателем преломления. В то же время, применение в MCVD-процессе дорогих опорных трубок, легированных фтором, приведет к значительному повышению стоимости ВС. Поэтому ВС, легированные фтором, не будут исследоваться в данной работе. В основных главах данной диссертации будет показано, что оптимизация параметров получения нелегированных ВС позволяет снизить РНП в них до уровня рекордных легированных фтором ВС на рисунке 1.26.

1.6. Взаимодействие РЦО с молекулярным водородом

Молекулярный водород эффективно растворяется в сетке кварцевого стекла и входит в нее в атомарной форме, модифицируя или устраняя собственные дефекты сетки и РЦО, поэтому насыщение образцов кварцевого стекла и ВС газом H_2 или D_2 широко использовалось в литературе для изучения структуры и оптических свойств кварцевого стекла и ВС (см. напр. [87]-[93]).

Нагасава с соавторами [94], по-видимому, первыми прональюдали возможность подавления немостикового атома кислорода (NBOHC) в сетке стекла нелегированного с помощью насыщения ВС газом H_2 и общее повышение радиационной стойкости такого ВС [95]. Очевидно, подавление NBOHC происходит по реакции



где остающийся несвязанным атом водорода является мощным радикалом, способным образовать связь с практически любым РЦО, тем самым подавляя его.

Однако газ H_2 быстро (в течение дней) выходит из ВС, что делает неприменимым на практике насыщение водородом как способ повышения радиационной стойкости ВС,

по меньшей мере, при комнатной температуре. Тем не менее, в работах [96] и [97] предлагалось использовать насыщение водородом для снижения РНП в ВС на спутниках, вынужденных работать при пониженных температурах, в условиях, когда РНП особенно велико из-за отсутствия эффекта термического распада РЦО. Однако, оставался открытый вопрос о том, как сохранить водород в световоде при комнатной и более высокой температуре, при которых определенное время будет находиться ВС во всех космических миссиях.

Лайнс и Луни [98] изобрели способ повышения радиационной стойкости ВС с помощью H_2 , позволяющий, в определенной степени, снять проблему удержания его в сетке стекла во время эксплуатации ВС для оптической связи на $\lambda=0,85$ мкм. Для этого предлагалось (и было ими продемонстрировано) насытить ВС газом H_2 , после чего подвергнуть ВС γ -облучению до дозы, обеспечивающей вхождение большей части водорода в сетку стекла ВС. Доза предоблучения выбирается таким образом, чтобы в ходе него не возникло РНП. Водород входит в сетку стекла на месте разорванных излучением связей и выбитых электронов (STH). Наиболее долгоживущие РЦО возникают из предшественников, типа напряженных Si-O связей. Именно такие РЦО с наибольшей вероятностью и «заливаются» водородом, а после вхождения водорода в сетку предшественников РЦО в сетке не остается. Поэтому ВС проявляет высокую радиационную стойкость при последующих облучениях, даже уже не имея в стекле молекул H_2 .

Недостаток данного способа заключается в следующем. При повторном облучении водород может безвозвратно отрываться от сетки и выходить из ВС. Этот эффект может стать заметен только при больших дозах (>10 МГр), свойственных внутриреакторным применением на АЭС. Первое последствие этого эффекта – рост РНП от H(I)- и E'β- центров сначала в коротковолновой части видимого диапазона, а с дальнейшим увеличением дозы – во всем видимом диапазоне и в ближнем ИК (мы наблюдали этот эффект при применении вышеописанного способа при относительно небольшой изначальной концентрации H_2 в стекле [99]). В последствие коллеги из Бельгийского центра по ядерным исследованиям (Б. Бришар) наблюдали эффект потери радиационной стойкости ВС, преобретенного согласно [98] даже с изначально большой концентрацией H_2 .

Нам удалось в данной работе (Глава 3) разработать метод получения ВС, содержащих большую концентрацию H_2 в стекле (вплоть до порога растворимости) и имеющих защитное покрытие, непроницаемое для H_2 (металлическое или углеродное). В таких ВС

молекулярный водород может сохраняться бесконечно долго, по крайней мере, при комнатной температуре. Такие ВС сейчас по нашим «рецептам» изготавливаются компанией «CeramOptec» (Латвия). Их планируется использовать в системах диагностики плазмы реактора «ИТЭР» [100].

1.7. Каков вклад рэлеевского рассеяния с дозой облучения в радиационно-наведенные оптические потери в ВС?

Некоторые ученые придерживаются мнения, что радиационно-наведенные оптические потери в ВС в значительной степени связаны с ростом рэлеевского рассеяния (РР) с дозой. Степанов с соавторами [101] убедительно показал, что во фторидных стеклах рост оптических потерь с дозой γ -облучения полностью объясняется РР. Действительно, спектры оптических потерь в облученных образцах стекла оказались плавно возрастающими с уменьшением длины, а каких-либо полос поглощения РЦО не обнаруживалось. При этом потери α хорошо описывались в рамках теории рассеяния Рэлея [101]:

$$\alpha = B \cdot \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 - 1 \right]^{-2} \quad (1.11)$$

$$B = \frac{2\pi}{9} r^2 \left(\frac{N\rho}{\mu} \right) \frac{\rho D}{E_g} d^4 \quad (1.12)$$

где λ_0 – длина волны, соответствующая размеру запрещенной зоны, r – классический радиус электрона ($r=2,8 \cdot 10^{-15}$ м), N – количество валентных электронов в одной молекуле, ρ – плотность стекла, μ – молярная масса, D – поглощенная доза, E_g – ширина запрещенной зоны, d – размер неоднородности плотности стекла.

Прекрасное совпадение с теорией в [101] наводит на мысль, что и в случае ВС на основе кварцевого стекла роль увеличения РР с дозой также будет велика (очевидные полосы поглощения РЦО в таких ВС, вероятно, лежат на монотонном хвосте, тянувшемся из УФ-диапазона и обусловленном возросшим РР).

Утверждение о значительном вкладе РР в радиационно-наведенное потери света в германосиликатных ВС было сделано позже в [102] на основе аппроксимации спектров радиационно-наведенных потерь зависимостью λ^{-4} . Авторов не смущило, что экспериментальные спектры сильно отличались от аппроксимации и были обусловлены скорее какой-то коротковолновой полосой поглощения (РНП) (хорошо аппроксимировался зависимостью λ^{-4} только спектр потерь до облучения). Тем не менее,

были сделаны утверждения, что рост РР с дозой на их графиках есть и вызван радиационно-индуцированным отрывом электронов из немостиковых орбиталей атомов кислорода и их захватом атомами германия. Т.е., возникают STH, вызывающие локальное увеличение плотности, которое периодически по длине световода чередуется с областями с пониженной плотностью, за счет чего и увеличивается РР. В подтверждение возникновению STH и германиевых дефектов с лишним электроном в [102] были дополнительно проведены измерения ЭПР-спектров облученных ВС.

Вопрос о вкладе РР в радиационно-наведенные оптические потери был исследован экспериментально в [103] при помощи измерения величины обратного рассеяния света (OTDR, optical time-domain reflectometry) на $\lambda=1,55$ мкм из облученных отрезков стандартного германосиликатного ВС для оптической связи SMF-28. Было установлено, что изменения величины РР не превышало 2% при дозах до 37 кГр, а наведенные оптические потери составили ~12 дБ/км. Т.е. эффект от роста РР пренебрежимо мал по сравнению с РНП.

Отметим, что измерения в [101], [102] и [103] были сделаны после завершения облучения, а не во время него. Кроме того, исследовались только германосиликатные ВС, а нелегированные, которые и стали предметом данной работы, не исследовались.

Спектры радиационно-наведенных оптических потерь в нелегированных ВС в видимом диапазоне (где эффект роста РР должен был бы быть особенно заметен) непосредственно в процессе облучения и вплоть до мегагрейных доз изучались в классических работах Грискома [26], [29], [31] Нагасавы с соавторами [22], [23]. Спектры описывались полосами поглощения РЦО, а вклада РР обнаружено не было, хотя и имелся монотонный рост потерь с уменьшением длины волны в области $\lambda < 450$ нм. Этот коротковолновый хвост радиационно наведенных потерь, судя по его форме, был вызван РЦО с максимумами поглощения в УФ-диапазоне: немостикового кислорода NBOHC (центр полосы на 260 нм) и двухкоординированного атома кремния КДЦ-2 (центр полосы на 248 нм). При этом, вклад растущего РР не был зарегистрирован.

На рисунке 1.27, взятом из [29], приведена дозная эволюция радиационно индуцированных оптических потерь в нелегированных ВС. Видно, что главный фактор потерь – поглощение полос STH с центрами на 660 и 760 нм. Коротковолновый хвост ($\lambda < 450$ нм) изменяется с дозой немонотонно, что подтверждает отсутствие сколь-либо заметной роли РР (как следует из (1.12), РР должен был бы расти монотонно с дозой).

В настоящей работе мы также пренебрегаем эффектом роста РР как при измерении РНП в процессе облучения, так и после него. Каких-либо указаний на вклад иного

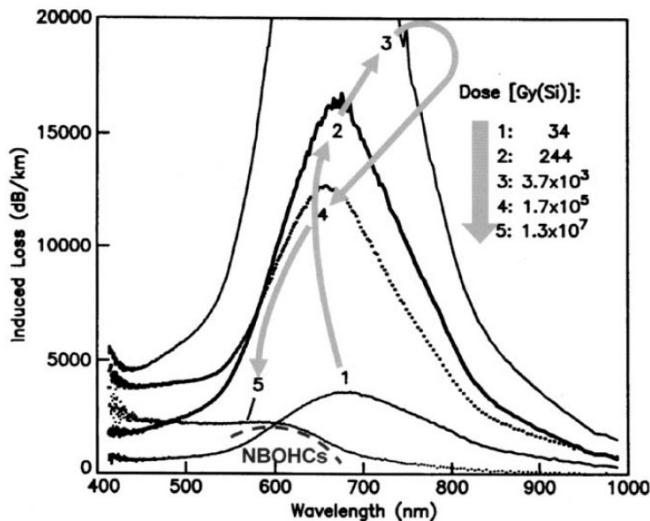


Рисунок 1.27 – Изменение спектра радиационно наведенных оптических потерь в процессе γ -облучения многомодового нелегированного ВС. Ось X – длина волны в нм; ось Y – радиационно наведенные потери в дБ/км [29].

механизма в наведенные потери, кроме РНП, мы не обнаружили.

1.8. Применения радиационно-стойких ВС

Радиационно-стойкие ВС востребованы в атомной энергетике (на АЭС, включая сам сосуд реактора [104], [105], захоронения отработанного ядерного топлива, объекты и территории с радиоактивным загрязнением [106], [107] процедуры разборки выведенных из эксплуатации энергоблоков [107]), в экспериментальных ядерно-физических установках (международный термоядерный реактор ИТЭР [108], Большой адронный коллайдер [109] (Large Hadron Collider, LHC), Joint European Torus, JET [110], Tokamak Fusion Test Reactor, TFTR [111], Laser MegaJoule Project, LMJ [112], National Ignition Facility, NIF [113]), на космических летательных аппаратах [114] и в других применениях [52].

Рассмотрим теперь применения радиационно-стойких ВС в разрезе конкретных решаемых ими задач в условиях воздействия ионизирующего излучения.

1) Волоконные эндоскопы для удаленного осмотра внутренностей реакторов на АЭС и экспериментальных термоядерных установках [115], [116]. Преформы эндоскопов делаются по методу POD, а ВС проходят через одновременные множественные перетяжки. В результате получается упорядоченная структура из десятков тысяч микронных сердцевин, способная передавать изображение. Волоконные эндоскопы имеют требование минимального РНП в видимом спектральном диапазоне.

2) Внутриреакторные датчики интенсивности ядерного излучения. Одной из конструкций может быть следующая: сцинцилирующий под действием ионизирующего излучения материал присоединяется к торцу радиационно-стойкого ВС большого диаметра, который выводит сигнал за биологическую защиту [106]. Очевидно, что для этого применения требуется ВС большого диаметра сердцевины, изготовленный по технологии POD. Такой датчик может использоваться и в местах подземного захоронения отработанного ядерного топлива. Альтернативным вариантом внутриреакторного датчика может быть датчик, работающий на эффекте генерации черенковского излучения в стекле радиационно-стойкого ВС [117], [118].

3) Распределенные датчики температуры и деформации (и других физических величин) [104], основанные на измерении распределения по длине радиационно-стойкого одномодового ВС рэлеевского [119], рамановского [120] и/или бриллюэновского [121] рассеяния зондирующего сигнала. Практически удобно измерять одновременно два типа рассеяния, чтобы выделить вклад от изменения температуры и деформации отдельно. Это связано с тем, что и рэлеевское и бриллюэновское рассеяние зависят от температуры и деформации; в то же время, рамановское рассеяние – только от температуры [104]. При этом, температура определяется из соотношения амплитуд стоксовой и антостоксовой компонент рамановского рассеяния $R(T,z)$ [120], т.е. это соотношение зависит от температуры T и продольной координаты по длине световода z :

$$R(T, z) = \left(\frac{\nu_{AS}}{\nu_S} \right)^4 \cdot \exp \left(-\frac{h \cdot \Delta\nu}{k_B \cdot T} \right) \cdot \exp \left(-\int_z^0 (\alpha(\nu_{AS}, u) - \alpha(\nu_S, u)) du \right) \quad (1.10)$$

где k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, ν_{AS} и ν_S – амплитуды антостоксового и стоксового сигнала, интеграл под экспонентой берется подлине световода о начала до координаты z , $\Delta\nu$ – разница антостоксовой и стоксовой частот рамановского рассеяния света в световоде (для кварцевого стекла $\Delta\nu \sim 1,3 \cdot 10^{13}$ Гц) [104]. Тогда температура в продольной координате z определяется с использованием соотношения амплитуд стоксовой и антостоксовой компонент рамановского рассеяния $R(T_0, z)$, измеренного при реперной температуре T_0 :

$$T(z) = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{h \cdot \Delta\nu} \cdot \ln \left(-\frac{R(T, z)}{R(T_0, z)} \right) \right)^{-1} \quad (1.11)$$

Если в ВС одновременно с рамановским рассеянием измеряется и бриллюэновское, то можно определить и распределение деформации по длине световода (т.е. деформации конструкции, на которой жестко зафиксирован ВС) по величине сдвига частоты бриллюэновского рассеяния $\Delta\nu_B$:

$$\Delta\nu_B = C_T \Delta T + C_\varepsilon \Delta \varepsilon \quad (1.12)$$

где ΔT и $\Delta \varepsilon$ – изменения температуры и деформации, а C_T и C_ε – известные коэффициенты. Поскольку температура известна из измерения рамановского рассеяния ($\Delta T = T(z) - T_0$), то из (1.12) находим распределение деформации по длине ВС.

4) Транспортные одномодовые радиационно-стойкие ВС [122], подводящие сигнал к внутриреакторным точечным датчикам физических величин и забирающие их ответный сигнал. В большинстве случаев эти датчики построены на волоконных брэгговских решетках (ВБР) [123], [124] с рабочей длиной волны $\lambda=1,55$ мкм.

5) Локальные системы передачи данных на ядерных установках, таких как Большой адронный коллайдер, ИТЭР [83], [114], связь с точечными датчиками, находящимися в этих установках в радиационных полях.

6) Волоконно-оптические датчики большой длины (напр., волоконно-оптические гироскопы, ВОГ [125]) на различных движущихся средствах, включая космические летательные аппараты. Радиационная стойкость должна быть обеспечена как для активного эрбийового волоконного источника, так и для пассивных ВС, формирующих интерферометр Саньяка ВОГа, [104]. Для ВОГ на космических летательных аппаратах необходимо обеспечить стойкость ВС к космическому радиационному фону. Для ВОГ на других движущихся средствах стойкость должна обеспечиваться к возможному импульсно-непрерывному воздействию ионизирующего излучения [52]. Проблема радиационной стойкости ВС типа «ПАНДА», формирующих интерферометр Саньяка ВОГ, решена в работах, выполненных под научным руководством И.С. Азановой (см. напр. [126], [127]).

7) Мощные эрбий-иттербийевые лазеры и усилители для систем межспутниковой связи и связи «спутник-Земля» [36], [128], [129].

8) Системы диагностики плазмы на термоядерных реакторах [130], [131]. На основе спектров излучения плазмы должна была осуществляться диагностика ее состояния в реакторах [132]. В таких диагностических системах используются ВС, полученные по технологии POD с большим диаметром сердцевины, работающие в широком спектральном диапазоне, от видимого до ближнего ИК. Проблемой является обеспечение

радиационной стойкости в видимом диапазоне – РНП в ближнем ИК мало и компенсируется большой интенсивностью света, направляемого ВС с большим диаметром сердцевины.

9) Системы специальной волоконно-оптической связи. Внутрибортовая электроника спутников, использующая ВС. Стойкость должна обеспечиваться к импульсно-непрерывному воздействию ионизирующего излучения [52].

На рисунке 1.28, взятом из обзора Жирара с соавторами [104], наглядно показаны диапазоны мощностей доз и доз для различных применений радиационно-стойких ВС. Первое, на что обращается внимание, это то, что мощность дозы в этих применениях варьируется на 19(!) порядков величины, от $\sim 10^{-6}$ Гр/с (космические условия) до $\sim 10^{13}$ Гр/с (при ядерном синтезе с инерциальным удержание плазмы). Доза варьируется на 11 порядков: 10^{-1} Гр (регенерация ядерного топлива) – 10^{10} Гр (ядерные реакторы на АЭС). При малой мощности дозы сама доза в космических применениях за многолетний срок службы спутника может достигать ~ 100 кГр (рисунок 1.28), что требует высокой радиационной стойкости пятикилометрового ВС в контуре гироскопа. Также при таких дозах проблемой является радиационная стойкость эрбиевого волоконного суперлюминсцентного источника гироскопа и эрбий-иттербийевых активных световодов в системах космической оптической связи, несмотря на, казалось бы, малую длину этих ВС ($\sim 10^0$ - 10^1 м). Однако, надо иметь в виду, что РНП в активных ВС многократно больше, чем в пассивных ВС, РПН в которых, в свою очередь, многократно больше в видимом спектральном диапазоне, чем в ближнем ИК (см. напр. рисунок 1.11). Поэтому радиационно-стойкий ВС для передачи изображения длиной в ~ 20 м так же сложно разработать, как и ВС для работы на $\lambda=1,55$ мкм длиной в ~ 5 км (доза в обоих случаях ≤ 1 МГр). Наши достижения в разработке радиационно-стойких пассивных ВС в видимом спектральном диапазоне описываются в Главах 2-3, а радиационно-стойких пассивных ВС на длинах волн оптической связи – в Главах 4-6. Также в Главе 3 описывается наша разработка радиационно-стойкого эрбиевого волоконного источника для ВОГ в космических применениях, позволившая многократно снизить РНП в этом ВС.

На рисунке 1.28 видно, что ВС в термоядерном реакторе ИТЭР будут использоваться при фактически таких же мощностях дозы, что и в реакторах на АЭС, однако доза за все время службы будет в ИТЭР примерно в 100 раз меньше. Это связано в первую очередь с меньшим ожидаемым временем жизни реактора ИТЭР. Отметим, что Ваякис с соавторами [137] дает на порядок большее значение дозы за весь жизненный цикл реактора ИТЭР, чем Жирар с соавторами [104] ($\sim 10^9$ Гр на блэнките и дайвертере реактора ИТЭР), что однако

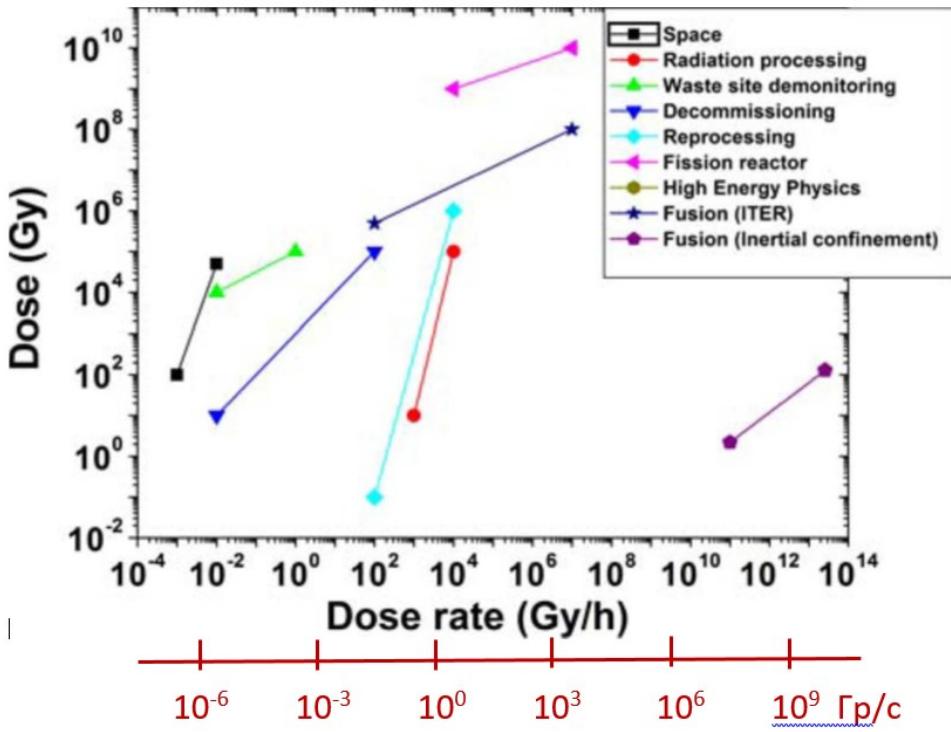


Рисунок 1.28 – Диапазоны дозовой нагрузки на радиационно-стойкие ВС в их различных применениях (по [104]). По оси X – мощность дозы в Гр/час (ниже красная ось – Гр/с). По оси Y – доза в Гр. Чёрная линия и квадраты – космические применения, зеленая линия и треугольники – обследование мест захоронения отработанного ядерного топлива, синяя линия и треугольники – демонтаж отработавших реакторов, голубая линия и ромбы – регенерация ядерного топлива [133], красная линия и круги – обработка материалов ионизирующим излучением [134], темно-синяя кривая и звездочки – Международный термоядерный реактор ИТЭР, розовая кривая с треугольниками – обычный ядерный реактор расщепления тяжелых ядер [135], фиолетовая кривая и пятиугольники – ядерный синтез с инерциальным удержанием плазмы [136]. Ось Y` – доза в Гр.

по-прежнему на порядок меньше, чем в обычном реакторе расщепления тяжелых ядер (рисунок 1.28).

В России впервые в мире Бутовым с соавторами [105], [138], [139] разработаны волоконно-оптические датчики на радиационно-стойких ВС и записанных в них волоконных брэгговских решетках (ВБР) [140] для мониторинга деформаций графитовой вкладки ядерного реактора РБМК-1000.

Следует отметить, что радиационно-стойкие ВС большого диаметра (преформы изготавливаются по методу POD) также востребованы для передачи УФ-излучения эксимерных лазеров [141], [142] и дейтериевой лампы [143]. Понятно, что УФ-излучение

является ионизирующим. Большая длина ВС в таких применениях не требуется – не более 2-3 м, что делает такие применения возможными.

1.9. Выводы из Главы 1

Под действием ионизирующего излучения в сетке кварцевого стекла ВС возникают точечные дефекты – радиационные центры окраски (РЦО), которые поглощают световой сигнал, распространяющийся по световоду, т.е. возникает радиационно наведенное поглощение света (РНП). Затухание света в ВС под действием ионизирующего излучения хорошо описывается в терминах полос поглощения конкретных РЦО, поэтому влиянием других возможных эффектов, напр., возможным радиационно-индуцированным увеличением рэлеевского рассеяния, в данной работе мы пренебрегаем.

РЦО могут возникать как результат радиационно-индуцированного разрыва связи, либо как результат рассеяния ионизирующего излучения на *p*-электроне атома кислорода, не участвующем в химической связи в сетке стекла. В последнем случае возникает автолокализованная (самозахваченная) дырка (АД=СД=STH, self-trapped hole).

Основными РЦО в нелегированном кварцевом стекле, возникающими из-за разрыва связей, являются немостиковый атом кислорода NBOHC, пероксирадикал, трехкоординированный атом кремния (Е'-центр) и двухкоординированный атом кремния (кислорододефицитный центр второго типа, КДЦ-2). В случае присутствия значительных концентраций примесей гидроксила и хлора в стекле возможно возникновения РЦО Cl⁰-центр и Е'-центра, модифицированного атомом водорода – H(1)- и Е'_β-центров.

Для применений в космосе атомной энергетике и в экспериментальных ядерных установках (напр., термоядерные реакторы ИТЭР, JET, NIF, Laser Megajoule) востребованы специальные радиационно-стойкие ВС, у которых РНП минимизировано. К началу данной работы, наиболее перспективным представлялась следующая конструкция радиационно-стойких ВС: сердцевина и оболочка из кварцевого стекла, легированного фтором. Фтор – единственная из известных легирующих добавок в кварцевое стекло, которая не приводит к созданию дополнительных РЦО, атомы фтора улучшают равномерность ВС по длине, подавляют возможные предшественники РЦО в виде напряженных связей, снижают величину урбаховского УФ-хвоста в спектре оптических потерь ВС.

Одномодовые фторсиликатные ВС можно изготовить либо по плазмохимической технологии PCVD, либо по японскому «рецепту»: VAD-процесс для синтеза сердцевины и OVD-процесс для синтеза оболочки. Одномодовые фторсиликатные ВС фирмы «Фуджикура» к началу данной работы считались мировыми лидерами по радиационной

стойкости на длинах волн оптической связи $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм. Фторсиликатная сердцевина для многомодовых ВС большого диаметра также может быть получена с помощью VAD-процесса.

Для изготовления одномодовых ВС для работы на длинах волн оптической связи в России была развита только неплазменная технология MCVD, в которой легирование большой концентрацией фтора оболочки практически невозможно. Поэтому для разработки радиационно-стойких ВС в данной работе было необходимо исследовать РЦО и пути их подавления в ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой с умеренной концентрацией фтора в стекле, которая достижима в MCVD. Забегая вперед отметим, что радиационная стойкость наших ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла, полученных по результатам работы, оказалась сравнима со стойкостью фторсиликатных ВС фирмы «Фуджикура».

Синтез фторсиликатного стекла сердцевины для получения преформ многомодовых ВС большого диаметра был в России также невозможен, поэтому нами использовались в сердцевине таких ВС синтетические нелегированные кварцевые стекла. Наши исследования привели к получению многомодовых ВС с большим диаметром сердцевины с радиационной стойкостью, превосходящей мировой уровень.

Глава 2 ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ НЕЛЕГИРОВАННЫХ ВС С БОЛЬШИМ ДИАМЕТРОМ СЕРДЦЕВИНЫ

2.1. Выбор оптимального синтетического кварцевого стекла в сердцевине ВС по критерию малости начальных оптических потерь

Основные результаты исследований опубликованы в [18], [31], [76], [144]-[152].

В начале данной работы (в середине 1990-ых) самым востребованным типом радиационно-стойких ВС для применений в атомной энергетике были ВС с большим диаметром сердцевины (более 200 мкм) из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной светоотражающей оболочкой. Для применений таких ВС в атомной энергетике актуальна задача обеспечения малости РНП в видимом спектральном диапазоне, т.к. начальные оптические потери и РНП в ближнем-ИК малы (с учетом большого размера сердцевины), а передача света в УФ-области невозможна из-за больших начальных потерь (при длинах ВС более 10-20 м). Тем более, РНП в УФ-области также недопустимо велико.

Преформы таких ВС производятся по плазмохимической технологии осаждения фторсиликатного слоя (оболочки будущего ВС) на стержень из кварцевого стекла при атмосферном давлении (plasma outside deposition, POD) [64], или по плазмохимической технологии осаждения фторсиликатного стекла на стержень, размещенный внутри опорной трубы (plasma chemical vapor deposition, PCVD) [66], [67], или его разновидности (surface PCVD = SPCVD) [64], [65]. Еще одной возможной технологией является «штабик в трубке» (rod-in-tube), при которой на внутреннюю стенку трубы из кварцевого стекла наносится фторсиликатный слой, а затем стержень из кварцевого стекла вставляется в трубку и сплавляется с ней. После этого материал самой опорной трубы зачастую стравливается [153].

Изначально нами было сделано предположение (которое оказалось верным), что важнейшие свойства ВС (начальные оптические потери и РНП) будут определяться наличием примесей в синтетическом кварцевом стекле сердцевины. В значимых концентрациях в синтетическом кварцевом стекле могут присутствовать примеси атомов хлора, как правило, образующие связь с атомами кремния в сетке стекла (Si-Cl), и примесь гидроксила (ОН-групп), также химически связанного с кремнием (Si-OH). Причем в зависимости от использованной технологии синтеза кварцевого стекла присутствует либо одна, либо вторая примесь – присутствие обеих примесей одновременно маловероятно.

Российское полупромышленное стекло КУ-1, как и немецкое Suprasil F-100, синтезируются пламенным гидролизом тетрахлорида кремния при использовании кислородно-водородной горелки. В результате хлор уходит из будущего стекла в виде газа HCl. Поэтому в стекле хлор обнаруживается лишь в концентрациях не выше 80 ppm, но при этом концентрация гидроксила высока и составляет 800-1000 ppm. Стекло Suprasil F-300 отличается тем, что сразу не спекается, но в пористом состоянии подвергается осушке газом Cl₂. В этом стекле практически не остается гидроксила (0,25 ppm), но зато крайне велика концентрация хлора (1200 ppm).

Были известны две технологии синтеза кварцевого стекла, предотвращающие вхождение как гидроксила, так и хлора. Во-первых, это отечественная полупромышленная технология кварцевого стекла КС-4В [154], [155]. Некоторые, по-видимому, чувствительные технологические детали не раскрываются, но известно, что стекло изготавливается из золя полисиликоновой кислоты. Сначала делаются многочисленные повторяющиеся этапы очистки и консолидации золя. Затем золь подвергается кристаллизации в атмосфере кислорода, потом – заключительной очистке в агрессивной атмосфере при повышенной температуре. Завершается процесс синтеза стекла сплавлением в вакууме и последующим сжатием. В итоге содержание гидроксила и хлора в стекле оказывается ~0,2 и 20 ppm соответственно [76].

Наконец, еще одна технология, разработанная в нескольких японских фирмах, использует технологический процесс «осевого осаждения стекла из газовой фазы» (vapor axial deposition, VAD) [71] (см. Главу 1). При этом осушка и удаление хлора из пористой заготовки делаются в атмосфере фторсодержащих газов. В результате фтор входит в сетку стекла. В случае имевшегося у нас образца этого стекла, синтезированного в Токийском технологическом институте [31], [144], концентрация фтора составила 0,54 вес.%. Концентрации хлора и гидроксила составили 20 и 3 ppm соответственно.

Из четырех вышеописанных различных стержней кварцевого стекла по методу POD были изготовлены преформы ВС. Вытяжка ВС проводилась с нанесением алюминиевого защитного покрытия. Это обусловлено тем, что стандартные полимерные покрытия могут перестать оказывать защитное действие при дозах $\sim 10^6\text{-}10^9$ Гр, для которых и предназначены ВС во внутриреакторных применениях. Кроме того, частицы и цепочки молекул полимера, вышедшие из световода при облучении в условиях вакуума внутри сосуда реактора ИТЭР, привели бы к ухудшению вакуума, необходимого для прохождения термоядерной реакции [137].

Параметры исследованных ВС даны в Таблице 2.1. Световоды №1-3 были изготовлены в НЦВО РАН, световод №4 был изготовлен в FiberGuide Industries (США) и распространен среди нескольких групп в мире, занимающихся исследованием световодов по программе ИТЭР.

Начальные спектры потерь приведены на рисунке 2.1. Различный серый уровень потерь в видимом спектральном диапазоне объясняется различными микроизгибами

Таблица 2.1 – Параметры исследованных ВС с различными типами кварцевого стекла в сердцевине [144].

№ ВС	Синтетическое кварцевое стекло сердцевины	содержание OH-групп (ppm)	содержание Cl (ppm)	диаметр сердцевины/оболочки (мкм), числовая апертура NA
1	Suprasil F-300	0.25	1200	200/220 NA=0.23
2	КУ-1	800	80	400/440 NA=0.22
3	КС-4В	0.5	40	100/120 NA=0.16
4	кварцевое стекло, легированное фтором	3	20	200/240 NA=0.16

потерями, обусловленными алюминиевым покрытием [156], [157], [158]: при измерении световоды были намотаны на катушки различного диаметра и, вероятно, с различным напряжением. Микроизгибные оптические потери, свойственные металлопокрытым световодам, существенно уменьшаются при распрямлении световода. У ВС с сердцевиной, легированной фтором, и ВС из стекла КС-4В, микроизгибные потери при прочих равных условиях должны быть больше, так как меньше их числовая апертура (0,16 против 0,22-0,23, таблица 2.1.). Этот фактор надо иметь в виду при сравнении ВС на рисунке 2.1 в области $\lambda>450$ нм. При этом меньшая числовая апертура, очевидно, является неизбежным недостатком ВС с легированной фтором сердцевиной. Различное поведение световодов и в УФ области, что уже напрямую связано со свойствами самих кварцевых стекол сердцевины ВС. На всех кривых заметна полоса поглощения КДЦ-2 с центром на

248 нм. Эта полоса сильнее у световода из стекла КС-4В, у которого в целом поглощение в УФ области выше, чем у остальных световодов. Это связано с тем, что у трех других ВС одновалентные примеси F, Cl и H залечивают точечные дефекты стекла, проявляющиеся в УФ области, а в стекле КС-4В этих примесей нет.

Отметим также полосу на ~ 330 нм у ВС из стекла Suprasil F-300, обусловленную молекулами Cl₂, находящимися в междоузлие сетки стекла. У ВС из стекла КУ-1 видны также три полосы третьего и второго обертона основных полос поглощения OH-групп – с центрами на $\lambda \geq 600$ нм. Центры этих полос только приблизительно совпали с данными из «классического» обзора Стоуна [90]. Очевидно, что расхождение обусловлено различным окружением гидроксила в сетке кварцевых стекол, синтезированных в различных условиях. Подробное изучение этого вопроса выходило за рамки нашей работы.

Если «закрыть глаза» на микроизгибные потери и полосы КДЦ-2 и обратить внимание на монотонный рост потерь с уменьшением длины волны, то можно заметить, что этот рост минимален у ВС с сердцевиной из стекла КУ-1. Это связано с тем, что одновалентные атомы H вступают в химическую связь на напряженных (деформированных) фрагментах сетки. В результате у этих ВС снижено и рэлеевское рассеяние [159] и экспоненциальный рост потерь из-за урбаховского хвоста межзонных переходов [86].

Легирование фтором тоже снижает фиктивную температуру [75] и урбаховский хвост межзонных переходов, но это не привело к такому же значительному подавлению начальных потерь в коротковолновой области у японского ВС со фторсиликатной сердцевиной, как у ВС из КУ-1 (рисунок 2.1). Как будет показано ниже, легирование фтором не привело и к подавлению STH, также обусловленных деформациями сетки стекла. При этом, у легированных фтором ВС с металлическим защитным покрытием из-за меньшей числовой апертуры, присущей таким ВС, могут наблюдаться большие микроизгибные потери.

Легирование одновалентным атомом фтора не приводит к более значительному подавлению урбаховского хвоста (рисунок 2.1). Таким образом, стекло с высоким содержанием гидроксила обеспечивает наименьшие оптические потери в коротковолновой области.

Недостатком стекла КС-4В, кроме большого поглощения КДЦ-2 и урбаховского хвоста, является тот факт, что после вытяжки аналогичного ВС в полимерном защитном покрытии в спектре начальных оптических потерь возникают полосы поглощения

немостикового атома кислорода NBOHC на 1,97 эВ (630 нм) и 4,8 эВ (260 нм), которые дополнительно многократно увеличиваются оптические потери в видимой и УФ спектральных областях [76] (рисунок 2.2) везде, кроме узкого интервала на стыке этих двух полос (вблизи $\lambda=500$ нм). Физической причиной этого является разрыв связей Si–O

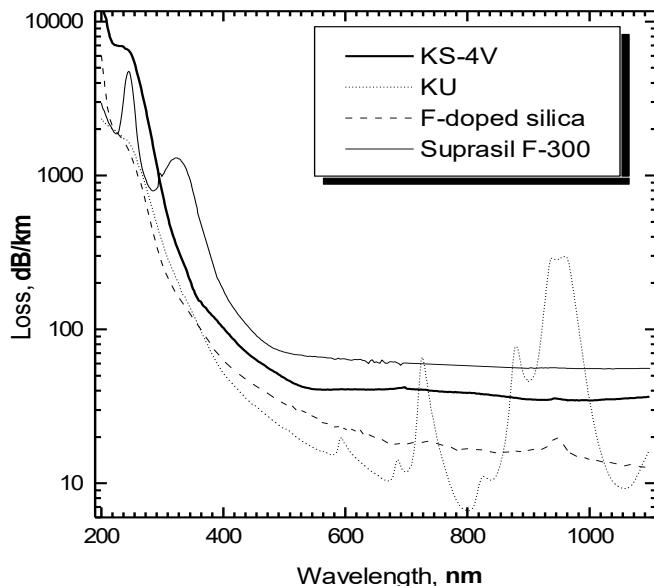


Рисунок 2.1 – Спектры начальных оптических потерь в ВС с различными кварцевыми стеклами в сердцевине: толстая сплошная линия – KC-4B, тонкая сплошная линия – Suprasil F-300, пунктирная линия – стекло, легированное фтором, точечная линия – KU-1. По оси X – длина волны в нм, по оси Y – оптические потери в дБ/км [144].

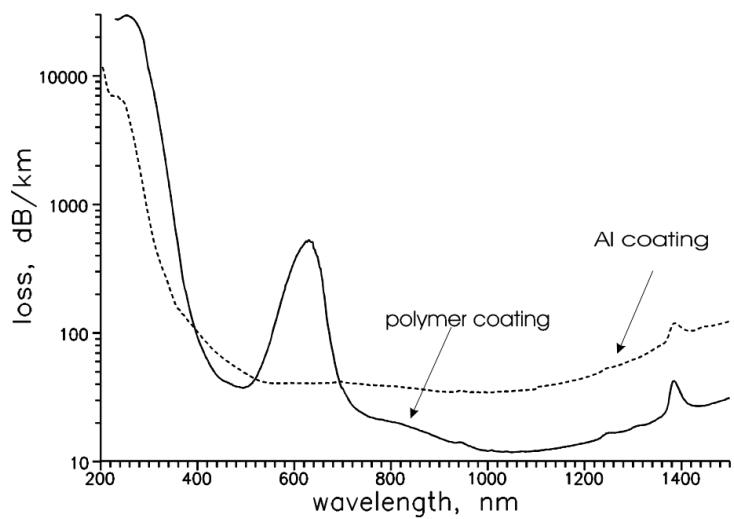


Рисунок 2.2 – Спектры начальных оптических потерь в ВС с сердцевиной из стекла KC-4B, с полимерном (сплошная линия) и алюминиевом (точечная линия) защитных покрытиях. По оси X – длина волны в нм, по оси Y – оптические потери в дБ/км [76].

при вытяжке ВС в выраженных закалочных условиях (быстрое остывание) и отсутствие каких-либо одновалентных атомов для «заличивания» разорванных связей (вытяжка ВС – это процесс многократных разрывов связей Si–O по мере утоньшения ВС и их рекомбинации, а в выраженных «закалочных» условиях этого процесса все связи не успевают рекомбинировать.

Вытяжка с нанесением металлического покрытия по классическому методу «намораживания» [76], [160] не создает столь выраженных «закалочных» условий для ВС – наоборот, при прохождении через емкость с расплавом металла температура ВС повышается, а потом происходит его медленное остывание. Т.е., происходит «отжиг» стекла ВС, при котором разорванные связи успевают рекомбинировать. Поэтому НВОНС, как и Е'-центр с полосой на 215 нм, не проявляются в металлопокрытых ВС с сердцевиной из стекла КС-4В (рисунок 2.2).

Таким образом, малость начальных потерь является важным преимуществом ВС, содержащих гидроксил, так как еще до начала облучения и, очевидно, в самом его начале эти ВС будут предпочтительнее. Кроме того, как отмечалось в Главе 1, технология VAD, необходимая для получения кварцевого стекла, легированного фтором, в России не развита, а, кроме того, ВС, легированный фтором, не проявил столь же малых начальных оптических потерь в коротковолновой области, как и ВС из КУ-1. Поэтому, для отечественного производства предпочтительными по критерию малости начальных оптических потерь в диапазоне ~200-1100 нм являются ВС с сердцевиной с высоким содержанием гидроксила, т.е. ВС из стекла КУ-1.

2.2. Сравнение РНП в ВС с различными кварцевыми стеклами в сердцевине

Четыре ВС (таблица 2.1) были подвергнуты γ -облучению на источниках ^{60}Co при одновременном измерении спектров РНП мной с соавторами и параллельно Гриском в Лаборатории военно-морского флота США («Naval Research Laboratory») [31], [144].

Каждый из четырех ВС был представлен в эксперименте двумя отрезками – основным и опорным, что было необходимо для корректного учета РНП на «хвостах» ВС, тянувшихся от цилиндрического облучателя к биологической защите (рисунке 2.3) и далее к лампе и приемнику света. Все восемь отрезков ВС были намотаны с минимальным натяжением на дюралевую катушку диаметром 18,8 см, которая была размещена внутри облучателя соосно ему (рисунках 2.3 и 2.4). На отрезках ВС, намотанных на катушку, обеспечивалась одинаковая и равномерная по их длине мощность дозы. Длина основного отрезка каждого ВС составляла 2,07 м (три с половиной витка на катушке), а опорного –

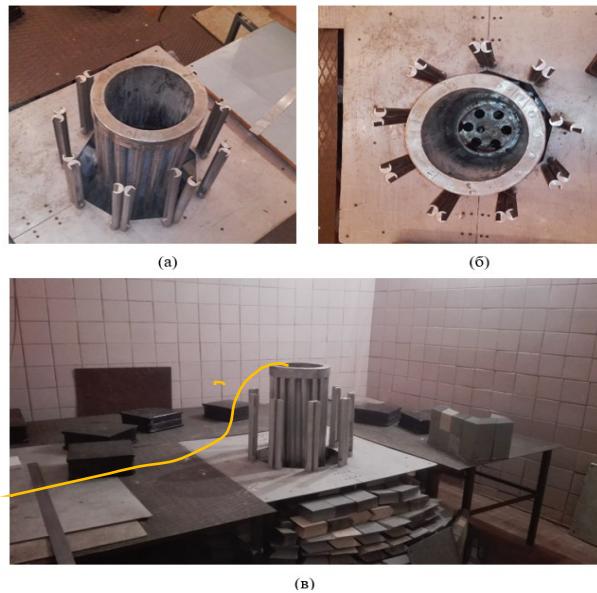


Рисунок 2.3 – Фотографии цилиндрического γ -облучателя (а, б) и камеры с облучателем установки ГУТ-200М (в). Внутренний диаметр γ -облучателя составлял 200 мм. ВС были намотаны на дюоралевую катушку диаметром 188 мм, размещенную в центре γ -облучателя соосно ей (см. рисунок 2.4.). Один из отрезков ВС, идущий от катушки за биологическую защиту, показан оранжевой линией на рисунке 2.3 (в). Все основные и опорные отрезки ВС были проложены в камере облучателя в плотном контакте друг с другом, т.е. все отрезки получали одинаковую дозу вне катушки [161].

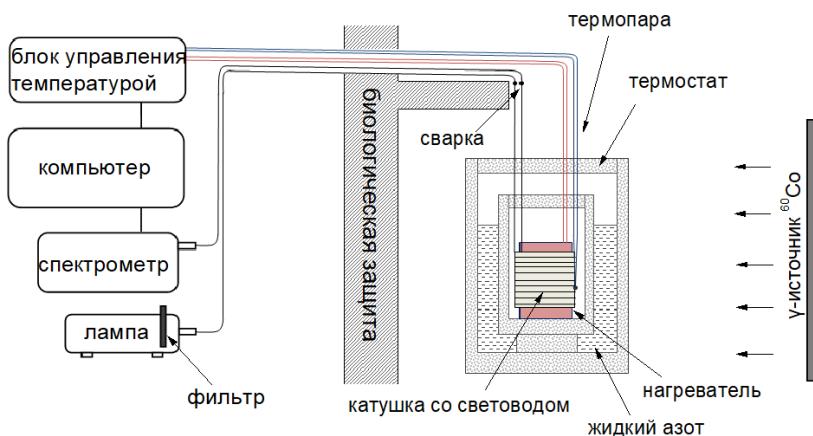


Рисунок 2.4 – Общий вид экспериментальной установки для измерения РНП и его спектров в процессе γ -облучения, использованной в различных экспериментах данной работы. В экспериментах Главы 2 температура катушки не регулировалась и поэтому термостат, термопара, жидкий азот, нагреватель и блок управления температурой не использовались. Также все ВС (черная линия) были протянуты от катушки к лампе и спектрометру без использования сварки в точке входа ВС в камеру источника [161].

0,30 м (полвитка). Вне катушки и основной и опорный отрезок ВС были протянуты в одном волоконной жгуте. Это гарантировало получение обоими отрезками одинаковой дозы вне катушки, в неоднородном радиационном поле камеры облучателя на пути за биологическую защиту. Мощность дозы для отрезков ВС, намотанных на катушку, составила 6,9 Гр(Si)/с в нашем эксперименте и 5,6 Гр(Si)/с в параллельном эксперименте в США. Облучение проводилось непрерывно до получения дозы 11 МГр (12 МГр в США). Температура была несколько выше комнатной из-за радиационного нагрева металлических конструкций облучателя – ~40 °C в нашем эксперименте и 27 °C в США.

На каждой длине в измеряемом спектральном диапазоне РНП $\alpha(\lambda, D)$ рассчитывалось по формуле:

$$\alpha(\lambda, D)[\partial B / \text{км}] = \frac{10}{\Delta L} \cdot \lg \left(\frac{j(\lambda, D) \cdot I(\lambda, 0)}{J(\lambda, 0) \cdot i(\lambda, D)} \right) \quad (2.1)$$

где λ – длина волны, D – доза, i и j – интенсивности выходных сигналов основного и опорного отрезков ВС в процессе облучения, I и J – интенсивности выходных сигналов тех же отрезков до начала облучения, $\Delta L = 1,77$ м – разница длин основного и опорного отрезков.

На рисунке 2.5 сравниваются полученные спектры РНП четырех исследованных ВС при малой дозе 254 Гр. Наименьшее РНП при малых дозах демонстрирует ВС из стекла КУ-1 с большим содержанием гидроксила и малым содержанием хлора. Наибольшее РНП, обусловленное полосой поглощения на ~700-800 нм, проявилось у двух световодов с малым содержанием обоих вышеуказанных примесей. Позже было установлено, что это РНП обусловлено автолокализованными (самозахваченными) дырками (АД, СД, СТН) в сетке кварцевого стекла. При этом присутствие хлора и гидроксила подавляет деформации сетки стекла, на которых и возникают АД (а, как видно из рисунка 2.5, атом фтора, обладающий малым диаметром, в отличие от атома хлора не может подавить деформации и АД в достаточно полной мере).

Интенсивность полос поглощения АД, которые при детальном анализе оказались с центрами на 760 и 660 нм (1,63 и 1,88 эВ), возрастает с увеличением дозы, претерпевает максимум при дозе порядка 5 кГр, а потом снижается в процессе продолжения облучения по мере того, как в сетке стекла происходит радиационно-индуцированное преобразование, ведущие к подавлению деформированных химических связей (этот процесс поясняется ниже в Главе 4). При мегагрейных дозах интенсивность полос АД снижается практически до нуля. Но все эти свойства АД были установлены в последующих работах, в первую очередь, работах Грискома [26], [27], [29]. А данный эксперимент [31] оказался всего лишь третьим в мире наблюдением

оптических полос поглощения СД в видимом спектральном диапазоне, следующим после работ Нагасавы с соавторами [22], [23].

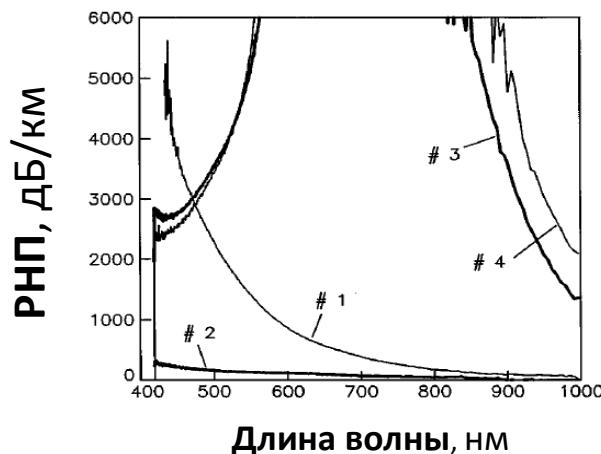


Рисунок 2.5 – Спектры РНП в четырех ВС с различными кварцевыми стеклами в сердцевине при дозе всего 254 Гр (5,6 Гр/с). Номера ВС те же, что и в Таблицы 2.1. Виден резкий рост потерь с максимумом на ~700-600 нм в ВС 3 и 4, не содержащих примеси хлора и гидроксила в сердцевине. Это РНП, как оказалось, обусловлено поглощением СД. Наименьшее РНП у ВС с сердцевиной из стекла КУ-1 [31].

На рисунке 2.6 представлена эволюция РНП каждого из четырех световодов с дозой за всю кампанию вплоть до 11 МГр, финальной дозы.

Поведение ВС из стекла КС-4В характеризуется сначала быстрым ростом, а потом монотонным снижением РНП из-за СД, начиная с килогрейных доз. Поглощение СД зануляется к дозе ~1-2 МГр, после чего при дальнейшем облучении вплоть до 11 МГр мы наблюдаем лишь шумовые хаотичные изменения РНП в диапазоне 0,4-0,55 мкм, при этом и величина РНП (1-2,5 дБ/м) и его форма существенно не меняются с дозой (рисунок 2.6 а).

Качественно так же эволюционирует РНП в ВС со фтором в сердцевине (рисунок 2.6. б). Разница в том, что в японском ВС оказалось несколько более выражена полоса РНП немостикового атома кислорода с центром на $\lambda=0,63$ нм. Это, очевидно, связано с шестикратно большим содержанием гидроксида (3 против 0,5 ppm) – механизмы образования предшественников немостикового атома кислорода из-за примеси гидроксила обсуждаются в следующем подразделе 2.3.

У световода КУ-1 (рисунок 2.6 в) в течение всего облучения наблюдался монотонный рост полос немостикового атома кислорода NBOHC с центром на $\lambda \sim 630$ нм (1,97 эВ) и его гигантской полосы на $\lambda = 260$ нм (виден только ее хвост).

ВС из стекла F-300 демонстрирует монотонно увеличивающиеся с дозой УФ хвосты широких полос РЦО, связанных с хлором: Cl⁰-центра с максимумами в ближней УФ области на 3,26 и 3,65 эВ (360 и 340 нм, соответственно) [11]. Этот РЦО, очевидно, возникает в результате радиационно-индуцированного отрыва нейтрального атома хлора от кремния (или кислорода) и его «застревания» в междуузлии сетки. Однако, кроме хлорного РЦО у этого ВС наблюдается и полоса немостикового атома кислорода на $\lambda = 630$ нм, заметного на «хвосте» Cl⁰-центра при мегагрейных дозах (рисунок 2.6 г). Это может свидетельствовать о том, что хлор в сетке стекла образует не только «естественную» связь

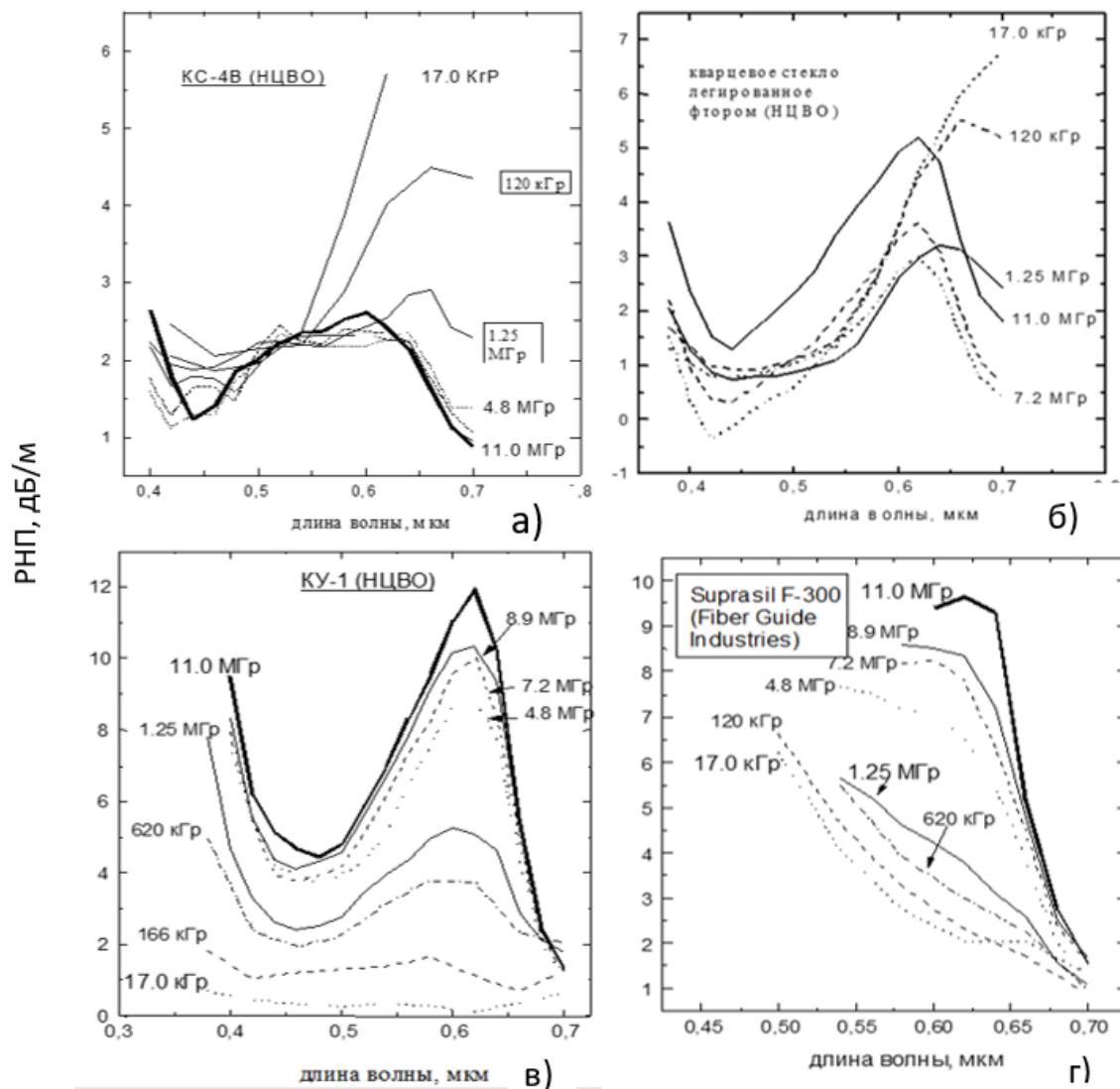


Рисунок 2.6 – Дозная зависимость спектров РНП в четырех световодах с различным типом кварцевого стекла в сердцевине. По оси Y – РНП в дБ/м.

с кремнием, но и «неестественную» с кислородом. Именно радиационно-индуцированный разрыв этой связи и может объяснить появления РЦО немостикового атома кислорода в ВС с большим содержанием хлора. При этом отметим, что связь Cl–O является слабой и после разрыва с высокой долей вероятности не восстанавливается. Связь же Cl–Si – более сильная и с более высокой долей вероятности восстанавливается после разрыва. Поэтому основным источником Cl⁰-центра (нейтрального атома хлора в междуузлии сетки) могут являться связи Cl–O, а не Cl–Si, о чем свидетельствует и рост концентрации немостикового атома кислорода NBOHC с дозой.

Наконец, рассмотрим еще один эффект, проявившийся у ВС с низким РНП в области ~400-550 нм – ВС из стекол КС-4В и кварцевого стекла, легированного фтором (рисунки 2.6 а,б). Кажущиеся «шумовые» флуктуации РНП в этой спектральной области связаны с эффектом радиационного усиления света за счет вынужденной люминесценции КДЦ-2 (ODC(II), двухкоординированного атома кремния) с полосой поглощения на $\lambda=248$ нм (5 эВ) [11]. Этот РЦО имеет полосы люминесценции на 4,4 и 2,7 эВ. Люминесценция радиационно-возбужденного КДЦ-2 в полосе 2,7 эВ ($\lambda=460$ нм, синий свет) и ответственна за наблюдаемый эффект радиационного усиления света в области $\lambda\sim400-550$ нм. Вынужденно излученный фотон из возбужденного состояния КДЦ-2 физически неотличим от фотона зондирующего света. По существу, это однопроходный лазер с ядерной накачкой. Флуктуации рассчитанного по (2.1) РНП обусловлены тем, что интенсивность зондирующего света в процессе трехнедельного эксперимента могла варьироваться от дозы к дозе, т.е. варьировался относительный вклад вынужденно излученного света в общий сигнал. Отметим, что для одной из доз (7,2 МГр) РНП в ВС, легированном фтором, вообще оказалось отрицательным. Действительно радиационно-индуцированное усиление света в области ~400-550 нм является полезным эффектом, так как позволяет компенсировать РНП.

Заметим, в заключение, что усиление света проявилось только при мегагрейных дозах. Это связано с тем, что концентрация КДЦ-2 растет как квадрат дозы, так как требует разрыва двух связей у одного атома кремния.

На рисунке 2.7 дано сравнение всех четырех ВС в процессе облучения при финальной дозе 11 МГр. Наименьшее РНП у ВС из стекла КС-4В. Несколько большее РНП (из-за большей полосы NBOHC на 630 нм) – у японского экспериментального ВС со фтором в сердцевине. Напомним, что последние два ВС проявили гигантское переходное поглощение при дозах, ниже ~1 кГр, обусловленное полосами СД на 660 и 760 нм. У ВС из стекла Suprasil F-300 удалось измерить РНП только на больших длинах волн (>0,6 мкм),

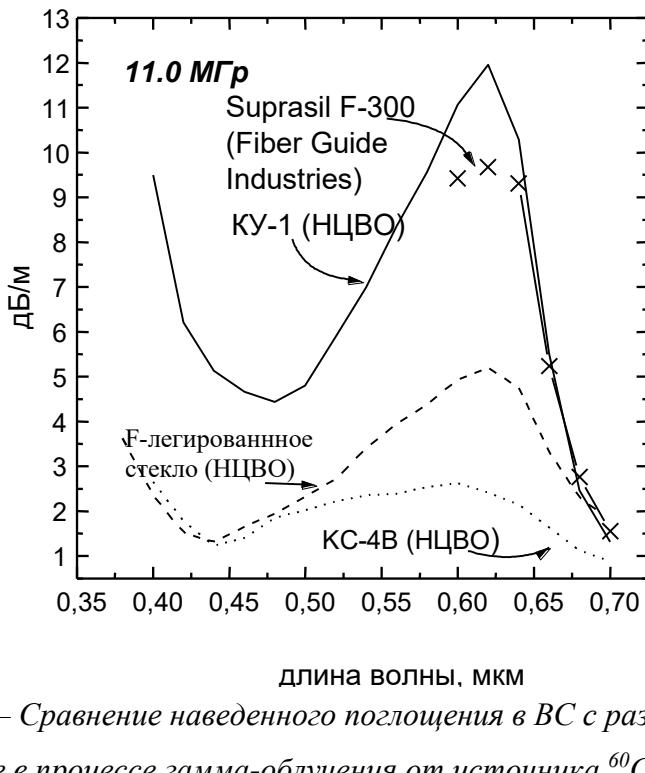


Рисунок 2.7 – Сравнение наведенного поглощения в ВС с различным типом кварцевого стекла в сердцевине в процессе гамма-облучения от источника $^{60}\text{Со}$ при дозе 11 МГр (6,9 Гр/с). Сплошная линия – ВС из стекла КУ-1, кресты – ВС из стекла Suprasil F-300, пунктирная линия – ВС из кварцевого стекла, легированного фтором, точечная линия – ВС из стекла КС-4В. По оси Y – РНП [144].

так как на меньших длинах волн РНП резко возрастало из-за «хвоста» Cl^0 -центра и превышало динамический диапазон. Кроме «хвоста» РНП из-за Cl^0 -центра, у этого ВС проявилась полоса НВОНС на $\lambda \sim 630$ нм. Наибольшее РНП показал ВС из стекла КУ-1, у которого, как видно, РНП определяется полосами немостикового атома кислорода НВОНС на $\lambda = 610\text{--}630$ и 260 нм.

Таким образом, предпочтительным для применений при мегагрейных дозах являются ВС с малым содержанием и гидроксила и хлора – стекло КС-4В, а для применений при малых дозах (<1 МГр) – ВС с высоким содержанием гидроксила и малым содержанием хлора – стекло КУ-1 или его аналог Suprasil F-100. Эти стекла обеспечивает и наименьший уровень начальных оптических потерь в ВС в диапазоне длин волн $\sim 200\text{--}1100$ нм.

Из многочисленных экспериментов различных авторов было ясно, что предшественники РЦО возникают в ВС из стекла КУ-1 в процессе изготовления преформы при нанесении фторсиликатной оболочки на стержень. Было установлено, что РНП в кварц-полимерных ВС из стекла КУ-1 многократно меньше, чем в аналогичных ВС со фторсиликатной оболочкой. Таким образом, было актуальной задачей установить

микроскопические механизмы образования предшественников РЦО при изготовлении преформы ВС из стекла КУ-1 и, основываясь на этом знании, предложить пути оптимизации технологии. Эти вопросы рассматриваются в следующем подразделе.

2.3. Физические механизмы образования предшественников РЦО при изготовлении преформы ВС нанесением фторсиликатного слоя на опорный стержень

Как показано в Главе 1, «фундаментальными» РЦО в кварцевом стекле являются НВОНС ($\equiv\text{Si}-\text{O}\bullet$, где « \equiv » и «—» обозначают химические связи в сетке стекла, а « \bullet » – валентный электрон, не участвующий в химической связи) и «парный» ему Е'-центр ($\equiv\text{Si}\bullet$) (см. напр. [9]). Эти РЦО возникают одновременно, если происходит разрыв регулярной связи в стекле. Полосы поглощения центра окраски немостикового атома кислорода на ~2.0 и 4.8 эВ – основной фактор РНП в таких ВС (см. напр. [144]). Единственная полоса поглощения Е'-центра (5.8 эВ) лежит вне спектральной области, на которую можно рассчитывать при работе на сравнительно длинных отрезках ВС (начальные оптические потери в ВС в этой области ~ 0.5-2 дБ/м), но которая весьма актуальна при использовании коротких отрезков ВС для передачи излучения УФ-лазеров [162, 163].

Было известно, что именно процесс изготовления преформы приводит к деградации радиационной стойкости будущего ВС. Было установлено [164], что в процессе изготовления преформы, состоящем в нанесении на опорный стержень из кварцевого стекла (сердцевину будущего ВС) фторсиликатного слоя (светоотражающей оболочки будущего световода), возникают «предшественники» немостикового атома кислорода НВОНС. Фторсиликатный слой при этом осаждается в результате химических реакций в плазменном факеле горелки при подаче в нее газов SiCl_4 , O_2 и $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$. Температура в факеле плазменной горелки при осаждении фторсиликатного стекла - 1600-1900 °С (POD-процесс) [61]. Было установлено, что концентрация предшественников РЦО немостикового кислорода, возникающих в POD-процессе, неравномерна по сечению сердцевины: она минимальна в центре сердцевины и возрастает по мере удаления от центра [164].

В работе [165] Грискомом сделана попытка объяснения образования предшественников немостикового атома кислорода в POD-процессе. Был предложен механизм, согласно которому атомы или молекулы фтора проникают в материал опорного стержня и реагируют с парными ОН-группами с образованием на их месте пероксидной связи $\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}$ и молекул HF в междоузлии сетки (рисунок 2.8). Пероксидная связь является

очень слабой, и, если разрывается под действием ионизирующего излучения при комнатной температуре, то уже не восстанавливается. Таким образом, пероксидная связь с большой вероятностью является предшественником двух РЦО немостикового атома кислорода.

Модель Грискома

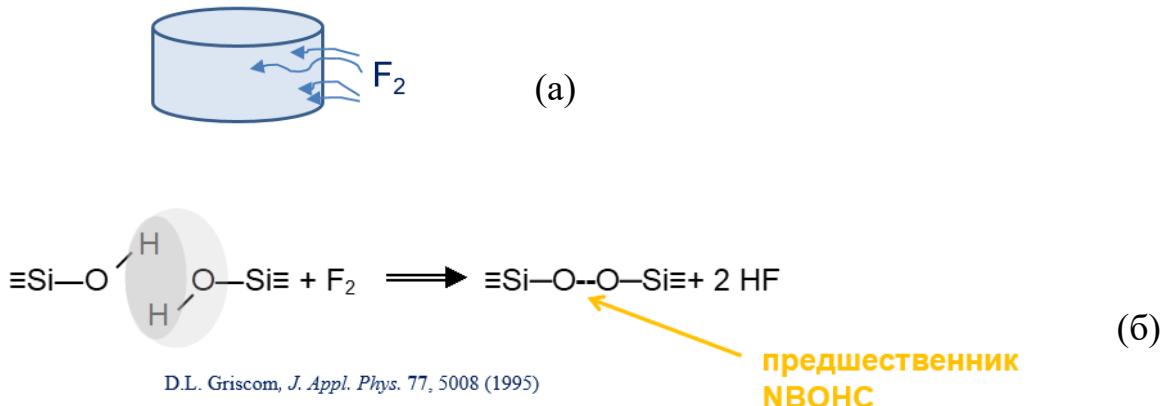


Рисунок 2.8 – Модель Грискома образования предшественников NBOHC при изготовлении преформы ВС по методу POD. (а) – проникновение молекул фтора в стекло опорного стержня; (б) – взаимодействие молекул фтора с парными OH-группами в стекле с образованием «слабой» пероксидной связи – предшественника NBOHC – и молекулы HF в междоузлии сетки стекла [165].

В [151] мы начали исследование радиального распределение парных РЦО Е'-центра и немостикового атома кислорода (по полосам поглощения на 5.8 и 4,8 эВ соответственно), наведенных гамма-излучением в кварцевых стержнях и преформах из кварцевых стекол. Оказалось, что концентрация предшественников немостикового атома кислорода возрастает в преформах от центра к периферии, как и в ВС, при этом их концентрация тем выше, чем больше температура и продолжительность термического воздействия на стержень в POD-процессе независимого то того, присутствовали или нет фторсодержащие реагенты в газовой смеси в плазме. Из этих экспериментальных фактов нами был сделан вывод, что предшественники РЦО немостикового атома кислорода возникают не по механизму, предложенному в [165], а являются термоиндуцированными. При этом процесс вытяжки ВС не должен приводить к сколь либо заметному увеличению концентрации предшественников немостикового атома кислорода из-за малой длительности термического воздействия при вытяжке по сравнению с POD-процессом. Кроме того, очевидно, что в случае стекла с большим количеством гидроксила течение

(утоньшение) стекла при вытяжке не должно приводить к созданию новых предшественников, т.к. они тут же пассивируются атомами водорода. Такая картина согласуется с наблюдениями в [164].

Вышеописанные результаты относятся к стержням и заготовкам из стекла КУ-1 с большим содержанием гидроксила и малым содержанием хлора. А в стержнях из стекла КС-4В с малым содержанием и хлора и гидроксила, как оказалось, предшественники немостикового кислорода в POD-процессе не создаются [151].

Соотношение радиального распределения термоиндуцированных предшественников РЦО Е'-центра и НВОНС в стержнях из стекла КУ-1, прошедших термическую обработку в POD-процессе, оказалось весьма сложным, и поэтому никакого конкретного микроскопического механизма возникновения этих предшественников нам выдвинуть в [151] не удалось.

Позже [18] мы повторили гамма-облучение и провели с большей точностью измерения радиального распределения РЦО Е'-центра и НВОНС в образцах из работы [151], проанализировали соотношение концентраций этих парных РЦО и на основе этого анализа определили предшественников РЦО и термоиндуцированные механизмы их образования в процессе изготовления преформы ВС.

Экспериментальными образцами в нашем исследовании были поперечные срезы стержней (толщиной 5 мм), выточенных из объемных образцов двух российских кварцевых стекол - КУ-1 и КС-4В, и прошедших различную предысторию термического воздействия.

Напомним, что стекло КУ-1 изготавливается по широко распространенной технологии пламенного гидролиза тетрахлорида кремния. Стекло содержит большую концентрацию гидроксила (~ 800 ppm в наших образцах) и малую концентрацию хлора (~ 80 ppm). Стекло КС-4В содержит $\sim 0,2$ ppm гидроксила and ~ 20 ppm хлора [76], [154], [155].

Стержни из обоих стекол были длиной 200 мм и диаметром 20 мм. Образцы №1 и №9 (Таблица 2.2) – это поперечные срезы исходных стержней из стекол КУ-1 и КС-4В соответственно. Образцы №8 и №10 – это поперечные срезы заготовок (преформ) из этих стержней, изготовленных путем нанесения слоя фторсиликатного стекла на боковую поверхность стержней в POD-процессе. Концентрация фтора во фторсиликатной оболочке этих заготовок составила 6.5 at.%, а ее толщина – 2 мм.

Еще пять образцов (№3 – №7) были получены из стержня КУ-1, пять продольных участков которого длиной 4 см каждый были один за другим обработаны в факеле

Таблица 2.2 – Исследованные образцы из стекол КУ-1 и КС-4В и условия их изготовления.

№ образца (режим термооб- работки)	Тип стекла	Тип горелки (технология)	Время обработки (мин./см)	Хим. состав пламени горелки	Темпера- тура в зоне обработки (°C)	Толщина слоя F:SiO ₂ (мм)
1	КУ-1	исходный стержень				
2 (сплавление)		кислородно-пропановая («штабик в трубке»)	4	O ₂ + C ₃ H ₈	1800-2000	не наносился
3 (полировка)		плазменная (POD)	2	O ₂	2000	
4 (осаждение)			12	O ₂ + C ₂ F ₃ Cl ₃ + SiCl ₄	1600	0,2
5 (осаждение)			36		1900	
6 (осаждение)					2100	0,6
7 (травление)						не наносился
8 (осаждение)			120	O ₂ + C ₂ F ₃ Cl ₃ + SiCl ₄	1700-1900	2
9	КС-4В	исходный стержень				
10 (осаждение)		плазменная (POD)	120	O ₂ + C ₂ F ₃ Cl ₃ + SiCl ₄	1700-1900	2

плазменной горелки POD-установки (рисунок 2.9) при различных «нестандартных» режимах по составу газовой смеси в плазменном факеле, температуре и продолжительности температурного воздействия (температура измерялась пирометром в

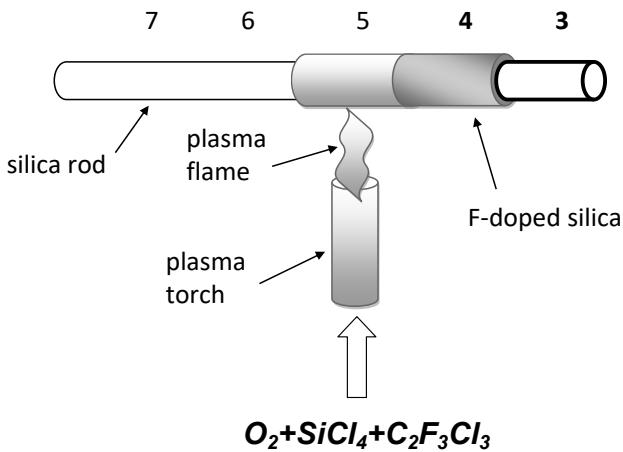


Рисунок 2.9 – Изготовление экспериментальных образцов из стекла КУ-1 в пламени (“plasma flame”) плазменной горелки (“plasma torch”) POD-установки. Изготовление образцов 3 и 4 завершено (виден осажденный фторсиликатный слой на образце 4). Сейчас происходит изготовление образца 5. Изготовление образцов 6 и 7 еще не началось [18].

месте контакта плазменного факела и стержня). При обработке трех из этих образцов (№ 4-6) состав газовой смеси был «стандартным» и осаждение слоя фторсиликатного стекла на стержень осуществлялось. Эти образцы отличались по температуре и продолжительности термообработки. Образцы № 4 и № 5 отличались только длительностью и, как следствие, толщиной осажденного слоя. Образцы № 5 и № 6 отличались только температурой в зоне осаждения (при этом одинаковыми были состав газовой смеси, длительность термической обработки и толщина осажденного слоя). При получении образцов № 3 и № 7 в плазменную горелку подавался только кислород, при этом в последнем случае было заметно травление (утоньшение) исходного стержня из-за чрезвычайно высокой температуры.

Обработка каждого последующего участка стержня начиналась после полного завершения обработки предыдущего. Стержень осуществлял возвратно-поступательное движение относительно горелки, так что горелка доходила до конца участка (или до конца стержня при изготовлении образцов № 8 и № 10) и возвращалась к его началу. В обоих направлениях движение происходило с постоянной скоростью 3.3 мм/с. Одновременно с этим стержень вращался с частотой 1 Гц. Продольный размер плазменной горелки составлял 8 мм.

Образец № 2 был изготовлен по технологии «штабик в трубке» [153]. Стержень из стекла КУ-1 был помещен в трубку, на внутреннюю поверхность которой по методу

SPCVD [64] был предварительно нанесен фторсиликатный светоотражающий слой. После этого трубка была сплавлена со стержнем в пламени кислородно-пропановой горелки. Преформы, из которых были сделаны образцы № 2, 8 и 10, и участки стержня КУ-1, из которого были сделаны образцы № 3-7, были различной длины (200 и 40 мм соответственно). Поэтому, чтобы сравнить продолжительность термообработки образцов в POD-процессе или при сплавлении трубы со стержнем в технологии «штабик в трубке», мы характеризуем ее как полную продолжительность термообработки, приведенную к единице длины заготовки или единице длины соответствующего участка стержня КУ-1 (см. Таблицу 2.2).

Все исследованные поперечные срезы стержней (образцы № 1-10) были толщиной 5 мм (рисунок 2.10).

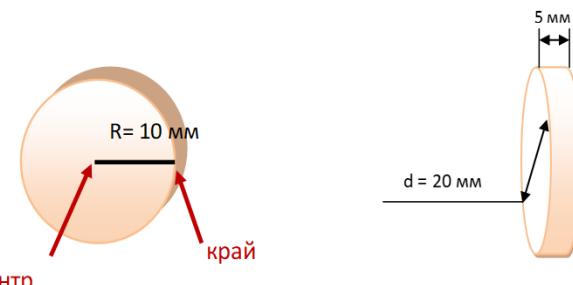


Рисунок 2.10 – Образцы в форме поперечных срезов («шайб»), вырезанных из стержней и преформ, и их размеры.

Через 30 дней после изготовления, образцы были гамма-облучены на источнике кобальт-60. Образцы № 2-8 были облучены до дозы 1,00 МГр, а образцы № 1, № 9 и № 10 до дозы 1,27 МГр. Мощность дозы составила 2,0 Гр/с (SiO_2), а температура облучения ~ 35 °С.

До и после γ -облучения в образцах измерялось радиальное распределение спектров оптических потерь в спектральном диапазоне 200–400 нм. Измерения после γ -облучения проводились через 20-35 дней после завершения облучения; при этом в интервале времени от завершения облучения и до измерения образцы находились при комнатной температуре. Таким образом, измерялась стабильная при комнатной температуре составляющая радиационно-наведенного поглощения, и очевидно, небольшая разница во времени между облучением и измерением не могли сколь либо заметно повлиять на результаты нашего сравнительного эксперимента.

Спектры оптических потерь измерялись при помощи волоконного спектрометра на диодной линейке S2000 фирмы «Ocean Optics». Приемный световод спектрометра имел диаметр сердцевины 200 мкм, что с учетом ненулевой апертуры падающего светового пучка обеспечивало пространственное разрешение $\sim 0,5$ мм. Образец размещался на трехкоординатном микрометрическом столике и перемещался относительно приемного световода, при этом приемный световод и сфокусированное пятно от источника света – дейтериевой лампы – оставались неподвижными (рисунок 2.11).

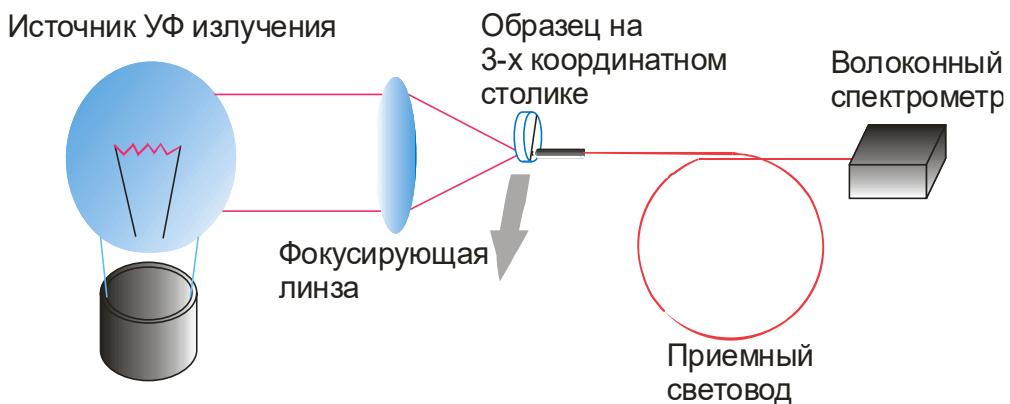


Рисунок 2.11 – Схематичное изображение установки для измерения радиального распределения РНП в поперечных срезах преформ (стержней). С помощью микрометрической подачи осуществлялось смещение образца перпендикулярно падающему световому пятну и приемному световоду. Световое пятно и приемный световод до установки образца были сьюстированы по критерию максимума принимаемого светового сигнала.

Оптические потери были нулевыми до облучения, поэтому потери, измеренные после облучения, интерпретировались как РНП. Один из измеренных спектров в качестве примера приведен на рисунке 2.12. Видно, что спектр не описывается только двумя полосами интересующих нас РЦО: NBOHC и Е'-центра. Поэтому, чтобы из спектров поглощения определить амплитуды полос этих РЦО, потребовалось более точное разложение спектров на гауссовые составляющие. Мы проделали такое разложение с помощью программы Origin. Кроме полосы NBOHC с центром на 4.80 эВ и полной шириной на полувысоте (full width at half maximum, FWHM) $\Delta=1.07$ эВ и полосы Е'-центра с центром на 5.80 эВ и $\Delta=0.80$ эВ (параметры полос взяты из [9]) для точной аппроксимации экспериментального спектра суммой гауссиан потребовалось еще четыре полосы с параметрами, близкими к параметрам известных из литературы полос.

Центрь этих дополнительных полос были на 6.85, 5.47, 5.06 и 3.87 эВ, а полные

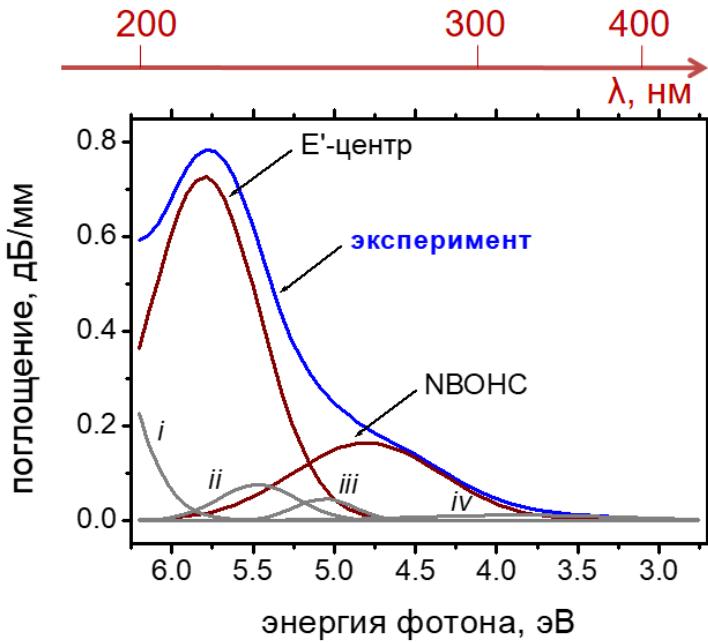


Рисунок 2.12 – Типичный измеренный спектр РНП в образцах из Табл. 2.2 (синий) и его разложение на гауссовые составляющие – Е'-центр, NBOHC (коричневые) и четыре виртуальные полосы i-iv (серые) [18].

ширины на полувысоте (FWHM) составили 0.80, 0.57, 0,42 и 1,44 эВ соответственно. Хотя эти полосы использованы в расчете как «виртуальные», они отражают реальные РЦО, которые могли возникнуть в наших образцах в результате гамма-облучения. Первая из этих полос описывает суммарный вклад полос из вакуумного УФ, среди которых доминируют полоса кислородной вакансии (КДЦ-1, ODC(I)) на 7.6 эВ и NBOHC на 6.8 эВ [162, 166]. Полосы на 5.47 и 5.06 эВ – это, по всей вероятности, совокупный эффект Е'β-центра (5.4 эВ [10]), пероксирадикала (4.8 эВ [10]), H(I)-центра (5.28 эВ [167]) и двухкоординированного кремния (~5 эВ [168]). Наконец, очень слабая полоса на 3.87 эВ могла быть вызвана молекулярным хлором или пероксидными связями (по данным разных работ, оба из этих дефектов могут давать полосу на 3,8 эВ [9]). Параметры полос РНП *i-iv* и их природа даны в таблице 2.3.

Из рисунка 2.12 видно, что вклад Е'-центра и NBOHC в поглощение на 5.80 и 4.80 эВ является доминирующим и составляет ~ 85-95%. Отметим также, что разложение спектра на 6 гауссиан, вообще говоря, неоднозначно. Мы оцениваем точность в определении амплитуд Е'-центра и NBOHC в силу неоднозначности разложения в ± 3%.

Амплитуды полос Е'-центра и НВОНС, определенные из экспериментальных спектров и последующего их разложения на гауссианы, использовались для построения радиальных распределений этих парных РЦО в образцах № 1-10. Анализ радиальных распределений с учетом режимов термообработки каждого из образцов позволил

Таблица 2.3 – Параметры «виртуальных» гауссовых полос РНП, проявившихся в образцах поперечных срезов стержней и преформ из стекол КУ-1 и КС-4В, и их природа.

Полоса	Центр полосы, эВ	FWHM, эВ	Природа полосы,	Ссылки
I	6,85	0,80	=Si–Si≡ (7,6 эВ) НВОНС (6,8 эВ)	[162], [166]
II	5,47	0,57	E'β–центр (5,4 эВ)	
III	5,06	0,42	=Si–O–O• (4,8 эВ) H(I)-центр (5,28 эВ) =Si: (~5,0 эВ)	[10], [167], [168]
IV	3,87	1,44	Cl ₂ (~3,8 эВ) ≡Si–O–O–Si≡ (~3,8 эВ)	[9]

определить термоиндуцированные процессы, происходящие на стадии изготовления заготовки и приводящие к снижению радиационной стойкости будущего ВС из-за образования предшественников РЦО.

Рассмотрим сначала радиальные распределения двух парных РЦО в стержнях, не подвергавшихся обработке в POD-процессе (образцы №1, 9, рисунок 2.13). Концентрации обоих РЦО монотонно возрастают от центра к периферии стержней, при этом в центральной области имеется «плоский» участок, на котором концентрации РЦО практически не меняются. Более протяженный участок неизменной концентрации у стержня КС-4В, от центра до $r \approx 7$ мм.

Поскольку, как мы ранее установили в [151], предшественники этих РЦО являются термоиндуцированными, логично будет предположить, что увеличение концентраций предшественников РЦО на периферии стержней обусловлено термическим воздействием на стекло при выточке стержня из були. Видно, что результат этого воздействия оказался сильнее для стекла КУ-1, чем КС-4В. В центральной области, по мере удаления то зоны

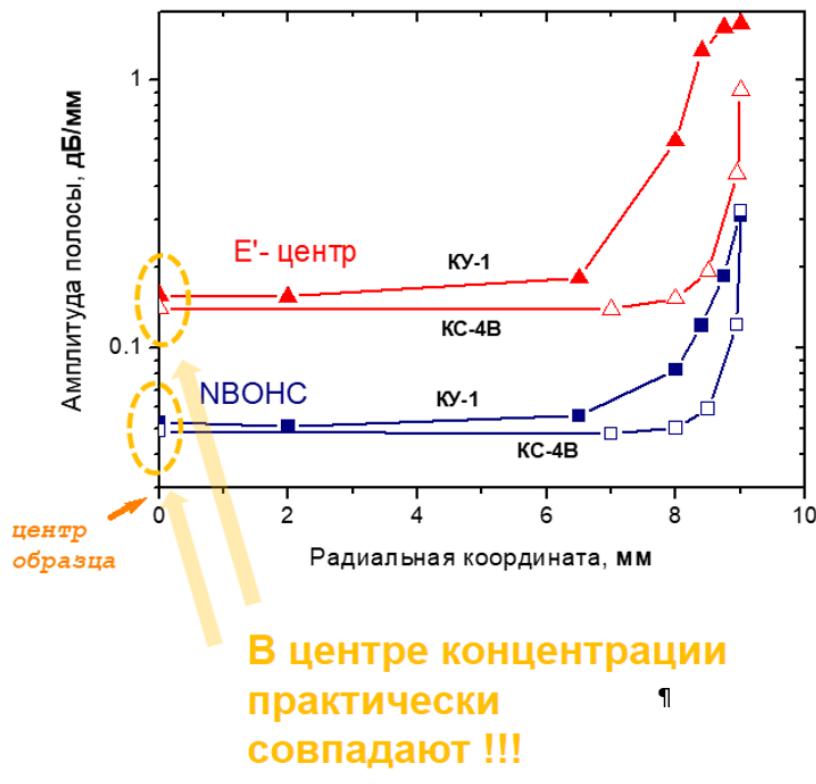


Рисунок 2.13 – Радиальные распределения амплитуд полос «парных» дефектов E' -центра (красные символы) и NBOHC (синие символы) в облученных поперечных срезах стержней из стекол КУ-1 (закрашенные символы) и КС-4В (пустые символы) – образцы №1 и №9 соответственно [18].

нагрева при выточке, эффект от термического воздействия затухает, и центральные точки, очевидно, соответствуют стеклу, не подвергвшемуся термическому воздействию. Наше внимание привлекает тот факт, что в центре обоих стержней концентрации «парных» РЦО практически совпадают. Это может означать лишь то, что в центре РЦО образовались из одних и тех же предшественников. Общим предшественником для столь разных стекол могут быть лишь Si-O связи, а конкретно, напряженные Si-O связи в малозвенных (а следовательно, напряженных) кольцах (понятно, что разница в концентрации гидроксильных групп в 800 ppm не может приводить к сколь либо заметной разнице в звенности колец в стеклах). Поэтому мы можем заключить, что оба РЦО имеют одинаковую концентрацию в центре стержней ($C_{[NBOHC]} = C_{[E']}$). С большей точностью это равенство выполняется в центре стержня КС-4В, так как этот стержень оказался менее чувствительным к термическому воздействию при выточке и поэтому концентрации обоих РЦО неизменны в более широкой радиальной области, в которой влияние выточки не проявилось (рисунок 2.13).

Для центральной точки стержня КС-4В (т.е. при равной концентрации обоих РЦО) соотношение амплитуд полос этих РЦО равно 2.9. Отметим, что в стержне из стекла КУ-1 это соотношение 3.0, т.е. немного больше из-за того, что $C_{[E']}$ слегка больше, чем $C_{[NBOHC]}$ (объяснение этому факту дается ниже).

Теперь по формуле Смакулы мы можем определить соотношение сил осцилляторов этих полос. Будем использовать формулу Смакулы в виде (25) из [9]:

$$Cf \approx 8.72 \times 10^{16} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha \Delta \times \left[cm^{-2} eV^{-1} \right] \quad (2.2)$$

где C – концентрация центра окраски, выраженная в см^{-3} , f – сила осциллятора полосы поглощения центра окраски, n – показатель преломления в этой полосе поглощения, α – амплитуда полосы поглощения, выраженная в обратных сантиметрах, Δ – ширина полосы поглощения на полувысоте (full width at half maximum, FWHM), выраженная в эВ. Используя данные для спектральной зависимости показателя преломления из [169] ($n(5.8 \text{ eV}) = 1.534$ и $n(4.8 \text{ eV}) = 1.504$), вычисляем зависящий от показателя преломления множитель в (2.20) и получаем отношение сил осциллятора двух наших РЦО $f(E') / f(NBOHC) = 2.08$ (при этом мы учли, что при их равной концентрации амплитуды их полос поглощения соотносятся как $\alpha_{E'} / \alpha_{NBOHC} = 2.9$).

Сопоставим этот результат с литературными данными. Подробный обзор [9] нам дает $f(E')=0.14$ и $f(NBOHC)\approx 0.05$ (т.е. $f(E') / f(NBOHC) = 2.8$). Это значение неплохо совпадает с нашим результатом 2.08. Однако мы полагаем, что наше соотношение сил осцилляторов, тем не менее, даже более точное, и поэтому в дальнейшем при пересчете амплитуд полос поглощения в концентрации РЦО будем считать, что $f(E') = 0.14$ (как и предложено в [9]), а $f(NBOHC) = 0.067$, что с отличной точностью в 25% согласуется со значением из [9].

Итак, теперь мы можем выписать выражение для пересчета амплитуд полос поглощения РЦО в их концентрации:

$$C_{E'} = (4.03 \times 10^{16}) \alpha_{E'} \quad (2.3)$$

$$C_{NBOHC} = (1.17 \times 10^{17}) \alpha_{NBOHC} \quad (2.4)$$

где амплитуды полос выражены в обратных сантиметрах.

На рисунке 2.14 дано сравнение радиальных распределений $C_{[NBOHC]}$ и $C_{[E']}$ для образцов из стекла КУ-1. Для всех образцов $C_{[NBOHC]}$, как и исследовало ожидать, минимальна в центре и монотонно возрастает по мере удаления от центра, при этом величина концентрации в центре тем больше, чем больше была продолжительность и

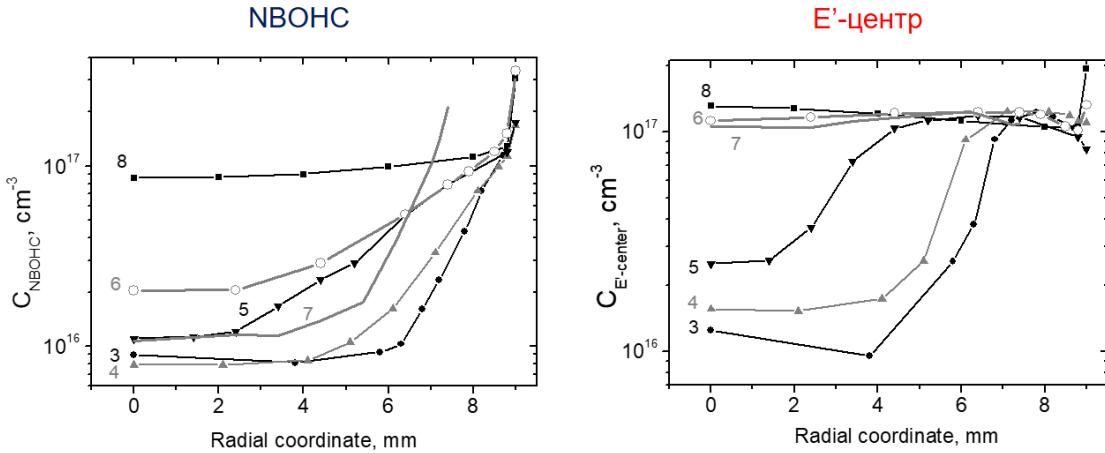


Рисунок 2.14 – Радиальные распределения NBOHC и E'-центра в образцах из стекла KY-1 с разной термической предысторией. Цифрами рядом с кривыми указаны номера образцов по табл. 2.2. По осям X – радиальная координата в мм, по осям Y – концентрация соответствующих РЦО в см⁻³ [18].

температура термообработки (см. таблицу 2.2), что вполне понятно. На самой периферии (последние 1-2 точки) у всех образцов имеет место скачок $C_{[NBOHC]}$, что свидетельствует о том, что в игру вступает еще один механизм термоиндуцированного образования предшественников NBOHC. Это особенно заметно для образца № 8, соответствующего наиболее продолжительной термообработке. У этого образца $C_{[NBOHC]}$ как будто достигает «насыщения» и поэтому практически не зависит от координаты, кроме последней точки. Отметим также, что радиальная зависимость $C_{[NBOHC]}$ для образца №2, не приведенная на рисунок 2.14, практически совпадает с кривой для образца №3. Это совпадение говорит о том, что в смысле количества образовавшихся термоиндуцированных предшественников двукратное увеличение продолжительности термического воздействия оказалось равносильно небольшому уменьшению температуры (на ~100 °C, таблица 2.2).

Теперь интересно будет сконцентрироваться на радиальном распределении второго РЦО – E'-центра. Это распределение не обладает столь же выраженной монотонностью, как распределения NBOHC (рисунок 2.14). Неожиданную и красавейшую физическую картину мы получаем, отложив по оси Y не саму концентрацию $C_{[E']}$, а разницу концентраций двух парных РЦО: $C_{[E]} - C_{[NBOHC]}$ (рисунок 2.15). Видно, что у необработанного стержня (образец №1, рисунок 2.15в) концентрации парных РЦО отличаются только в периферийной области. При этом при увеличении радиальной координаты сначала $C_{[E]}$ сильно возрастает относительно $C_{[NBOHC]}$ (почти на порядок, ср. рисунки 2.14 и 2.15в), достигает максимума и начинает спадать.

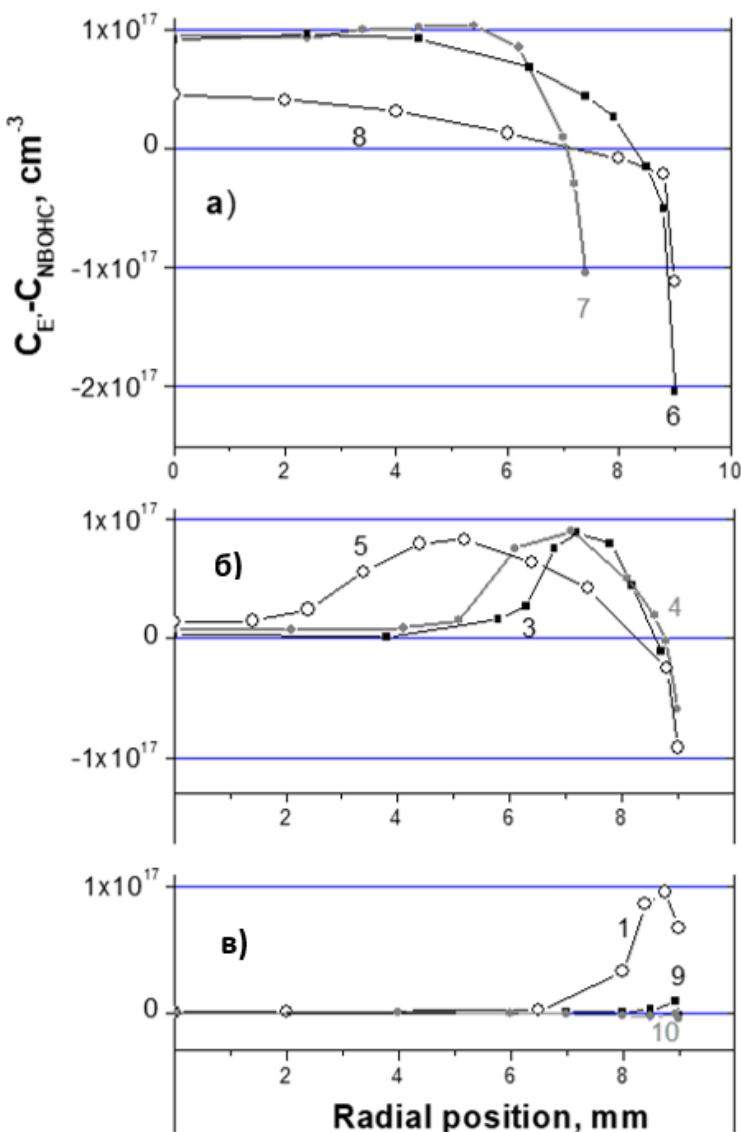


Рисунок 2.15 – Радиальные распределения разницы концентраций Е'-центра и NBOHC в облученных продольных срезах стержней и преформ из стекол КУ-1 и КС-4В. (а) – образцы КУ-1, подвергшиеся самому интенсивному термическому воздействию; (б) - образцы КУ-1, подвергшиеся менее интенсивному термическому воздействию; (в) – образец из КУ-1 №1, являвшийся облученным срезом стержня КУ-1, не испытавшим термического воздействия, и образцы №9 и №10 из стекла КС-4В. По оси X – радиальная координата на срезах в мм; по оси Y – разница концентраций Е'-центра и NBOHC в cm^{-3} [18].

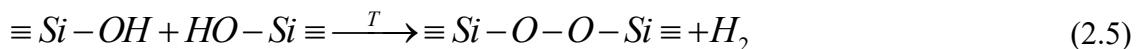
У образцов из стекла КУ-1 с умеренным термическим воздействием (рисунок 2.15 б) вблизи центра концентрации обоих РЦО опять же отличаются несильно, затем $C_{[E']}$ начинает сильно (опять же почти на порядок) превышать $C_{[NBOHC]}$, достигает максимума,

спадает, и у самого края образца становится меньше, чем $C_{[NBOHC]}$. В отличие от образца №1, у образцов № 3-5 $C_{[E']}$ начинает возрастать относительно $C_{[NBOHC]}$ и достигает максимума не на периферии, а в средних значениях радиальной координаты ($r \sim 5-7$ мм). Также, в отличие от образца №1, на периферии $C_{[E']}$ становится меньше $C_{[NBOHC]}$.

При еще большем термическом воздействии (рисунок 2.15 а), максимум величины $C_{[E']} - C_{[NBOHC]}$ смещается еще дальше, в самый центр ($r \sim 0$ мм), а уход в отрицательную область на периферии становится более значительным. Интересно, что максимум значения $C_{[E']} - C_{[NBOHC]}$ хотя и достигается в разных радиальных координатах для разных образцов, максимальное значение $C_{[E']} - C_{[NBOHC]}$ для всех образцов примерно одинаково, порядка $\sim 1 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

И вот, мы, к своему удивлению, замечаем, что кривые на рисунке 2.15 для образцов из стекла КУ-1 очень напоминают радиальные распределения концентрации некого газа при его диффузии внутрь цилиндрического образца извне. Действительно, с увеличением температуры и длительности воздействия максимум кривых расплывается и смещается в сторону центра, так же как вела бы себя радиальная зависимость концентрации газа в стекле. После того, как максимум достиг центра, начинает доминировать диффузионный выход газа из образца и значение «концентрации газа» в максимуме начинает уменьшаться (образец № 8, рисунок 2.15 а). Моделирование диффузии молекулярного водорода извне при наших температурах (таблица 2.2) с помощью программы расчета диффузии H_2 , использованной в [170], указывает на то, что именно молекулярный водород может быть этим газом. В частности, если предположить, что при выточке стержня в междуузлии сетки стекла на самой периферии стержня образовался газ H_2 , то через ~ 10 лет выдержки стержня при комнатной температуре (а стержни были выточены примерно столько лет назад) его концентрация упала бы в разы (но не до нуля), а ее максимум сместился бы на ~ 1 мм вглубь образца. Примерно это мы и наблюдаем у стержня из стекла КУ-1 (образец №1, рисунок 2.15в).

Единственным термоиндуцированным процессом образования H_2 в междуузлии сетки кварцевого стекла КУ-1 в наших условиях является выход водорода из парных OH-групп:



И теперь остается только предположить, что образование РЦО Е'-центра как-то связано с этими освободившимися молекулами H_2 . Определим эту связь.

Остановимся на образцах № 9 и 10 из другого стекла – КС-4В (рисунок 2.15 в). Видно, что изменения в соотношении концентраций РЦО в результате термообработки не происходит: концентрации обоих РЦО совпадают с хорошей точностью и до (образец №9) и после (образец №10) POD-процесса. Понятно, что реакция (2.5) в этих образцах практически не работает, так как концентрация водорода мала.

Очень многое проясняет график зависимости $C_{[E']}$ как функции $C_{[NBOHC]}$ (рисунок 2.16). И здесь нам повезло пронаблюдать вторую красивейшую вещь в данном исследовании. Интересно, что точки для каждого образца на рисунке 2.16 идут в том же

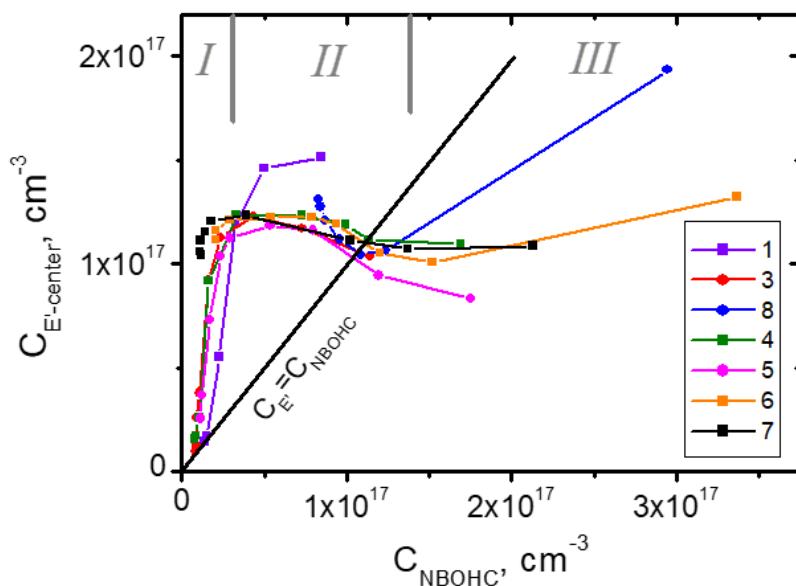


Рисунок 2.16 – Зависимость концентрации E' -центра от концентрации $NBOHC$ при измерении радиальных распределений этих центров в образцах из стекла КУ-1. Цифры обозначают номер образца в Табл. 2.2. По обеим осям концентрации даны в см^{-3} .

порядке, что и на предыдущих рисунках: самая левая точка соответствует центру образца, а самая правая – максимальной радиальной координате. При этом вызывает удивление (и эстетическое удовольствие) тот факт, что ход кривых для всех образцов оказывается очень схожим (качественно одинаковым), несмотря на их столь различное поведение кривых на рисунке 2.15. Немного «выпадает» только образец №1, поскольку был облучен чуть большей дозой – это «выпадение» поэтому закономерно и только подтверждает одинаковость физики образования предшественников РЦО во всех образцах.

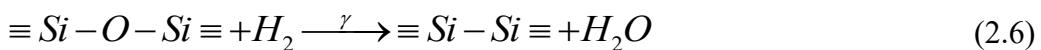
Проведем на рисунке 2.16 прямую $C_{[E']}=C_{[NBOHC]}$. Видно, что концентрации «парных» дефектов различны, причем для $C_{[NBOHC]} \leq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ концентрация E' -центра больше (при $C_{[NBOHC]} \sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ она больше аж в 7-10 раз!), а для $C_{[NBOHC]} \geq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

концентрация Е'-центра меньше. Теперь для дальнейшего рассмотрения удобно выделить на этом графике три области, в каждой из которых доминирует свой процесс образования предшественников РЦО.

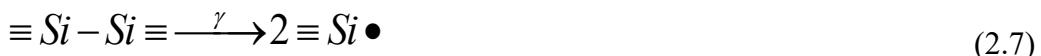
Область I ($C_{[NBOHC]} \leq 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) соответствует центральным частям всех образцов радиальная координата от 0 до $\sim 4\text{-}6.5$ мм (а у образцов №7 и №8 с максимальным термическим воздействием в этой области лежат только первые 2-3 точки). Область I начинается с минимального и одинакового значения концентраций парных дефектов ($C_{[E']} \approx C_{[NBOHC]} \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), которое достигалось в центре образцов с наименьшей термообработкой (№3 и №4). Затем $C_{[E']}$ резко возрастает (в ~ 12 раз) при увеличении $C_{[NBOHC]}$ всего в $\sim 2\text{-}3$ раза.

Сопоставляя рисунки 2.15 и 2.16, делаем вывод, что процессом, определяющим столь резкий рост концентрации Е'-центра в области I, является диффузионное проникновение молекул H_2 в процессе термообработки из более горячей периферии образца, в которой эти молекулы и образуются по механизму (2.5). Температура и время термического воздействия в области I достаточны для того, чтобы такая диффузия происходила, но недостаточны для протекания самой реакции (2.5). Поэтому в области I предшественники NBOHC практически не образуются.

Теперь задумаемся о механизме образования Е'-центра посредством H_2 . Из анализа графиков заключаем, что он двухстадийный и состоит в радиационно-стимулированном выходе кислорода из сетки с образованием молекулы воды в междуузлии и кислородной вакансии в сетке (первая стадия):



А затем происходит радиационно-индуцированный разрыв только что возникших связей $\equiv Si - Si \equiv$ с образованием двух Е'-центров (вторая стадия):



Эти процессы взаимодействия молекулярного водорода со связанным кислородом (2.6) и образования Е'-центров из кислородной вакансии (2.7) удалось убедительно пронаблюдать в [166] с той лишь разницей, что объектом исследования были объемные образцы стекла, намеренно насыщенные водородом извне, а ионизация сетки стекла совершилась излучением F_2 -лазера (7.9 эВ).

Теперь проанализируем область II, примерные границы которой $3 \cdot 10^{16} \leq C_{[NBOHC]} \leq 1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В радиальных распределениях РЦО (рисунки 2.14 и 2.15) ей соответствуют

значения по радиальной координате от $r \sim 4\text{-}6.5$ мм и вплоть до края стержня, исключая 1-2 точки на самой периферии (а у образцов с минимальной термообработкой, № 1 и №3, в область II попадают все периферийные точки).

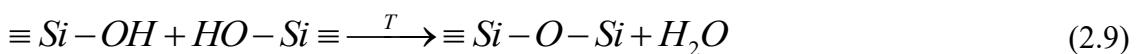
В области II при заметном росте (в ~ 7 раз) концентрации NBOHC концентрация E'-центра как будто достигает пологого максимума и затем начинает медленный спад. Мы сделали вывод, что определяющим процессом здесь является выход водорода из парных гидроксильных групп с образованием пероксидных связей по механизму (2.5). Из пероксидных связей (в силу своей «слабости» пероксидные связи не рекомбинируют) происходит при облучении образование NBOHC, ростом концентрации которого характеризуется область II:



Молекулы водорода, возникшие по реакции (2.5), диффундируют в направлении центра образца и наружу. В центральных областях образцов эти молекулы ведут к образованию РЦО E'-центра по вышеуказанным реакциям (2.6) и (2.7).

Несмотря на постоянную «подпитку» за счет OH-групп, из-за диффузионного ухода концентрация H_2 не увеличивается. На это указывает практически постоянная концентрация РЦО E'-центра во всей области II. Более того, у правой границы области ($C_{[NBOHC]} \sim (1.0\text{-}1.4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) обнаруживается тенденция к снижению $C_{[E']}$. Это связано с уменьшением концентрации H_2 в междуузелье из-за увеличения скорости и времени диффузии молекул H_2 наружу. Другими словами, диффузионный выход молекул H_2 начинает превалировать над их образованием из парных гидроксильных групп. Раз так, то, казалось бы, при дальнейшем увеличении времени или температуры термообработки весь газ H_2 должен выйти из стекла и, как следствие, зависимость $C_{[E]}$ от $C_{[NBOHC]}$ должна устремиться к нулю. Однако вместо этого в области III ($1.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \leq C_{[NBOHC]}$) кривые на рисунке 2.16 проходят через минимум и затем даже проявляют тенденцию к росту.

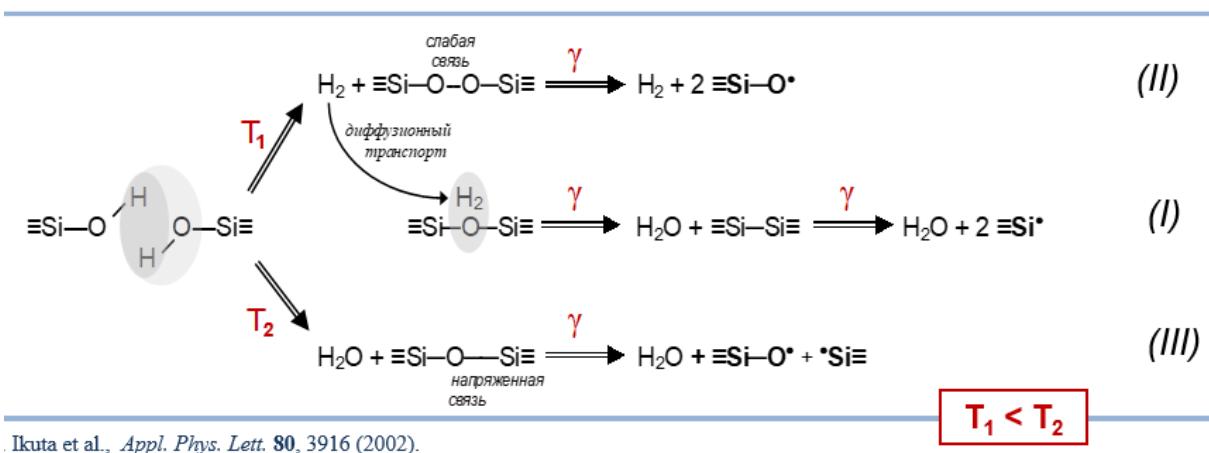
Область III соответствует самым периферийным точкам образцов № 4-8, которые прошли наиболее продолжительные термообработки при наибольших температурах. Ход кривых в области III объясняется тем, что превалирующим процессом при термообработке оказывается выход молекул H_2O из сетки стекла на месте парных OH-групп с образованием напряженных Si-O связей:



Предположение о возможности протекание процесса (2.9) при термообработке было ранее выдвинуто в [171] для объяснения наблюдавшегося там образования Е'-центра в стекле после термообработки и УФ-облучения. А в [172] с помощью квантово-механических расчетов было установлено, что реакция (2.9) является энергетически выгодной.

Образование напряженных Si-O связей при термообработке должно приводить к одновременному росту концентраций обоих РЦО при облучении, что не наблюдается в полной мере только из-за того, что предшественники НВОНС продолжают образовываться еще и по механизму (2.5). Поэтому концентрация НВОНС остается больше. Особенно ярко тенденция к одновременному росту предшественников обоих РЦО проявилась у образца № 8, прошедшего самую продолжительную термообработку. Таким образом, мы должны заключить, что реакция (2.9) имеет больший энергетический порог (энергию активации), чем реакция (2.5). Поэтому процесс выхода молекул воды из сетки не проявлялся в областях I и II на фоне доминирующих в них процессов (2.5)-(2.8).

Рисунок 2.17 обобщает все вышеописанные термоиндуцированные реакции, происходящие в сетке стекла при изготовлении преформы из стекла КУ-1 с высоким содержанием гидроксила. Эти реакции ведут к образованию предшественников РЦО, из которых под действием ионизирующего излучения возникают сами РЦО.



Ikuta et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3916 (2002).

Рисунок 2.17 – Термоиндуцированные и следующие за ними радиационно-индукционные процессы в сетке стекла КУ-1, приводящие к образованию РЦО «немостиковый атом кислорода» (НВОНС) и Е'-центр. Римские цифры обозначают области стержня на рисунке 2.16, в которых эти процессы являются доминирующими.

А теперь обсудим механизм образования предшественников РЦО в образцах № 9 и №10 из стекла КС-4В, построив радиальное распределения РЦО НВОНС в этих образцах (рисунок 2.18). Стекло КС-4В примеси гидроксила практически не содержит, и поэтому термоиндуцированные реакции, связанные с выходом H_2 или H_2O из сетки, не должны быть сколь-либо заметны. Из рисунка 2.18 видно, что в необработанном стержне (образец № 9) РЦО НВОНС плавно возрастают от центра к периферии, и, как следует из сравнения с рисунком 2.15в, оба РЦО возрастают синхронно ($C_{[NBOHC]} = C_{[E']}$). После термообработки в POD-процессе концентрации обоих РЦО не возрастают, а снижаются, оставаясь одинаковыми (образец № 10). Из этих фактов можно сделать вывод, что предшественником обоих РЦО в стержне из стекла КС-4В являются напряженные Si-O связи, вмороженные в стекло при выточке стержней из були, которая, по-видимому, сопровождалась быстрым охлаждением. Во время POD-процесса имело место не образование новых напряженных связей, а отжиг изначально имевшихся напряженных связей, что и привело к снижению $C_{[NBOHC]}$ и $C_{[E']}$ после облучения (рисунки 2.15 в и 2.18).

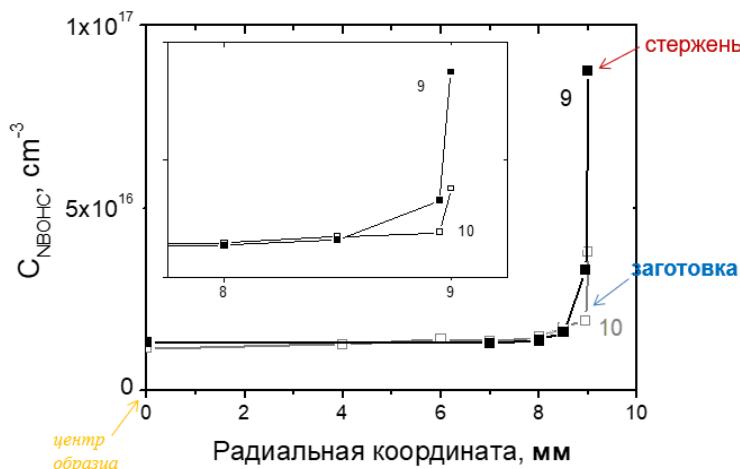


Рисунок 2.18 – Радиальные распределения РЦО «немостиковый атом кислорода» (НВОНС) в облученных поперечных срезах двух образцов из стекла КС-4В: образце №9 (необработанном стержне, заполненные символы) и №10 (преформе, пустые символы). Вставка показывает увеличенное распределение НВОНС на периферии образцов.

Рисунок 2.19 суммирует термо- и радиационно-индуцированные процессы в стержне из стекла КС-4В.

Мы также сравнили спектры рамановского рассеяния [152] и спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне [173] в срезах исходных стержней и преформ из исследуемых нами стекол. В случае стекла КУ-1 мы обнаружили изменения в этих спектрах после POD-процесса. В спектре поглощения наблюдался сдвиг полосы на 2260 см^{-1} , что указывало на

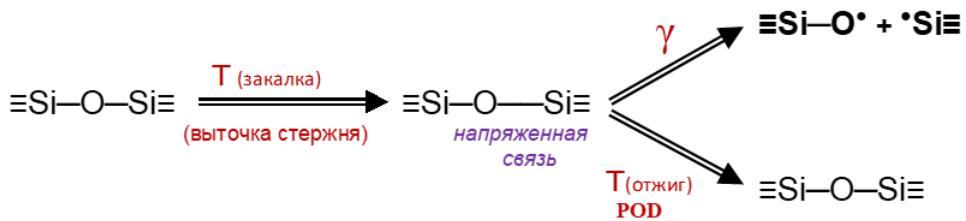


Рисунок 2.19 – Термоиндуцированные превращения в сетке стекла стержне KC-4B при выточке его из були и при отжиге в POD-процессе, а также при последующем γ -облучении.

уменьшение углов связей Si-O-Si [173]. В рамановском спектре мы зафиксировали увеличение амплитуды полос на 495 и 606 см^{-1} , соответствующих малозвенным (трехзвенным и четырехзвенным) кольцам, а также небольшое «проседание» спектра в области 200-400 см^{-1} , которое можно объяснить уменьшением количества больших колец (шести и семизвенных) [152] (рисунок 2.20).

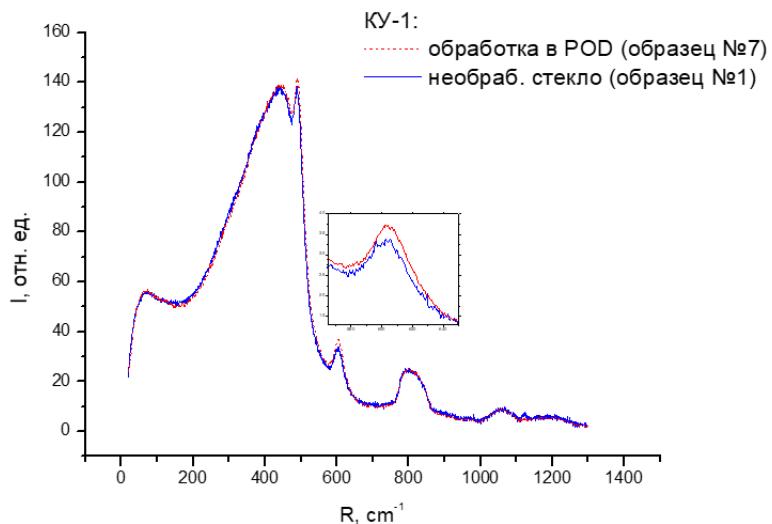


Рисунок 2.20 – Спектры рамановского (комбинационного) рассеяния в поперечных срезах стержней из стекла КУ-1 до их γ -облучения – образцы №1 (сплошная синяя линия) и №7 (точечная красная линия). По оси X – величина рамановского сдвига в см^{-1} . На вставке более подробно показан участок спектра, в районе максимума полосы на 606 см^{-1} .

Все эти наблюдения хорошо объясняются термоиндуцированным выходом атомов кислорода из сетки стекла с образованием молекул H_2O по реакции (2.6), в результате чего на месте крупного кольца может образоваться малозвенное с меньшими углами связи.

К уменьшению углов связи может приводить и выход Н₂ по (2.5). Показательно, что изменений в спектрах поглощения в среднем ИК и рамановского рассеяния в стекле КС-4В после POD-процесса нами не обнаружено. Очевидно, это объясняется тем, что процессы (2.5) и (2.6) в сухом стекле не протекают.

Таким образом, во-первых, как следует из наших результатов, для уменьшения концентрации предшественников РЦО в световодах из стекла с большим содержанием гидроксила температура POD-процесса должна быть минимально возможной: ~1600, а не ~1900 °C. Снижение концентрации предшественников РЦО NBOHC из-за такого снижения температуры примерно двукратное, как следует из сравнения образцов № 5 и № 6.

Во-вторых, с целью сокращения времени термообработки толщина наносимой фторсиликатной оболочки также должна быть минимально допустимой. Для работы в видимом и УФ диапазонах достаточна толщина ~15 мкм. Характерный диаметр сердцевины световода – 1 мм, поэтому при изготовлении преформы из стержня диаметром 20 мм толщина фторсиликатного слоя должна быть ~0,3 мм. Таким образом, из исследованных нами образцов наиболее соответствует оптимальному режиму POD-процесса образец № 4 (см. Таблицу 1). Выигрыш в радиационной стойкости за счет минимизации температуры и продолжительности процесса изготовления заготовки можно оценить из сравнения РЦО NBOHC в образце № 4, изготовленном при наиболее оптимальных режимах POD-процесса, и в образце № 8, при изготовлении которого время и температура осаждения оболочки были избыточными. Из рисунка 2.14 видно, что концентрация предшественников РЦО NBOHC на периферии образца №4 оказалась меньше в ~2 раза, а в центре – в ~10 раз.

Эффективным способом повышения радиационной стойкости световодов из стекол с большим содержанием гидроксила было бы использование для осаждения оболочки PCVD или SPCVD процессов [64] вместо POD-процесса. В этих технологиях осаждение фторсиликатной оболочки на исходный стержень происходит внутри трубки при малом давлении (несколько торр). Для нас важно то, что температура осаждения при этом значительно меньше – 1000-1200 °C по сравнению с 1600-1900 °C в POD-процесса [64], поэтому можно ожидать существенного подавления процессов генерации предшественников РЦО.

Наконец, перспективными для обеспечения малости РНП в видимом спектральном диапазоне являются микроструктурированные ВС (рисунок 2.21). Удержание света в сердцевине таких ВС достигается за счет наличия отверстий в оболочке, оболочка из

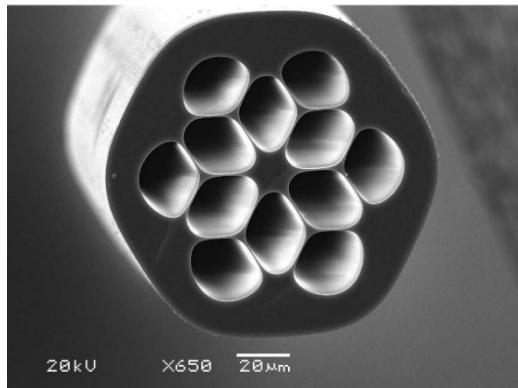


Рисунок 2.21 – Сечение микроструктурированного («дырчатого») ВС, в котором удержание света в сердцевине обеспечивается отверстиями в оболочке, просверленными в стержне из кварцевого стекла.

фторсиликатного стекла вообще не требуется.

Казалось бы, «дырчатые» ВС обеспечивают максимальную радиационную стойкость, как и ВС с полимерной светоотражающей оболочкой. Однако, процесс сверления отверстий также является темообработкой стекла и приводит к созданию предшественников РЦО, хоть и в меньшей концентрации, чем POD. Как оказалось, необходима оптимизация и процедуры сверления с целью максимального подавления процессов образования предшественников РЦО из-за нагрева и из-за образования напряженных связей вблизи отверстий.

Сформулированные выше выводы о влиянии термообработки на возникновение предшественников РЦО относятся к ВС из «влажного» стекла КУ-1 и не относятся к световодам из «сухого» стекла. В предыдущем подразделе 2.2 было показано, что при больших дозах (> 2 МГр) ВС из стекла КС-4В демонстрируют значительно меньшее радиационно-наведенное поглощение (РНП) в видимом спектральном диапазоне и поэтому предпочтительнее, чем ВС из КУ-1. Этот факт находит объяснение в данном исследовании. В исходных стержнях из стекол КУ-1 и КС-4В РПН практически одинаковое (рисунок 2.13). Однако, POD-процесс приводит к образованию предшественников РЦО в стержне из стекла КУ-1 и не приводит в стержне из стекла КС-4В, что и является причиной превосходства световодов КС-4В в радиационной стойкости. Наоборот, термообработка в POD-процессе, который, по сути, есть процесс не закалки, а отжига стекла, ведет к некоторой релаксации напряженных связей Si–O и соответствующему уменьшению РНП.

Отметим однако, что недостатком световодов из стекла КС-4В является гигантское переходное поглощение при малых дозах (<2 МГц) [31], которое обусловлено автолокализованными дырками [24,26]. Из-за этого эффекта световоды из КУ-1 при малых дозах предпочтительнее, чем световоды из КС-4В.

Способом радикального подавления РЦО немостикового кислорода и Е'-центра, является насыщение стекла молекулярным водородом (см. напр. [164]). Однако газ молекулярного водорода очень быстро покидает ВС, если его покрытие полимерное. Нами разработан способ радиационного упрочнения ВС, описываемый в Главе 3, который, в отличие от предыдущих работ, имеет не только «теоретическое», но и практическое значение для волоконной оптики.

Несмотря на его большую эффективность для большинства практических применений ВС и в радиационных полях и для передачи УФ излучения, есть, по крайней мере, один случай, когда насыщение водородом неприменимо [166]. Наводораживание ухудшает передачу по световоду излучения F₂-лазера (7.9 эВ), длина волны которого попадает в полосу поглощения кислородной вакансии (КДЦ-1, ODC(I)), возникающей в ВС, содержащем H₂ по механизму (2.6) [166]. В этом случае вышеописанная оптимизация режимов изготовления преформы остается весьма востребованной.

2.4. РНП в полосе немостикового атома кислорода на $\lambda\sim630$ нм и его радиальное распределение по сечению ВС

Коснемся вопроса о влиянии процесса вытяжки ВС на образование предшественников РЦО. Априори можно предположить, что вытяжка световода из преформы, казалось бы, не должна приводить к возникновению новых предшественников РЦО в заметных концентрациях (по сравнению с POD-процессом) в силу малой продолжительности термического воздействия, несмотря даже и на несколько большую температуру процесса вытяжки. В случае стека КУ-1 вторым аргументом за отсутствие влияния вытяжки на формирование предшественников РЦО может быть тот факт, что значительная концентрация гидроксила подавляет возникновение напряженных связей (т.е., дополнительных предшественников РЦО) в закалочных условиях вытяжки. Вывод об отсутствии заметного влияния процесса вытяжки на концентрацию предшественников РЦО НВОНС в случае секла с большой концентрацией гидроксила следует из сравнения амплитуд полос этого РЦО в ВС, полученном из POD-преформы, и в полимеропокрытом ВС, при изготовлении которого стадия изготовления заготовки отсутствовала [164]. Для ВС из стекла КС-4В из-за отсутствия водорода в стекле влияние вытяжки, тем не менее,

может проявиться в возникновении новых предшественников РЦО НВОНС в виде вмороженных напряженных связей.

Мы задались вопросом о возможном влиянии вытяжки на возникновение предшественников РЦО НВОНС и провели сравнение амплитуд полосы поглощения немостикового атома кислорода в различных ВС (разное стекло сердцевины, разная числовая апертура NA, разное количество фтора в оболочке, разные диаметры сердцевины и оболочки, таблица 2.4). Мы сравнили радиальные распределения НВОНС по сечению ВС ($\lambda=630$ нм) и по срезам преформ по полосе на $\lambda=260$ нм с учетом соотношения сил осциллятора полос на $\lambda=260$ и 630 нм [173] ($f=0,05$ в полосе на $\lambda=260$ нм и $f=1,9 \cdot 10^{-4}$ в полосе на $\lambda=630$ нм [11]).

Забегая вперед, сразу отметим, что мы не нашли принципиальных отличий в форме радиальных распределений НВОНС и его абсолютной концентрации в преформе и в ВС из стекла КУ-1, кроме «сглаживания» картины радиального распределения из-за ограниченного пространственного разрешения при измерениях в световоде. Тем не менее, не исключено, что термическое воздействие при вытяжке окажется заметным фактором, если преформа изготовлена по низкотемпературной технологии PCVD или SPCVD. В ВС из стекла КС-4В приращение концентрации предшественников в результате вытяжки имело место!

Рисунок 2.22 дает спектры РНП, снятые в ВС из стекла КУ-1 и КС-4В через 1-2 часа после γ -облучения до дозы 1 МГр (4 Гр/с).

Таблица 2.4 – Параметры ВС для измерения спектров РНП вблизи полосы на $\lambda \sim 630$ нм и для измерения ее радиального распределения [150].

№ ВС	Метод получения преформы	Тип стекла в сердцевине	Содержание гидроксила, ppm	Содержание хлора, ppm	Диаметры сердцевины/ оболочки, мкм	NA
1	POD	КС-4В	0,6	40	100/120	0,16
2	POD	КУ-1	800	80	100/120	0,16
3	POD	КС-4В	0,3	40	200/240	0,23
4	POD	КУ-1	800	80	200/240	0,25
5	штабик в трубке	КУ-1	800	80	105/250	0,26
6	POD	КУ-1	800	80	100/125	0,26

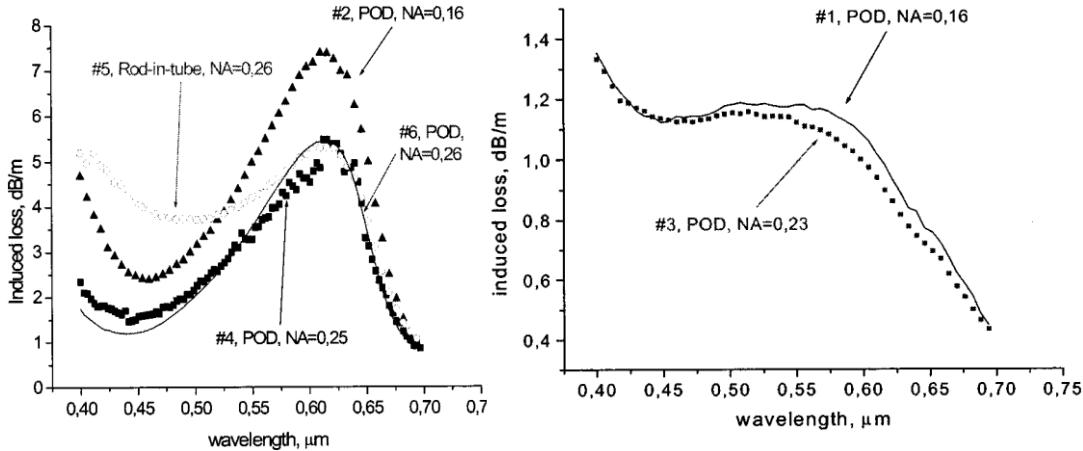


Рисунок 2.22 – Спектры РНП в ВС из стекла КУ-1 (слева) и КС-4В (справа) из Табл. 2.4., снятые через 1-2 часа после γ -облучения до дозы 1 МГр (4 Гр/с). По осям X – длина волны в мкм, по осям Y – РНП в дБ/м [150].

Рассмотрим сравнение ВС из стекла КУ-1 на рисунок 2.22 (слева). ВС №4 и №6 отличались двукратной разницей в диаметре, поэтому термическое воздействие на более толстый световод имело менее закалочный характер. Тем не менее, несмотря на различные термические условия вытяжки, амплитуда полосы РНП на $\lambda=630$ нм оказалась та же. Этот факт доказывает отсутствие заметного влияния условий вытяжки на образование предшественников РНП в случае стекла КУ-1 в сердцевине.

Сравнение ВС №2 и №4 из стекла КУ-1, имевших, наоборот, почти одинаковые размеры, указывает на существенно разную концентрацию НВОНС (рисунок 2.22). Причина в разной числовом апертуре (NA), т.е. разном количестве фтора в оболочке. Эффективность вхождения фтора в кварцевое стекло повышается при снижении температуры POD-процесса [61]. Следовательно, температура была более низкой при изготовлении преформы №4 с большей апертурой. Поэтому эффективность и термоиндукционных процессов образования предшественников РЦО, определенных в разделе 2.3, была в этом случае ниже.

ВС №5, изготовленный по методу «штабик в трубке», показал несколько иную форму спектра РНП: полоса на $\lambda=630$ нм лежит на «хвосте», монотонно возрастающем с уменьшением длины волны. Этот хвост обусловлен частичным проникновением света в стекло F-300 трубки, на которую наносился фторсиликатный слой. Известно, что это стекло содержит высокую концентрацию хлора (см. раздел 2.2 выше), поэтому хвост РНП объясняется РЦО Cl⁰-центр [11].

Спектры РНП в ВС из стекла КС-4В №1 и №3 практически не зависят ни от количества фтора в оболочке ни от условий вытяжки (диаметров сердцевины и оболочки). Это еще раз подтверждает наш вывод, полученный в разделе 2.3, о том, что в этом стекле не создаются термически-индуцированные предшественники РЦО, по крайней мере, на стадии синтеза преформы. При этом, процесс вытяжки если и приводил к образованию новых предшественников НВОНС, то в примерно одинаковой степени для ВС №1 и №3 с двукратно разным диаметром.

Для анализа радиального распределения НВОНС в ВС по его полосе на $\lambda=630$ нм впервые создана оптическая методика, основанная на измерении радиального распределения интенсивности света на выходе ВС в ближнем поле (рисунок 2.23) [173]. Известная ранее методика измерения радиального распределения НВОНС в ВС Нагасавы [164] использовала ЭПР-спектроскопию и постепенное сглаживание (утоньшение) ВС для получения хотя бы очень грубого радиального распределения.

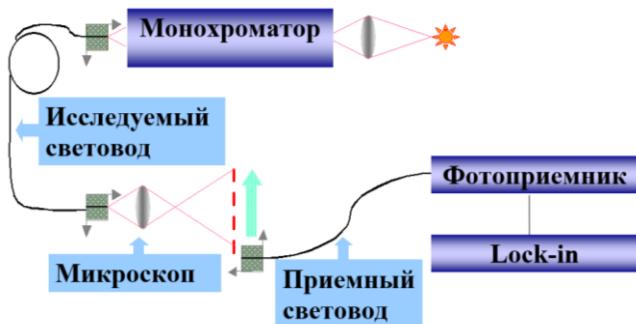


Рисунок 2.23 – Методика измерения радиального распределения НВОНС в ВС по методу ближнего поля [173].

В нашем эксперименте строилось увеличенное изображение выходного торца ВС (рисунок 2.23) при введении в ВС света сначала на $\lambda=630$ нм вблизи центра полосы НВОНС), а затем на $\lambda=710$ нм (вне полосы НВОНС, см. рисунок 2.22). Распределение интенсивности считывалось приемным ВС. Потом длина световода укорачивалась до ~1 м (при этом входной торец оставался неподвижным), и измерения на обеих длинах волн повторялись. Радиальное распределение НВОНС по сечению ВС $\alpha(r)$ рассчитывалось как

$$\alpha(r) = \frac{10}{l} \times \lg \left(\frac{I_{710}(r) \cdot i_{630}(r)}{I_{630}(r) \cdot i_{710}(r)} \right) \quad (2.10)$$

где $I_{710}(r)$ и $I_{630}(r)$ – интенсивности сигнала в радиальной координате r при прохождении света через длинный кусок ВС, $i_{710}(r)$ и $i_{630}(r)$ – то же самое при прохождении света через

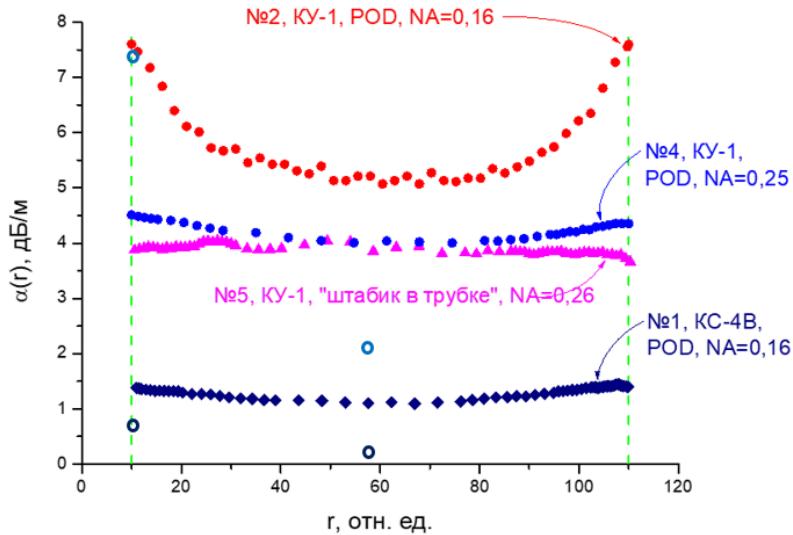


Рисунок 2.24 – Радиальные распределения НВОНС, полученные методом ближнего поля по (2.10) для четырех образцов ВС из табл. 2.4. Границы сердцевины обозначены зеленым пунктиром. Полями кружками показаны амплитуды полосы НВОНС на $\lambda=260$ нм, измеренные в преформах и пересчитанные на полосу на $\lambda=630$ нм по соотношению сил осцилляторов: голубые кружки для ВС №4, темно синие для ВС №1 [150].

укороченный кусок ВС (~ 1 м длиной), l – разница длин двух вышеуказанных кусков ВС.

Полученные радиальные распределения в четырех характерных ВС из Табл. 2.4 даны на рисунке 2.24. Наиболее неравномерное распределение у ВС №2 с минимальной апертурой, а значит, с наивысшей температурой POD-процесса. Это полностью согласуется с картиной термоиндуцированного образования предшественников НВОНС в ВС с высоким содержанием гидроксила КУ-1, построенной выше в разделе 2.3. Закономерно, что ВС №4 с большей апертурой (меньшей температурой процесса) имеет более гладкое распределение (почти равномерное). ВС №1 из стекла КС-4В имеет еще более гладкое распределение, что полностью согласуется с выводом о том, что для стекла КС-4В предшественники РЦО в POD-процессе не создаются, а наоборот отжигаются. Наконец, рассмотрим ВС №5, полученном из стекла КУ-1 по методу «штабик в трубке». Напомним, что аналогичный образец в форме поперечного среза преформы продемонстрировал характерное неравномерное распределение с монотонным ростом концентрации НВОНС на периферии сердцевины. Однако, у ВС №5 (рисунок 2.24) распределение близко к равномерному с небольшим спадом на самой периферии. Дело в том, что в ВС с двойной оболочкой ((i) светоотражающая фторсиликатная, примыкающая к сердцевине, и (ii) нелегированная внешняя), часть световой мощности распространяется

по внешней оболочки, туннелируя из сердцевины. Для высших мод, распространяющихся на периферии сердцевины, эффект туннелирования сильнее, чем для мод низкого порядка. Кроме того, эффект туннелирования усиливается с увеличением длины волны, поэтому он сильнее на $\lambda=710$ нм, чем 630 нм. Поэтому при вычислении по (2.10) $\alpha(r)$ оказывается больше на первой длине волны, чем на второй. Таким образом, в случае ВС №5 мы столкнулись с принципиальным ограничением нашей световодной методики ближнего поля, которая не позволила получить реальное радиальное распределение НВОНС. При этом, для остальных трех образцов методика дала взаимосогласованные радиальные распределения, хоть и сглаженные из-за недостаточного пространственного распределения.

Для сравнения радиального распределения в ВС и в преформах на рисунке 2.24 построены по одной точке в центре и по одной на периферии сердцевины для преформы №1 из стекла КС-4В и №4 из КУ-1 (незаполненные кружки). При этом, амплитуды полосы НВОНС в преформах уменьшены в соответствии с соотношением сил осциллятора полос на $\lambda=260$ нм ($f=0,05$) и $\lambda=630$ нм ($f=1,9 \cdot 10^{-4}$).

Видно, что концентрация предшественников НВОНС в преформе и ВС из стекла КУ-1 примерно одинакова, при том, что радиальное распределение в световоде существенно сглажено.

Точки, измеренные в преформе ВС из стекла КС-4В, лежат заметно ниже соответствующих точек в световоде. Это означает, что предшественники НВОНС при вытяжке ВС из стекла КС-4В все же возникают. Т.е., процессы создания преформы и вытяжки световоды имеют противоположный эффект на предшественников НВОНС в случае КУ-1 и в случае КС-4В.

В итоге отметим, что соотношение амплитуд полос РНП на $\lambda=630$ нм в ВС и их радиальное распределение по сечению ВС полностью подтверждает выводы о механизмах образования предшественников РЦО, определенные из экспериментам по срезам преформ в разделе 2.3. Предшественников НВОНС многократно больше в ВС из стекла КУ-1, чем КС-4В. Полоса РНП на $\lambda=630$ нм в ВС из стекла КУ-1 тем больше, чем меньше содержание фтора в оболочке, т.е. чем выше была температура ее осаждения в POD-процессе. Концентрация НВОНС монотонно растет в сечении ВС от центра сердцевины к периферии. Эта неравномерность многократно больше у ВС из стекла КУ-1 и более выражена у ВС, преформы которых получены при более высокой температуре POD-процесса (имеют меньшее содержание фтора в оболочке). При этом, процесс вытяжки не

приводит к образованию новых предшественников в случае стекла КУ-1 с большой концентрацией гидроксила.

Однако, в случае ВС из стекла КС-4В при вытяжке новые предшественники возникают, очевидно, в виде напряженных связей Si–O. Причина в том, что вытяжка является закалочным процессом в отличие от POD-процесса, при котором происходит отжиг напряженных связей. Для ВС из стекла КС-4В необходимо оптимизировать параметры вытяжки (а не параметры получения преформы!) путем уменьшения температуры процессса вытяжки и скорости остывания ВС.

2.5. Принцип действия волоконно-оптического дозиметра на радиационно-стойком ВС

Если РНП однозначно связано с дозой излучения, такой ВС, подсоединенный к прибору обратного рассеяния, может использоваться для долговременного, распределенного контроля дозовой нагрузки на обширной территории или объекте. Традиционный подход к волоконно-оптической дозиметрии состоит в использовании радиационно-чувствительных ВС, в которых возникает экстремально большое РНП, позволяющее измерять достаточно малые дозы с большой точностью. Высокая радиационная чувствительность достигается за счет легирования ВС элементами, создающими высокие концентрации РЦО. Таким наиболее изученным элементом (легирующей добавкой) является фосфор [174]-[178]. Однако такие центры окраски все же испытывают термический распад, поэтому показания такого дозиметра зависят от мощности дозы и температуры, а также частично «стираются» при остановке облучения. Другим важным недостатком «классических» радиационно-чувствительных ВС является то, что РНП выходит на насыщение при дозах 3-10 кГр; таким образом, невозможно измерять большие дозы, что необходимо внутри и вблизи ядерных реакторов, в подземных хранилищах отработанного ядерного топлива и др. Нами предложен альтернативный принцип работы волоконного дозиметра, на эффекте радиационно индуцированной диффузии водорода из оболочки с высоким содержанием гидроксила («влажной» оболочки) в «сухую» сердцевину радиационно-стойкого нелегированного ВС. Эта диффузия приводит к росту полос поглощения OH- групп в спектре оптических потерь световода, пропорциональному поглощенной дозе (рисунок 2.25). Такие ВС изготавливаются с использованием опорной трубы с повышенным содержанием гидроксила (например, стекло, F-100 или КУ-1), на которую осаждается промежуточная буферная оболочка из сухого стекла, а затем осаждается сердцевина. Буферная оболочка

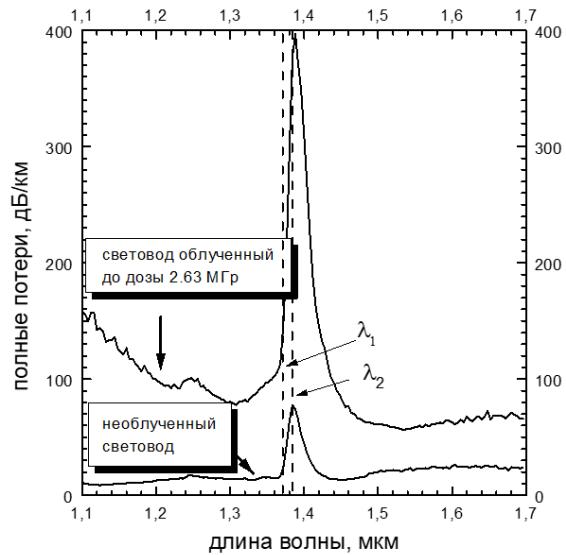


Рисунок 2.25 – Рост полосы поглощению OH-групп на $\lambda=1,39$ мкм в нелегированном ВС с большим содержанием гидроксила в оболочке и малым в сердцевине после γ -облучения до 2,63 МГр. При измерении оптических потерь на двух длинах волн λ_1 и λ_2 можно определить дозу облучения.

препятствует проникновению водорода в сердцевину на стадии вытяжки ВС, но одновременно и несколько снижает чувствительность световода к дозе.

Эксперименты под гамма-облучением от источника ^{60}Co , описываемые ниже, показали, что в диапазоне доз $\sim 1\text{-}5$ МГр приращение амплитуды полосы OH-групп на 1.39 мкм является линейным с дозой и не испытывает какого-либо насыщения в этом диапазоне доз. Величина эффекта не зависит от мощности дозы, по крайней мере, в диапазоне 2-6 Гр/с.

По чувствительности дозиметры такого типа уступают дозиметрам, работающим на центрах окраски, однако позволяют покрыть диапазон больших (мегагрейных) доз. Такие дозиметры могут использоваться непосредственно в реакторах для контроля за ходом и эффективностью ядерных реакций, за распределением дозовой нагрузки по высоте и радиусу реактора.

Минимальная регистрируемая доза дозиметров, работающих на диффузии водорода, составляет ~ 30 Гр. Это значение может быть понижено при оптимизации структура ВС (толщины буферной оболочки и количества гидроксила в опорной трубке).

Для демонстрации и исследования этого нового принципа действия волоконно-оптического дозиметра были изготовлены с использованием SPCVD-процесса пять

многомодовых ВС с параметрами, данными в таблице 2.5. Опорная трубка была из стекла Heralux WG с высоким содержанием гидроксила (~900 ppm). ВС №1-4 имели сердцевину из нелегированного кварцевого стекла и буферную светоотражающую оболочку из фторсиликатного стекла. ВС №5 имел сердцевину из кварцевого стекла, легированного хлором (4,7 вес. %), Большая добавка хлора позволила создать световедущий профиль показателя преломления с $\Delta n=0,006$, при том что буферная оболочка была нелегированной. Световоды γ -облучались с мощностью дозы 4,8-6,0, либо 1,8-1,9 Гр/с.

Рисунок 2.26 изображает эволюцию спектра полных оптических потерь в ВС №1 после трех доз γ -облучения. В данном случае испытывается способ определения дозы по измерениям оптических потерь на трех длинах волн; при этом $\lambda_2=1,39$ мкм, а две других длины λ_1 и λ_3 волны выбираются на краях полосы поглощения. Тогда расчет амплитуды полосы на 1,39 мкм в зависимости от дозы $\Lambda(D)$ по формуле (2.11) позволяет учесть повышение потерь на $\lambda=1,39$ мкм из-за роста РНП:

$$\Lambda(D) = \alpha(\lambda_2, D) - \left[\alpha(\lambda_1, D) + (\alpha(\lambda_3, D) - \alpha(\lambda_1, D)) \times \frac{\lambda_2 - \lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} \right] \quad (2.11)$$

Таблица 2.5 – Параметры радиационно-стойких ВС для экспериментов по изучению возможностей дозиметрии на эффекте радиационно индуцированной диффузии водорода.

ВС №	Хим. состав сердцевины	Хим. состав буферной оболочки	Толщина буферной оболочки, мкм	Начальные потери на 1,39 мкм $\alpha(\lambda_2, 0)$, дБ/км	Радиационная чувствительность s , дБ/км/МГр	Минимальная измеряемая доза $D_{min.}$, Гр
1	SiO_2	F: SiO_2	12	3,9	0,81	160
2			6	178	11,0	540
3			8	46	10,2	150
4			11	55	12,6	146
5	Cl: SiO_2	SiO_2	7	77	84	30

где $\alpha(\lambda_i, D)$ оптические потери на соответствующей длины волны на рисунке 2.26 при дозе D .

Рисунок 2.27 дает зависимости амплитуды приращения полосы на 1,39 мкм после последовательных облучений ($\Delta\Lambda=\Lambda(D)-\Lambda(0)$), нормированной на начальную

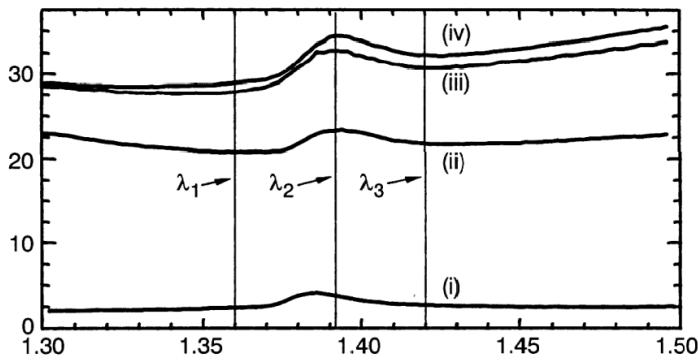


Рисунок 2.26 – Эволюция спектров оптических потерь в ВС №1 (Табл. 2.5): (i) – начальные потери, (ii)-(iv) – потери после трех γ -облучений до суммарной дозы 2,50, 4,55 и 4,93 МГр соответственно. По оси X – длина волны в мкм, по оси Y – полные оптические потери в дБ/км [146].

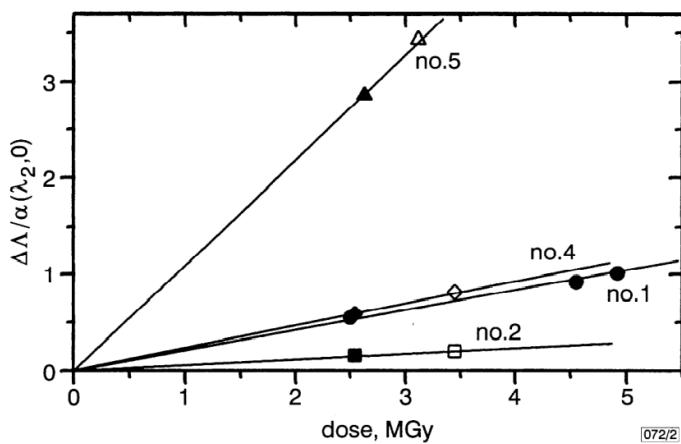


Рисунок 2.27 – Приращение амплитуды полосы на $\lambda=1,39$ мкм с дозой, нормированного на начальные потери на этой длине волны. Заполненные символы – облучения с мощностью дозы 4,8-6,0 Гр/с, пустые символы – 1,8-1,9 Гр/с. По оси X – полная доза за все предыдущие облучения [146].

амплитуду этой полосы ($\Delta\Lambda/\alpha(\lambda_2,0)$). Видно, что для всех ВС зависимость от дозы линейна и не выходит на насыщение даже при мегагрейных дозах. Также было установлено, что амплитуда полосы после облучения $\Lambda(D)$ не меняется в течение по меньшей мере 6 месяцев после облучения при комнатной температуре. Из рисунка 2.27 также видно, что приращение амплитуды полосы не зависит и от мощности дозы.

Минимальную измеряемую дозу волоконно-оптическим дозиметром, работающим на эффекте радиационно индуцированной диффузии водорода можно оценить из соотношения

$$D_{\min.} = \frac{r}{R} \cdot \frac{\alpha(\lambda_2, 0)}{s} \cdot n \quad (2.12)$$

где r и R – чувствительность и динамический диапазон аппаратуры, принимающей свет, например, прибора обратного рассеяния OTDR; $s=\Delta L/D$ – радиационная чувствительность ВС; n – количество точек по длине световода, в которых должна измеряться доза ($n=L/l$, где L – длина ВС, l – требуемое пространственное разрешение по длине ВС. Считая, что $r=0,001$ дБ, $R=30$ дБ, а $n=1$ (ВС размещен в бухте и пространственного разрешения не требуется). В результате простых расчетов получаем $D_{\min}=(30-540)$ Гр (табл. 2.5). Очевидно, что 30 дБ не является принципиальным минимальным значением дозы. Оно может быть снижено при оптимизации конструкции ВС (напр., при уменьшении толщины буферной оболочки и при снижении температуры вытяжки с целью снижения $\alpha(\lambda_2, 0)$, но при этом обеспечивая и предотвращение попадания H_2O в сердцевину на стадии изготовления преформы).

2.6. Выводы из Главы 2

Исследованы начальные оптические потери в ВС с большим диаметром сердцевины, преформы которых изготавливаются по методу осаждения фторсиликатного слоя (оболочки будущего световода) на стержень из кварцевого стекла (сердцевину), определены РЦО, дающие РНП в видимом спектральном диапазоне, определен оптимальный тип кварцевого стекла стержня для обеспечения минимальных начальных оптических потерь в коротковолновой спектральной области (~200-700 нм). Установлено, что это стекло с высоким содержанием гидроксила и малым содержанием хлора, напр., стекла КУ-1, F-100 с ~800-1000 ppm гидроксила и ~80 ppm хлора, которые изготавливается путем пламенного гидролиза тетрахлорида кремния. Низкие начальные оптические потери в ВС из стекла КУ-1 объясняются тем, что одновалентная примесь водорода 1) уменьшает степень деформированности сетки стекла, тем самым снижая величину урбаховского хвоста межзонных переходов, 2) повышает однородность стекла, снижая рэлеевское рассеяние, и 3) подавляет полосы поглощения начальных центров окраски. Установлено, что другие одновалентные примеси (фтор и тем более хлор) не снижают начальные потери в той же мере.

Исследовано РНП в ВС с большим диаметром сердцевины, определены главные РЦО, проявляющиеся в видимом спектральном диапазоне, исследовано их радиальное

распределение и их зависимость от особенностей кварцевого стекла в сердцевине и от параметров процессов изготовления преформы и вытяжки световода.

В результате определены пути оптимизации радиационной стойкости ВС с большим диаметром сердцевины, которые включают в себя i) обоснованный выбор синтетического кварцевого стекла в сердцевине, ii) оптимизацию параметров процесса изготовления преформы и iii) оптимизацию параметров вытяжки самого ВС.

Установлены главные РЦО, определяющие РЦО в видимом спектральном диапазоне в ВС с разными типами кварцевого стекла в сердцевине при малых (<1 МГр) и при больших дозах.

Установлено, что при малых дозах ВС с сердцевиной, не содержащей примесей ни водорода, ни хлора (стекло КС-4В и японское фторсиликатное стекло, синтезированное по технологии VAD), демонстрируют огромное «переходное» РНП, вызванное радиационно-индукционными автолокализованными (самозахваченными) дырками (STH, АД, СД). В ВС с сердцевиной из стекла КУ-1 STH подавлены, поэтому такие ВС проявляют минимальное РНП в видимом спектральном диапазоне при малых дозах. ВС с сердцевиной из стекла F-300, подобно ВС из КУ-1, не демонстрируют STH, но даже при малых дозах проявляют значительный УФ-хвост РНП, вызванный РЦО Cl⁰-центр. Таким образом, для применений при малых дозах (<1 МГр) оптимальным являются ВС с сердцевиной с высоким содержанием гидроксила и малым содержанием хлора (типа КУ-1 и F-100).

При больших дозах (>1 МГр) ВС из стекла F-300 демонстрируют огромное РНП, связанное с Cl⁰-центром и немостиковым атомом кислорода (NBOHC). Почти такое же по величине РНП у ВС из стекла КУ-1, обусловленное двумя полосами поглощения NBOHC, на $\lambda=260$ и 630 нм. Наименьшее РНП при больших дозах наблюдается у ВС с сердцевиной, практически не содержащей обеих важнейших примесей (хлора и гидроксила). Малость содержания этих примесей обеспечивает российское стекло КС-4В, а также фторсиликатное стекло. При этом ВС из стекла КС-4В несколько предпочтительнее, чем ВС из японского фторсиликатного стекла, так как имеют чуть более низкое РНП из-за меньшей концентрации NBOHC, что, в свою очередь, обусловлено меньшей остаточной концентрацией гидроксила.

Установлено, что при термообработке кварцевого стекла с высоким содержанием гидроксила и малым содержанием хлора (в частности, при изготовлении преформы ВС) происходят термоиндуцированные изменения в сетке стекла, из-за которых и возникают предшественники двух важнейших РЦО: NBOHC и Е'-центра.

Первый термоиндуцированный процесс состоит в выходе молекулярного водорода из парных OH-групп и образовании пероксидной связи на их месте. «Слабая» пероксидная связь при воздействии ионизирующего излучения распадается на два NBOHC.

Присутствие молекулярного водорода в междуузлии приводит под действием излучения к выходу атома кислорода из сетки с образованием молекулы воды в междуузлии и кислородной вакансии в сетке стекла. При этом кислородная вакансия под действием того же излучения распадается на два Е'-центра. Из-за диффузии молекул H₂ радиальные распределения этих двух РЦО в преформе не совпадают. При вытяжке ВС газ H₂ выйдет из стекла, и поэтому этот термоиндуцированный процесс не приведет к образованию РЦО Е'-центра в самом ВС.

Второй термоиндуцированный процесс имеет большую энергию активации и состоит в выходе молекулы воды из парных OH-групп. На их месте возникает напряженная связь Si-O, которая под действием ионизирующего излучения распадается на два «парных» РЦО: NBOHC и Е'-центр.

Эффективность обоих вышеуказанных термоиндуцированных процессов увеличивается с увеличением температуры и времени термообработки при изготовлении преформы. Поэтому в преформе и в самом ВС концентрация предшественников обоих РЦО будет монотонно увеличиваться от центра к периферии.

Оптимизация процесса изготовления преформы радиационно-стойкого ВС из стекла с высоким содержанием гидроксила (КУ-1) должна состоять в максимальном понижении температуры и продолжительности процесса. В частности, заметный выигрыш может дать использование низкотемпературной технологии PCVD (или SPCVD) вместо POD. А для уменьшения продолжительности процесса толщина наносимой светоотражающей оболочки должна быть минимально допустимой для исключения оптических потерь на вытекание света в рабочем спектральном диапазоне.

При изготовлении преформы из стекла с малым содержанием и гидроксила и хлора (стекло КС-4В) предшественники РЦО NBOHC и Е'-центра не возникают. Более того, в этом технологическом процессе отжигаются напряженные связи Si-O, «вмороженные» в стекло при выточка стержня из були на его периферии и являющиеся предшественником обоих РЦО – NBOHC и Е'-центра. Т.е. термообработка стержня КС-4В в POD-процессе ведет не к снижению, а наоборот, к повышению радиационной стойкости ВС.

Исследовано влияние процесса вытяжки на образование/удаление предшественников NBOHC.

Установлено, что при вытяжке ВС из стекла КУ-1 образование новых предшественников NBOHC не происходит, что, по-видимому, связано с высокой концентрацией гидроксила, который в процессе утоньшения (течения) стекла «заличивает» новые возможные предшественники. Удивительно, что при этом, предшественники, возникшие в процессе изготовления преформы, и их радиальное распределение сохраняются. При вытяжке ВС из стекла

КС-4В возникают предшественники РЦО, очевидно, в виде «вмороженных» напряженных связей Si-O, что связано с ярко выраженными «закалочными» условиями вытяжки, в отличие от условий синтеза преформы, в которых, наоборот, стекло отжигается.

Таким образом, процессы синтеза преформы и вытяжки ВС по-разному влияют на предшественников НВОНС в случае «влажного» и «сухого» бесхлорного стекла в сердцевине ВС. В случае «влажного» стекла (КУ-1) процесс синтеза преформы приводит к образованию предшественников, а вытяжка ВС не приводит. В случае «сухого» бесхлорного стекла (КС-4В), наоборот, синтез преформы приводит лишь к отжигу части предшественников уже имевшихся в стержне, а вытяжка ВС приводит к образованию предшественников.

Поэтому параметры процесса вытяжки ВС из стекла КС-4В требуют оптимизации с целью снижения РНП путем смягчения «закалочных» условий процесса (снижения скорости и температуры).

Изобретен и запатентован способ дозиметрии высоких доз с помощью специального радиационно-стойкого нелегированного ВС с высоким содержанием гидроксила в оболочке и малым в сердцевине. Работа такого дозиметра основана на эффекте радиационно-индуцированной диффузии водорода из оболочки в сердцевину.

Глава 3 РАДИАЦИОННО-СТОЙКИЕ ВС В ГЕРМЕТИЧНОМ ЗАЩИТНОМ ПОКРЫТИИ, СОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВОДОРОД В СТЕКЛЕ, МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ВС И ПОДАВЛЕНИЕ РЦО ПРИ ПОДАЧЕ ГАЗА Н₂ ЧЕРЕЗ ПРОДОЛЬНЫЕ ОТВЕРСТИЯ В ОБОЛОЧКЕ

Основные результаты исследований опубликованы в работах [99], [144], [148], [149], [179]-[185], [190]-[192], [197]-[199].

Как отмечалось в разделе 1.6, молекулярный водород, растворенный в стекле ВС, вступает в химическую реакцию с атомами сетки стекла с разорванными ионизирующими излучением химическими связями, в первую очередь с атомами кислорода. Остающийся после этого атом кислорода уже легко соединяется с атомом кремния, также имеющим разорванные излучением связи.

При этом, насыщение стекла ВС молекулярным водородом, на первый взгляд, не имеет практического применения для повышения радиационной стойкости ВС, так как водород за счет диффузии в стекле быстро выходит. Практическое значение имел способ повышения радиационной стойкости, при котором ВС в полимерном покрытии насыщался газом Н₂, а затем в присутствии Н₂ в стекле подвергался предварительному «закрепляющему» γ -облучению [98]. Водород при этом γ -облучении входит в сетку стекла на месте предшественников РЦО; в результате, РНП становится многократно меньше при последующих облучениях. Отметим, что в [98] этот способ был применен к радиационному упрочнению ВС, предназначенных для работы в спектральном окне для оптической связи на $\lambda \sim 0,85$ мкм.

В разделе 1.6 было указано на недостатки этого способа, связанные с постепенным выходом водорода из сетки стекла. Преодоление этих недостатков – обеспечение присутствия Н₂ в стекле в достаточных концентрациях непосредственно при работе ВС в радиационном поле.

При проведении исследований в рамках Проекта ИТЭР мы изучали радиационную стойкость ВС для применений в системах диагностики плазмы реактора и разрабатывали радиационно-стойкие ВС для этих задач. При этом из соображений сохранения вакуума в вакуумном сосуде реактора, применяться внутри сосуда не могли «газящее» ВС, имеющие полимерное покрытие. Наилучшим решением могло быть алюминиевое защитное покрытие. Для ВС а таком покрытии способ повышения радиационной стойкости за счет насыщения водородом, казалось бы неприменим, в силу непрозрачности алюминиевого покрытия для газа Н₂. Таким образом, решением для ИТЭР могло бы быть изобретение

способа получения ВС, содержащих молекулярный водород в стекле и имеющих одновременно не выделяющее газ в вакууме алюминиевое покрытие, которое является непроницаемое для H_2 и поэтому способно полностью исключить диффузионный выход H_2 из ВС. Задача создания таких ВС была решена нами, но прежде рассмотрим предпосылки ее решения, в частности, исследование РНП в насыщенных водородом полимеропокрытых ВС с сердцевинами из стекол КУ-1 и КС-4В, которые оказались наиболее перспективными для радиационно-стойких ВС по исследованиям, описанным ранее в Главе 2.

3.1. Спектры РНП в ВС из стекол КУ-1 и КС-4В, насыщенных молекулярным водородом

3.1.1. Рост коротковолнового хвоста РНП при недостаточной концентрации H_2 в стекле ВС

Сравнивались два ВС из стекол КУ-1 и КС-4В, изготовленные при помощи POD-процесса для синтеза преформ, с одинаковыми апертурами ($NA=0,16$) и диаметрами сердцевины и оболочки 100 и 120 мкм соответственно. Полимерное (акрилатное) покрытие обоих ВС было абсолютно прозрачно для молекул H_2 .

Отрезки обоих ВС были насыщены молекулярным водородом путем их размещения в газостате при давлении 24 атм. (2,4 МПа) в течение 11 дней при комнатной температуре.

ВС были облучены дважды: до дозы 1,7 МГр в присутствии H_2 в стекле, и затем спустя несколько месяцев повторно, уже в отсутствие H_2 в стекле, опять до 1,7 МГр (суммарная доза после двух облучений 3,4 МГр).

Спектры полных оптических потерь в отрезка ВС из стекла КС-4В до и после насыщения водородом, а также после первого облучения показаны на рисунке 3.1. Виден целый ряд полос поглощения молекул H_2 в кварцевом стекле и характеристический острый пик на $\lambda=1,24$ мкм [90], по амплитуде которого и определяется концентрация H_2 [187] (см. ниже). Видно также, как насыщение водородом привело к подавлению полосы поглощения НВОНС на $\lambda=630$ нм. Заметим, что после первого облучения концентрация гидроксила в стекле световода увеличилась с 0.4 до 50 ppm (рисунок 3.1), а запас молекулярного водорода в стекле был полностью исчерпан (весь водород вошел в сетку стекла в виде связей OH и SiH).

Чтобы оценить достигнутую эффективность подавления РНП с помощью молекулярного водорода, необходимо определить его концентрацию в стекла ВС при наших условиях насыщения. Равновесное значение количества молекул H_2 , растворенных

в единице объема кварцевого стекла (а у нас за 11 дней равновесная концентрация была достигнута) определяется достаточно «громоздкой» формулой [188]

$$n_s/p = (h^2/2\pi mkT)^{3/2} \cdot (kT)^{-1} \cdot N_s \cdot [e^{-hv/2kT}/(1 - e^{-hv/kT})]^3 \cdot \exp(-E_0/RT) \quad (3.1)$$

где n_s – количество молекул H_2 в единице объема стекла, p – парциальное давление водорода, h – постоянная Планка, m – масса молекулы водорода, k – постоянная Больцмана,

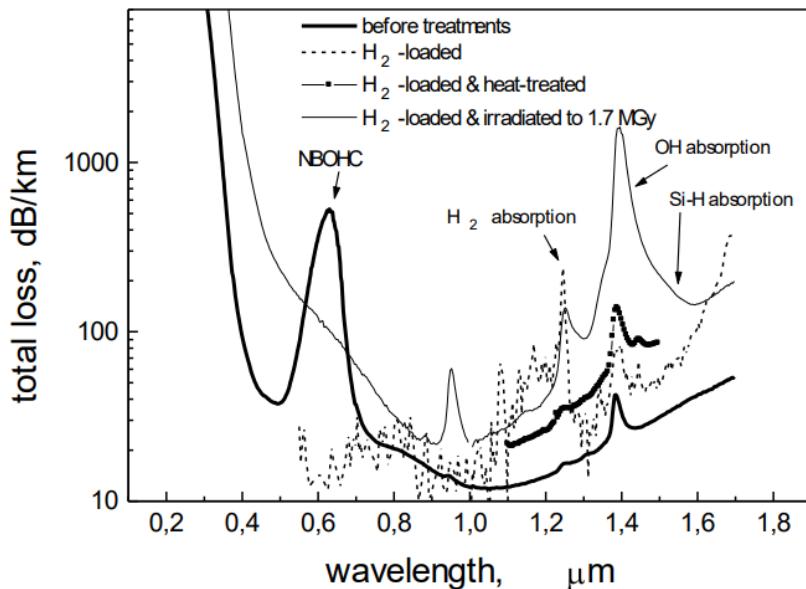


Рисунок 3.1 – Спектры полных оптических потерь в отрезках ВС из стекла КС-4В после различных воздействий: до воздействий (сплошная жирная линия), после насыщения водородом (точечная линия), после насыщения водородом и термообработки при 200 °C в течение 200 мин. (сплошная линия с заполненными символами), после первого облучения до дозы 1,7 МГр (сплошная тонкая линия). По оси X – длина волны в мкм, по оси Y – полные оптические потери в дБ/км [99].

T – температура, N_s – количество потенциальных дислокаций (мест) в единице объема сетки стекла, в которых может расположиться молекула H_2 , v – частота колебаний молекулы H_2 , R – универсальная газовая постоянная, E_0 – энергия связи молекулы H_2 с сеткой стекла. Очевидно, что несколько величин в (3.1) требуют экспериментального определения. Необходимые эксперименты по насыщению водородом ВС из кварцевого стекла при различных температурах были проведены в [187], и с помощью (3.1) и

экспериментальных данных было получено простое соотношение, которое мы ниже и будем использовать: концентрация молекул H_2 в $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ дает амплитуду характеристического пика поглощения H_2 на $\lambda=1,24 \text{ мкм}$ в **3,4 дБ/км**. Тогда исходя из рисунка 3.1, получаем исходную концентрацию H_2 в наших ВС $7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Это небольшое значение. При разработке способа получения ВС, содержащих H_2 и имеющих герметичное покрытие, мы смогли увеличить это значение на порядок. Облучение в присутствии H_2 привело к многократному снижению наведенного поглощения во всем видимом диапазоне (рисунок 3.2), а в красной спектральной области поглощение уменьшилось в 20-30 раз! При повторном облучении оптические потери по-прежнему оказались значительно меньше, чем в ВС, не упрочненных водородом. Это означает, что путем предварительного облучения в присутствии H_2 в стекле по методу [98] можно действительно устранить предшественники РЦО в ВС с выбранными нами перспективными стеклами в сердцевине (см. Главу 2). Однако мы все же наблюдаем прирост РНП после второго облучения, хоть и сравнительно небольшой. Это, с одной стороны, связано с недостатком самого метода повышения радиационной стойкости путем насыщения ВС водородом и предварительного облучения, предложенного в [98], (даже связанный водород постепенно высвобождается и выходит из ВС при его последующем облучении, а при предварительном облучении водород входит в сетку стекла не только там, где находятся предшественники РЦО). С другой стороны, прирост РНП после второго облучения связан

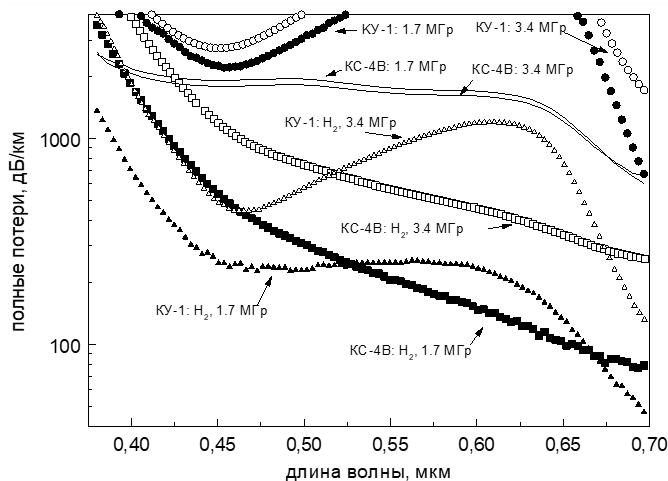


Рисунок 3.2 – Спектры полных оптических потерь в ВС с сердцевиной из стекла КС-4В и КУ-1, насыщенных водородом (обозначение « H_2 ») и не насыщенных, после первого облучения до дозы 1,7 МГр и после второго облучения до той же дозы (суммарно до 3,4 МГр). Мощность дозы – 6,5 ГР/с. Измерения проведены через несколько часов после облучения [99].

с недостаточной начальной концентрацией H_2 в стекле ВС. Этот недостаток был нами устранен в дальнейших экспериментах (см. ниже).

Из рисунка 3.2 кроме прочего следует, что отщепление водорода от OH-групп не является основным механизмом образования немостиковых атомов кислорода (NBOHC) в ВС из стекла КУ-1, а «работают» другие механизмы образования предшественников РЦО, экспериментально обоснованные в Главе 2. У ВС из стекла КУ-1, насыщенного водородом, полоса поглощения NBOHC сильно подавлена, хотя и хорошо видна при логарифмическом масштабе по оси Y (рисунок 3.2).

Важно отметить, что наряду с подавлением центров окраски в видимом спектральном диапазоне облучение ВС в присутствии H_2 приводит к возникновению H(I)- [167] и $E'\beta$ -центров [96], дающих поглощение с максимумом в УФ-области и широкой полосой, захватывающей и видимую часть спектра. Предшественником H(I)-центра в ВС с молекулярным водородом, скорее всего, является двухкоординированный атом кремния (КДЦ-2, SiODC-II) [13]. Предшественником $E'\beta$ -центра являются, согласно [96], два парных E' -центра, один из которых пассивирован связью с атомом водорода. Парные E' -центры, в свою очередь, являются результатом радиационно индуцированного разрыва кислородной вакансии (КДЦ-1, ODC(I)):



Исследования в Главе 2 показали, что в срезе преформы из стекла КУ-1 после мегагрейного облучения концентрация E' -центра на порядок больше, чем в срезе из стекла КС-4В (рисунки 2.15 и 2.16). Также в срезе из КУ-1 больше концентрация кислородных вакансий в силу механизма их образования под облучением за счет освобождения атома кислорода из сетки (2.6). Поэтому более интенсивный УФ-хвост у ВС из стекла КС-4В, насыщенного водородом, чем у такого же ВС из КУ-1, по-видимому, объясняется большей концентрацией H(I)-центра, а не $E'\beta$ -центра. Забегая вперед, отметим, что этот УФ-хвост у ВС из стекла КС-4В, насыщенных водородом, был нами сильно подавлен в последующих работах при увеличении изначальной концентрации H_2 в стекле. Это объясняется тем, что H(I)-центр, который возникает из-за взаимодействия сетки с водородом, легко может быть пассивирован еще одним атомом водорода, так как имеет валентный электрон на кремнии, не участвующий в химической связи (см. рисунок 1.5 D).

Разрыв связей Si-O активно проходит в ВС из стекла КС-4В в начале облучения, когда имеет место радиационно индуцированная перестройка сетки этого стекла [26],[27],[29], ведущая к снятию напряжений (деформаций) сетки и характеризующаяся т.н. «переходным» РНП. (см. последующие главы). Для нас здесь важно то, что отсутствие такого процесса у «ненапряженного» стекла КУ-1 может быть одной из причин меньшей концентрации H(I)-центра в этом стекле.

В отдельном эксперименте была установлена связь H(I)-центра и количества H₂ в стекле. Для этого четыре отрезка того же насыщенного водородом ВС из стекла КС-4В были подвергнуты γ -облучению до четырех доз в интервале 22-1700 кГр при одинаковой, той же мощности дозы 4,5 Гр/с. Спектры РНП измерялись в видимом и ближнем-ИКдиапазонах (рисунок 3.3) [179].

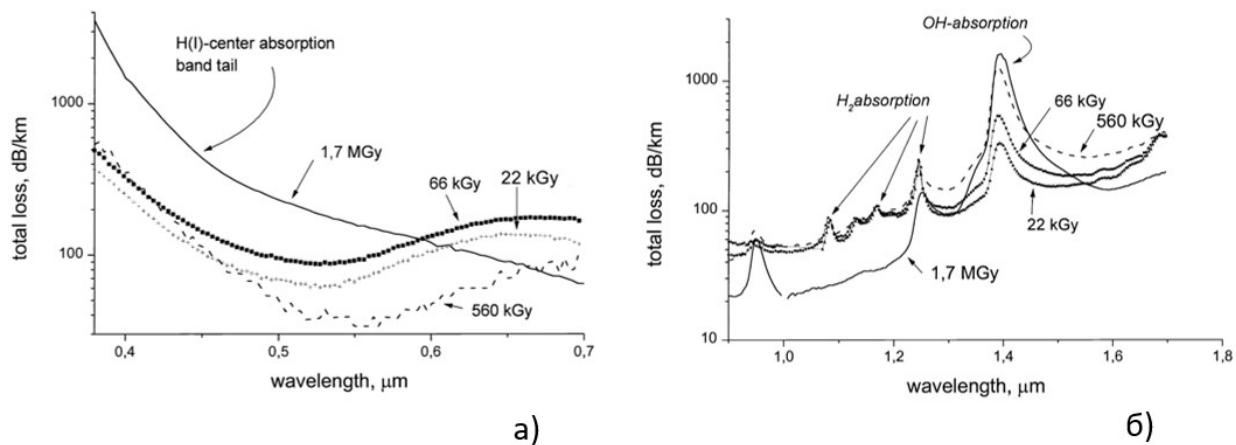


Рисунок 3.3 – Эволюция спектров полных оптических потерь с γ -дозой в насыщенном водородом ВС из стекла КС-4В в видимом (а) и ближнем ИК-диапазонах (б). По осям X – длина волны в нм, По оси Y – оптические потери в дБ/км. Четыре дозы 22, 66, 560 кГр и 1,7 МГр указаны у соответствующих кривых. Также на рисунке (а) указан коротковолновый хвост РНП, обусловленный H(I)-центром, а на рисунке (б) – множественные полосы поглощения молекул H₂ и полоса поглощения OH-групп [179].

С дозой монотонно уменьшаются амплитуды полос поглощения H₂ и растет полоса OH-групп на $\lambda=1,39$ мкм; т.е., водород под облучением постепенно входит в сетку стекла. При дозе 1,7 МГр H₂ в стекле не остается, зато достигают максимума полосы поглощения OH-групп (рисунок 3.3 б). В том числе, полоса вблизи $\lambda=1,24$ мкм, отличающаяся от характеристической полосы H₂ заметно большей шириной. Резкий рост коротковолнового РНП (рисунок 3.3 б) начинается именно при дозе 1.7 МГр, когда H₂ в стекле уже не остается.

Эволюция оптических потерь на рисунке 3.3 была объяснена следующим образом. Е'-центр, возникающий под действием излучения в сетке стекла ВС при наличии H_2 в стекле залечивается атомом водорода. Когда при увеличении дозы разрывается еще одна связь Si-O на этом атоме кремния, возникает H(I)-центр, который также залечивается атомом водорода, т.е. возникает атом кремния, связанный с двумя атомами кислорода и двумя атомами водорода. Если же запас H_2 в стекле к этому моменту исчерпан, то разорванная связь не залечивается, а остается H(I)-центр. При этом именно при существенном уменьшении запаса H_2 в стекле и тем более при его исчерпании рост концентрации H(I)-центра становится резким.

Таким образом, сравнение радиационной стойкости ВС, насыщенных молекулярным водородом, с двумя различными стеклами показывает, что ВС из стекла КС-4В несколько предпочтительнее в красной спектральной области (отсутствует полоса NBOHC), а ВС из КУ-1 – в синей (меньше коротковолновый хвост РНП). Коротковолновый хвост РНП является единственным недостатком радиационного упрочнения ВС молекулярным водородом в диапазоне $\sim 200\text{-}1000$ нм. Он вызван развитием H(I)-центра при уменьшении и полном исчерпании запаса H_2 в стекле. Следовательно, практически применимый метод радиационного упрочнения ВС с помощью H_2 должен обеспечивать как можно большую начальную концентрацию H_2 в стекле ($>10^{20} \text{ см}^{-3}$). В целом, РНП в обоих ВС (КУ-1 и КС-4В), радиационно упрочненных с помощью H_2 , сравнимо.

3.1.2. Эволюция спектров РНП в процессе γ -облучения ВС, содержащих молекулярный водород

Другие отрезки тех же ВС были насыщены молекулярным водородом при несколько иных условиях: давление в газостате – 120 атм. (12 МПа), температура – 80 °C, продолжительность – 24 часа. По амплитуде характеристического пика поглощения H_2 в спектре была определена его концентрация после насыщения H_2 и непосредственно перед началом γ -облучения – $1\times10^{20} \text{ см}^{-3}$ (т.е. концентрация несколько больше, чем в предыдущем опыте). Облучение проходило при мощности дозы 4,5 Гр/с до дозы 4,3 МГр [189].

Методика измерений РНП была та же, что описана в разделе 2.2, при этом прием спектра светового сигнала на выходе отрезков ВС осуществлялся «мгновенно» кремниевой диодной линейкой. Полученные спектры РНП представлены на рисунке 3.4.

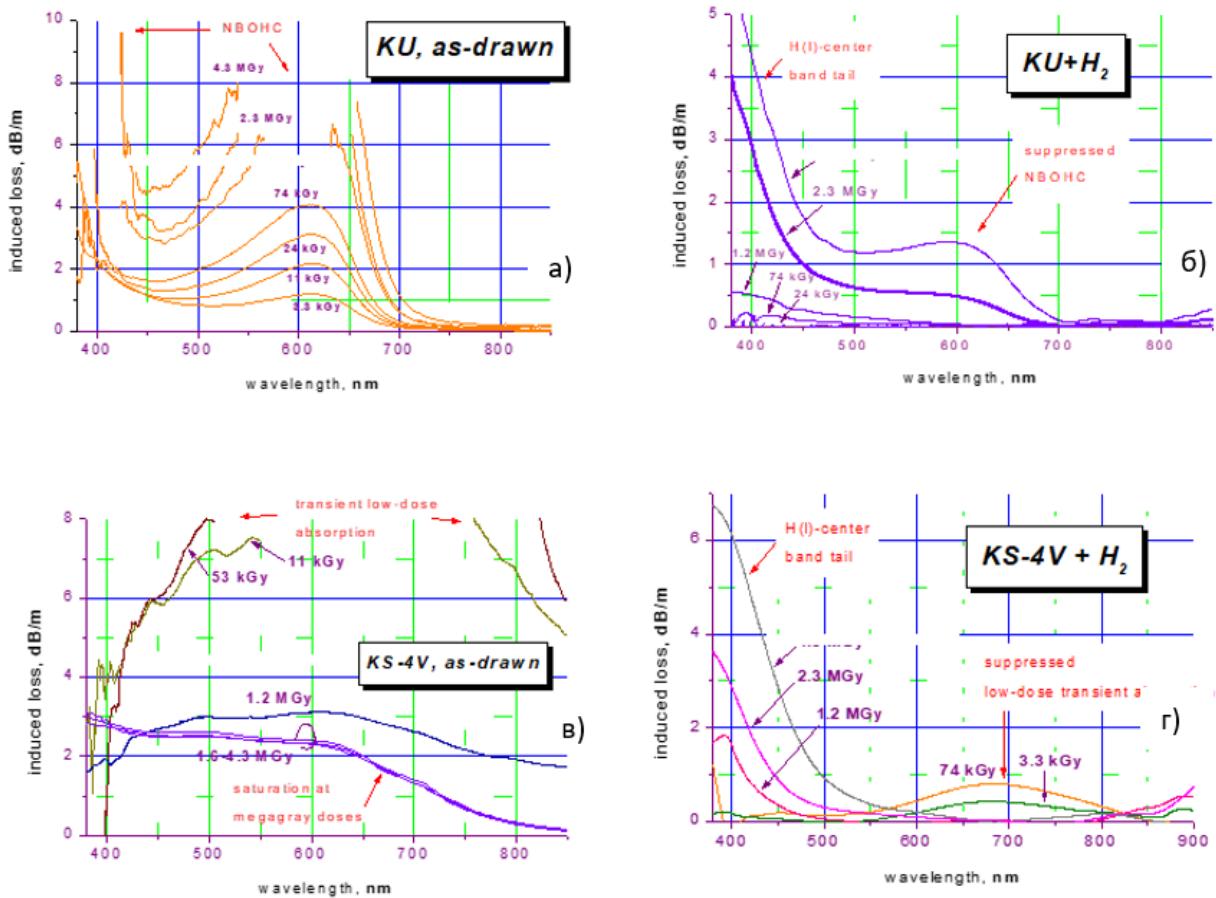


Рисунок 3.4 – Эволюция спектров РНП в процессе γ -облучения ВС с сердцевиной из стекла КУ-1 (а, б) и КС-4В (в, г), насыщенных перед облучением молекулярным водородом (б, г) и не насыщенных (а, в). По осям X – длина волны в нм, по осям Y – РНП в дБ/м [189].

Отрезки ВС, не насыщенные газом H_2 , демонстрируют уже известное нам по исследованиям Главы 2 поведение (см. рисунок 2.6). Спектр РНП ВС из стекла КУ-1 определяется двумя монотонно возрастающими с дозой, смыкающимися полосами поглощения немостикового атома кислорода (NBOHC) на $\lambda=630$ и 260 нм. Спектры ВС из КС-4В сложнее (рисунок 3.4 в). В начале быстрый рост полос поглощения автолокализованных дырок с центрами на $\lambda=660$ и 760 нм, которые сливаются в единую полосу (см. рисунок 1.27). Она достигает максимума при дозе ~ 100 кГр, после чего распадается при продолжении облучения, и в диапазоне доз 1,6-4,3 МГр мы наблюдаем независящий от дозы «квази-плоский» спектр с малым уровнем РНП (по сравнению с ВС из КУ-1, рисунок 3.4а).

Из спектров РНП ВС из стекла КУ-1 с H_2 , растворенным в стекле, (рисунок 3.4 б) видно существенное подавление РНП (т.е. подавление полос NBOHC на $\lambda=630$ и 260 нм).

Так при дозе 74 кГр РНП едва достигает $\sim 0,2$ дБ/км, в то время как РНП этого ВС без H_2 достигло в максимуме >4 дБ/км (рисунок 3.4а). В то же время, мы видим подъем РНП в ВС с H_2 в коротковолновой области (рисунок 3.4а). Из сравнения формы этого подъема с «хвостом» полосы на 260 нм при приблизительно одинаковой амплитуде полосы на 630 нм на рисунках 3.4 а, б легко заключить, что в ВС с H_2 коротковолновый «хвост» более интенсивный и имеет другую природу. Как мы показали в подразделе 3.1.1, рост РНП на коротких длинах волн в ВС с водородом обусловлен H(I)-центром.

Рассмотрим спектры РНП в ВС из КС-4В, насыщенном H_2 (рисунок 3.4 г). Во-первых, видно значительное подавление «переходного» поглощения STH водородом: на кривых спектров сначала виден рост этого остаточного поглощения с 3,3 до 74 кГр. На более высокодозных кривых нет и признака этого РНП (в сравнении с рисунок 3.4 в). Второй эффект – это монотонный рост РНП H(I)-центра.

Важно понять, как соотносится РНП в четырех различных световодах при одинаковых дозах (рисунок 3.5). При дозе 1,2 МГр у обоих ВС, насыщенных водородом, РНП от $\lambda \sim 500$ до ~ 800 нм практически нулевое, а коротковолновый подъем интенсивнее у насыщенного водородом ВС из стекла КС-4В. При большей дозе (4,3 МГр) коротковолновый подъем РНП становится интенсивнее в обоих ВС с H_2 , так что даже РНП у этих ВС на $\lambda < 420$ нм становится больше, чем у ВС без H_2 . При этом коротковолновый подъем больше у ВС из КС-4В. Т.е., как указывалось в подразделе 3.1.1, ВС из КУ-1, насыщенный H_2 , предпочтительнее в «синей» спектральной области, а аналогичный ВС из КС-4В – в «красной» области.

Из этого предварительного исследования следует, что 1) эффективность подавления РНП с помощью H_2 не зависит от технологии получения стекла сердцевины и

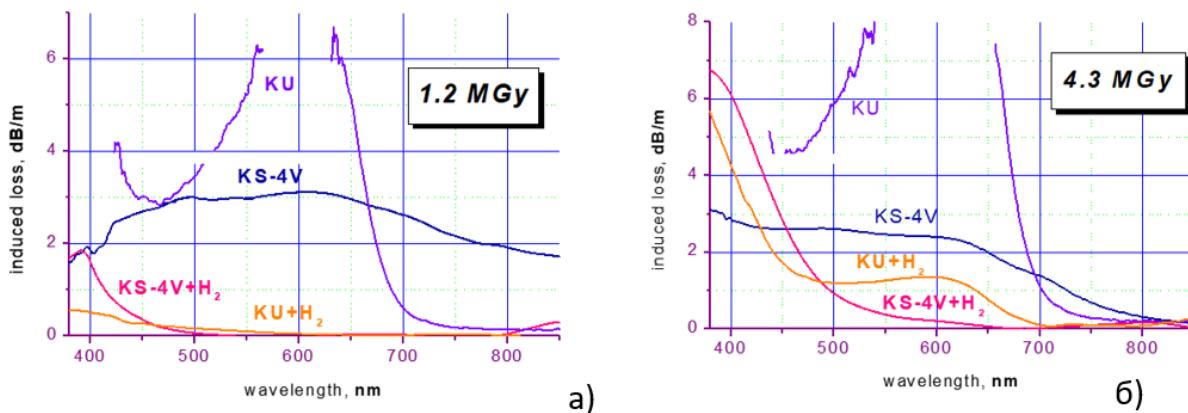


Рисунок 3.5 – Спектры РНП в ВС, насыщенных водородом (“KS-4B + H_2 ” и “KU + H_2 ”) и не насыщенных (“KS-4B” и “KU”), снятые в процессе γ -облучения при дозах 1,2 МГр (а) и 4,3 МГр (б) [189].

его примесного состава (логично предположить, что и РЦО, связанные с хлором, которых не было в исследованных КУ-1 и КС-4В, так же будут легко пассивированы водородом), 2) необходимо обеспечить большую концентрацию H_2 в стекле ВС и при этом непроницаемое для H_2 покрытие для удержания его в стекле ВС ($\leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ оказалось недостаточно для полного подавления STH, NBOHC и H(I)-центра, к тому же H_2 частично выходил диффузионно из ВС во время многодневного γ -облучения).

3.2. Радиационно-стойкие ВС с молекулярным водородом в стекле и с герметичным алюминиевым покрытием

Был разработан (в кооперации с Кафедрой химии высоких давлений и температур Химфака МГУ) способ получения ВС с молекулярным водородом в стекле и с непроницаемым для молекул H_2 («герметичным») алюминиевым покрытием [144], [179]-[181], [183], [184]. Суть способа состояла в том, чтобы обеспечить при высокой температуре в газостате расщепление молекул H_2 на атомы в результате их столкновений с внешней поверхностью алюминиевого покрытия и в результате одновременного действия химического катализатора реакции расщепления. После расщепления молекулы H_2 атомы проходят через слой алюминия и рекомбинируют обратно в молекулу уже в стекле ВС (рисунок 3.6).

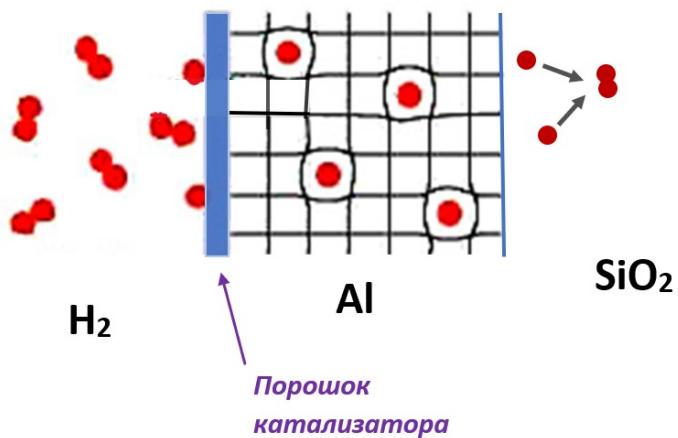


Рисунок 3.6 – Процесс насыщение молекулярным водородом стекла ВС в алюминиевом покрытии. Молекулы H_2 расщепляются на атомы при столкновении с покрытием ВС на которое нанесен порошковый слой катализатора реакции расщепления H_2 . Водород проходит через кристаллическую решетку алюминия в атомарном виде, рекомбинируя в молекулу H_2 уже в стекле ВС.

Схема лабораторной установки, реализующей способ, приведена на рисунке 3.7. Рабочее давление в газостате и его температура должны быть максимально допустимыми. Первоначально использовался газостат диаметром 1 см и высотой 10 см. Максимальное давление H_2 в таком газостате было не выше 190 МПа; однако в практических опытах продолжительностью до 32 дней, выбиралось несколько меньшее значение ($\sim 150\text{--}160$ МПа).

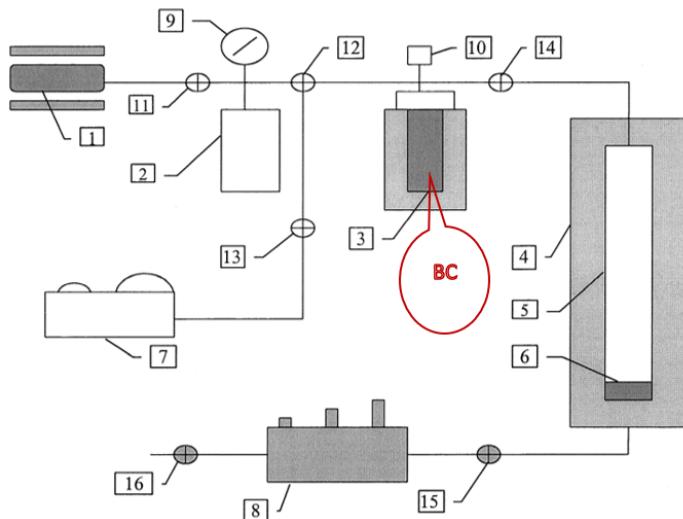


Рисунок 3.7 – Лабораторная установка для насыщения герметично покрытых ВС молекулярным водоводом: 1 – аккумулятор газа H_2 , 2 – буфер низкого давления, 3 – газостат с ВС, 4 – камера высокого давления, 5 – сепаратор молекул H_2 , 6 – поршень сепаратора, 7 – вакуумный насос, 8 – масляный насос высокого давления, 9 – манометр, 10 – измеритель давления в газостате, 11-14 – газовые клапаны, 15, 16 – клапаны для масла [179].

Было установлено, что применение катализатора – гидрообразующего интерметаллического соединения редкоземельных и/или переходных металлов – позволяло примерно в 2 раза повысить концентрацию H_2 в стекле ВС и несколько уменьшить время задержки водорода в алюминиевом покрытии. В экспериментах в качестве катализатора мы использовали порошок $LaNi_5$, который наносился на поверхность алюминия. По всей видимости, эффект катализатора в том, что он повышает эффективность расщепления H_2 при соударении. При этом, выбор $LaNi_5$ был достаточно случайным. В качестве вещества-активатора можно использовать один из сплавов из группы $RT_{x-y}M_y$, где R – по меньшей мере, один редкоземельный элемент, $T = Fe, Co, Ni$, или их смесь, $M = Mn, Cr, Cu, Al$ или их смесь, $x = 2 \div 5$, $y = 0 \div 1$. Также можно использовать

вещества из группы AB_z , где $A = Zr, Ti$, или их смесь, $B = Cr, Mn, V, Ni, Co, Fe$ или их смесь, $z = 1,5 \div 2,5$ [180].

На рисунке 3.8 представлены зависимости амплитуды характеристического пика поглощения H_2 от времени выдержки ВС в газостате, изображенном на рисунке 3.7, для четырех опытов при разных давлениях (154 или 134 МПа) температурах (150 или 230 °C) и при наличии или отсутствии катализатора. Видна задержка (“lag time”) при прохождении водородом слоя алюминия (~4-7 дней); при этом, время задержки уменьшается при повышении температуры и при использовании катализатора, что легко объяснимо.

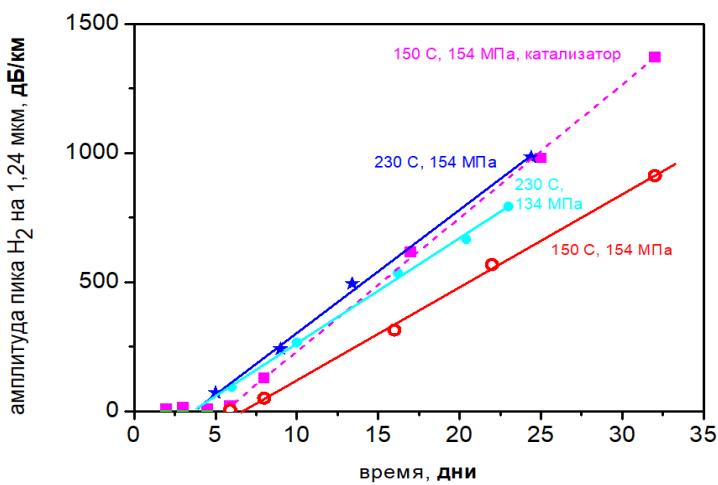


Рисунок 3.8 – Временная зависимость амплитуды полосы поглощения молекул H_2 от времени выдержки ВС в газостате при различных условиях процесса насыщения (температуры и давления газа H_2 и присутствия катализатора). Диаметр сердцевины, оболочки и алюминиевого покрытия ВС – 100, 120 и 160 мкм соответственно.

Давление не оказывает влияния на время задержки; оно определяет только наклон зависимости концентрации H_2 после окончания времени задержки (ср. данные при 230 °C, 154 и 134 МПа на рисунке 3.8). Катализатор, кроме уменьшения времени задержки также повышает наклон зависимости концентрации от времени (рисунок 3.8). Небольшим недостатком использования порошка-активатора стала невоспроизводимость процедуры обсыпки поверхности алюминия ВС, и поэтому при прочих равных условиях достигнутые концентрации H_2 в стекле ВС могли немного отличаться.

Для демонстрации способа получения ВС с герметичным покрытием и газом H_2 в стекле мы изготовили преформу ВС методом внешнего плазменного осаждения POD с использованием опорного стержня из кварцевого стекла КС-4В. Из преформы вытянули ВС с алюминиевым покрытием. Диаметр сердцевины, толщина оболочки из кварцевого стекла, легированного фтором, и толщина алюминиевого покрытия составляли

соответственно 100, 10 и 20 мкм, а числовая апертура NA=0,16. В газостате малого размера (диаметр 1 см, высота 10 см) на установке рисунка 3.7 проведено насыщение 20-метрового отрезка этого ВС молекулярным водородом при следующих параметрах: давление – 154 МПа, температура – 150 °C, катализатор LaNi₅, продолжительность – 28 дней. На рисунке 3.9 даны спектры оптических потерь ВС до и после процедуры насыщения водородом. Амплитуда пика поглощения H₂ на $\lambda=1,24$ мкм составила 1765 дБ/км, что свидетельствует о концентрации H₂ в стекле в $\sim 5,2 \cdot 10^{20}$ см⁻³. (при плотности кварцевого стекла $2,18 \cdot 10^{22}$ см⁻³ это составляет 24000 ppm).

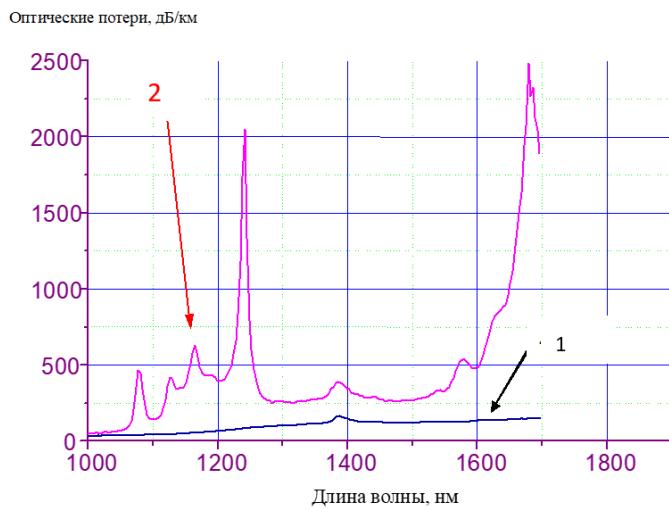


Рисунок 3.9 – Спектры оптических потерь в ВС из стекла КС-4В в алюминиевом покрытии до (1) и после (2) насыщения стекла ВС молекулярным водородом [180].

ВС был подвергнут γ -облучению до дозы 1,7 МГр (5,0 Гр/с) одновременно с отрезком того же ВС, не насыщенным молекулярным водородом, и через 2 часа после завершения облучения были измерены спектры РНП в них (рисунок 3.10). Насыщенный H₂ отрезок ВС проявил в разы меньшее РНП, чем ненасыщенный и чем ВС в полимерном покрытии, содержавший меньшую концентрацию H₂ (рисунок 3.2). Концентрация H₂ в полимеропокрытом ВС составила всего $7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ по сравнению с $5,2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ в ВС в алюминиевом покрытии. Данное сравнение доказывает необходимость достижения максимально большой концентрации H₂ в стекле для большего подавления РНП, в частности РНП, вызванного коротковолновым хвостом H(I)-центра.

Из рисунка 3.9 видно, что выдержка ВС в газостате привела к небольшому увеличению концентрации OH-групп (полоса на $\lambda=1,38$ мкм увеличилась с 47 до 78 дБ/км, т.е. увеличение концентрации гидроксила всего на $\sim 0,6$ ppm). Последующие исследования

показали, что при дальнейшей выдержке ВС при 150 °C дальнейшее увеличение концентрации гидроксила не происходит, т.е. водород входит в сетку стекла на очень ограниченном количестве мест в сетке стела. Это – напряженные связи Si-O, которые в условиях повышенной температуры и в присутствии поблизости H₂ могут превратиться в группы Si-H и O-H.

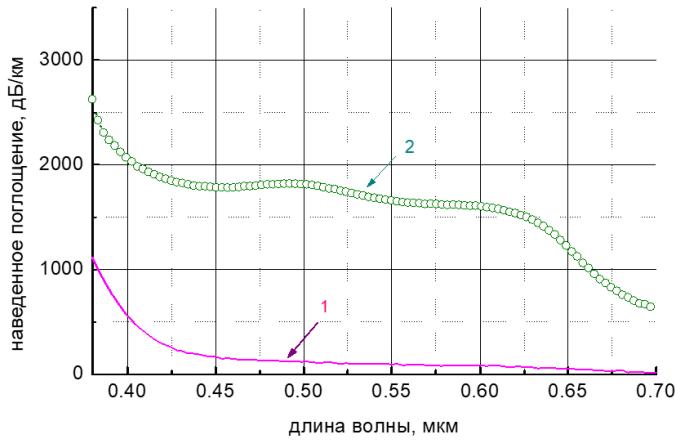


Рисунок 3.10 – Спектры наведенного поглощения (РНП) после γ-облучения до 1,7 МГр в отрезках ВС из стекла KC-4B в алюминиевом покрытии: насыщенном H₂ (1) и ненасыщенном (2) [180].

Дальнейшие наши эксперименты проводились на газостатах большего объема, что было необходимо для возможности размещения в них более толстых ВС (диаметр сердцевины и оболочки вплоть до 600 и 660 мкм соответственно, а толщина алюминиевого покрытия – 90 мкм, т.е. внешний диаметр ВС по покрытию – 840 мкм). Газостаты большого диаметра не позволяют давать большое давление (больше ~10 МПа), но зато возможно повышать температуру вплоть до 300 °C. При этом вхождение H₂ в стекло становится несколько более заметным и происходит в местах напряженных связей сетки, являющихся предшественниками РЦО. Поэтому при проведении процесса насыщения водородом при умеренном давлении, но при высокой температуре не удается получить высокие концентрации H₂ в стекле, но происходящие при этом вхождение водорода в стекло также работает на подавление предшественников РЦО, т.е. на повышение радиационной стойкости ВС.

3.3. Радиационная стойкость ВС в алюминиевом покрытии, содержащих H₂ в стекле, в условиях реакторного облучения

ВС из стекла КУ-1 и КС-4В в алюминиевом покрытии (диаметры сердцевины, оболочки и покрытия 200, 240, ~320 мкм) были насыщены газом H₂ при следующих условиях: давление 8,5 МПа, температура 300 °C, продолжительность 35 дней. Амплитуда характеристического пика H₂ составила 235 дБ/км, что соответствует его концентрации в стекле $\sim 7 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

В рамках проекта «Международный термоядерный реактор ИТЭР» среди стран-участниц проекта были распространены ВС различных производителей для сравнения их радиационной стойкости в условиях реакторного облучения [182]. Японская домашняя команда ИТЭР дала для сравнения ВС фирм «Фуджикура» и «Мицубиши». Сердцевины этих ВС были получены по методу VAD и состояли из кварцевого стекла, легированного фтором. Считалось, что наличие фтора в сетке стекла позволит снизить РНП до рекордного уровня (см. раздел 1.5.2). Европейская команда предоставила для этого сравнительного исследования два ВС немецкой фирмы «Гераус» – SSU и STU. Первый ВС имел сердцевину из стекла F-100, аналогичного отечественному стеклу КУ-1. При синтезе стекла ВС STU сделана попытка значительно уменьшить концентрацию гидроксила, оставив малой и концентрацию хлора. Ождалось, что ВС с таким стеклом в сердцевине будет близок по радиационной стойкости к ВС из стекла КС-4В или даже превзойдет его. Российская команда проекта ИТЭР представила для сравнения РНП три ВС в алюминиевом покрытии – два вышеописанные насыщенные H₂ до концентрации $7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и один такой же из стекла КУ-1 без H₂. Эти ВС были изготовлены под моим научным руководством.

Японские, немецкие и российские ВС имели диаметр сердцевины 200 мкм. Сравнительные реакторные эксперименты на одних и тех же ВС были проведены учеными ТРИНИТИ на исследовательском реакторе ИР-8 в НИЦ «Курчатовский институт», в Бельгийском исследовательском ядерном центре SCK*CEN и в Японском агентстве по атомной энергии.

На рисунке 3.11 представлено сравнение ВС, сделанное в России во время остановки реактора после достижения флюенса быстрых нейтронов $2.8 \cdot 10^{18}$ см⁻², поглощенной γ-дозы 16 МГр и при температуре 80 °C. Видно, что кривые обоих наших ВС с H₂ сливаются и практически совпадают с осью абсцисс, только при $\lambda < 480$ нм демонстрируя незначительный подъем с уменьшением длины волны. РНП ВС из стекла КУ-1, насыщенного

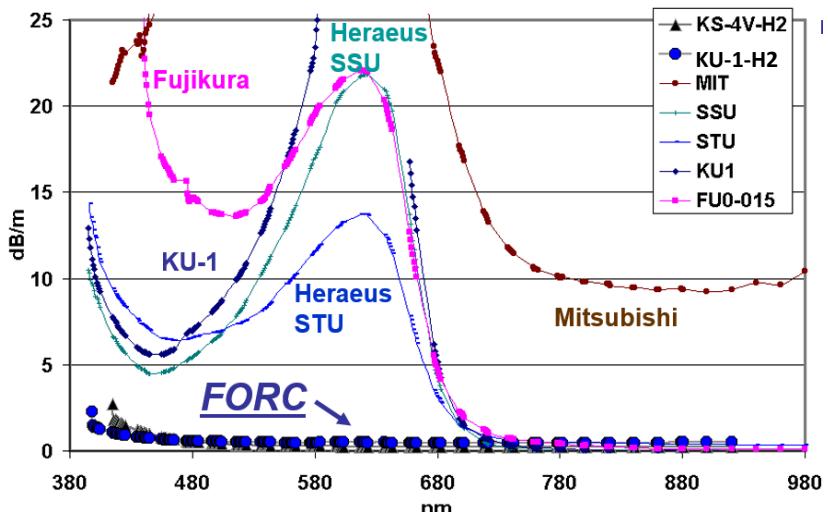


Рисунок 3.11 – Сравнение спектров РНП в различных ВС при их облучении от ядерного реактора, измеренные во время его остановки при достижении флюенса быстрых нейтронов $2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и γ -дозы 16 МГр. Температура 80 °C. Ось X – длина волны в нм, ось Y – РНП в дБ/м. Две нижние кривые, обозначенные как «FORC» – ВС в алюминиевом покрытии, насыщенные H_2 и имеющие стекла КУ-1 и КС-4В в сердцевине [182].

H_2 , лежит в ~3-35 раз ниже РНП в таком же ВС без H_2 . Все ВС без H_2 демонстрируют полосу РНП NBOHC вблизи 630 нм, при этом эта полоса особенно интенсивна у ВС фирмы «Мицубиши», у которого к тому же проявился значительный уровень РНП на $\lambda > 750$ нм неизвестной природы. Этот ВС оказался наименее радиационно-стойким из всех. Наименьшая полоса немостикового атома кислорода NBOHC на $\lambda = 630$ нм у ВС STU, но при этом она по-прежнему примерно на порядок величины больше, чем у наших ВС, насыщенных газом H_2 . Таким образом, по радиационной стойкости (по величине РНП) ВС в герметичном покрытии, содержащие молекулярный водород в стекле на порядки величины превзошли ВС ведущих мировых производителей с оптимизированной радиационной стойкостью.

Чтобы убедиться в том, что насыщение водородом привело и к подавлению радиолюминесценции (РЛ), были проведены сравнительные измерения спектра сигнала РЛ всех одновременно облучаемых ВС. Излучаемая РЛ W единицей длины облучаемого ВС с углом вылета, попадающим в числовую апертуру, связана с сигналом РЛ на выходе ВС I как

$$I = W \cdot (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha \quad (3.3)$$

где L – длина ВС под облучением, а α – оптические потери в ВС (начальные потери плюс РНП).

Результаты вычисления W по измеренной величине I даны на рисунок 3.12. Видно, что подавление РЦО водородом многократно снизило интенсивность РЛ, в первую очередь, «голубой» РЛ с центром на ~ 450 нм [182]. Поэтому разработанные нами радиационно-стойкие ВС в алюминиевом покрытии с молекулярным водородом, растворенным в стекле, идеально подходят для мониторинга интенсивности ядерной реакции по величине черенковского излучения [117], так как РЛ, зависящая не только от мощности дозы (флакса быстрых нейтронов), но и от дозы (флюенса) будет давать пренебрежимо малый вклад в излучаемый свет в наших ВС.

Качественно такие же результаты по РНП были получены и в двух других реакторных экспериментах на тех же ВС, проведенных за рубежом (см., напр., [184]).

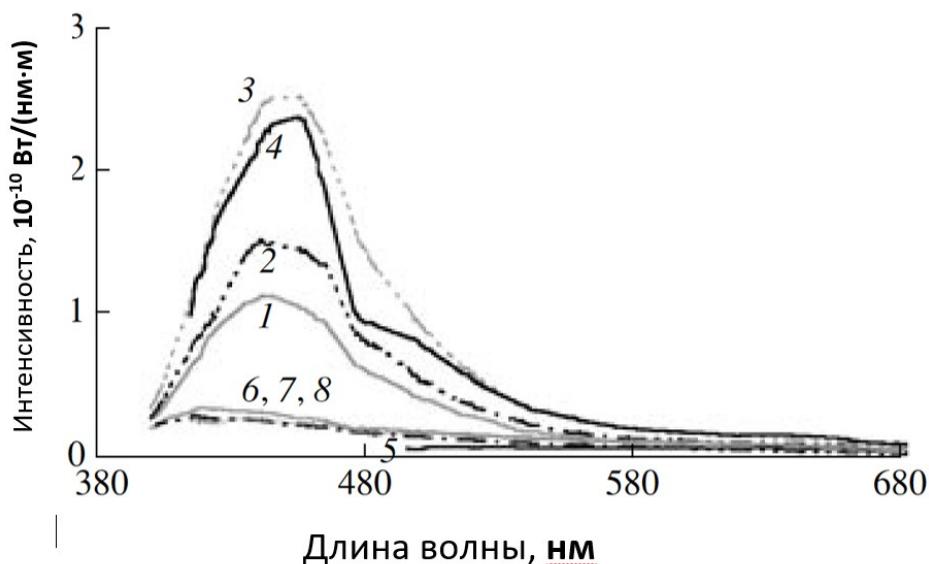


Рисунок 3.12 – Спектральная зависимость интенсивности РЛ, излучаемой в единичном спектральном интервале единичной длиной ВС. Измерения проведены при флюенсе быстрых нейтронов $4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, γ -дозе 7,2 МГр, флаксе быстрых нейтронов $2,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, мощности γ -дозы 400 Гр/с, мощности реактора 4000 кВт. Различные ВС обозначены цифрами: 1 – ВС из стекла КУ-1 без H_2 , 2, 3 – SSU и STU немецкой фирмы «Гераус», 4, 5 – японские ВС фирм «Мицубиши» и «Фуджикура», 6, 7, 8 – наши световоды в алюминиевом покрытии, содержащие H_2 в стекле (КУ-1, KC-4B, ВС, вытянутый из преформы токийского технологического института соответственно). Малый сигнал РЛ ВС фирмы «Фуджикура» объясняется его огромным переходным РНП, вызванным, по-видимому, автолокализованными дырками.

В настоящий момент близится к завершению строительство реактора ИТЭР во Франции, а ВС в герметичном (не пропускающем H_2) покрытии (металлическом или углеродном) будут использованы в системах оптической диагностики плазмы реактора (см. напр. [100]). ВС в герметичном покрытии с водородом в стекле, по нашим «рецептам» изготавливает европейская компания «CeramOptec».

3.4. Радиационно-стойкие активные эрбьевые ВС в герметичном углеродном покрытии, насыщенные молекулярным водородом.

Разработанная методика насыщения стекла герметичнокрытого ВС водородом для повышения его радиационной стойкости была нами применена к активным эрбьевым ВС. Такие ВС требуют повышения радиационной стойкости в космических применениях, например, при применении как источника света для волоконно-оптического гироскопа [193].

В качестве «герметичного» (непроницаемого для молекул H_2) покрытия было использовано углеродное покрытие, поверх которого был нанесен акрилат [194]. В случае углеродного покрытия, в отличие от алюминиевого, не возникают микроизгибы оптические потери, которые могут быть существенными в сравнительно тонких (диаметр 125 мкм) эрбьевых ВС. Кроме того, необходимости в поддержании вакуума, как в вакуумном сосуде реактора ИТЭР, в случае космических применений уже нет. Поэтому, использование полимера допустимо.

Был исследован ВС с высокой концентрацией эрбия в сердцевине ~ 1200 ppm, при этом концентрация оксида алюминия, необходимого для предотвращения кластеризации ионов эрбия, составила $\sim 6,5$ мол.% Al_2O_3 . Толщина слоя углерода под полимером составила 60 нм.

ВС был насыщен газом H_2 при давлении 5 МПа, температуре 200 °C и продолжительности выдержки ВС в газостате – 28 дней. По данным работы [195], можно оценить скорость диффузионного выхода молекул H_2 через углеродное покрытие: при T=20 °C концентрация H_2 в стекле ВС уменьшится в два раза через 10^5 лет.

На рисунке 3.13 показан спектр оптических потерь до и после насыщения водородом, а также после γ -облучения отрезков ВС с водородом и без него. Видно, что амплитуда характеристического пика H_2 на $\lambda=1,24$ мкм составила $\sim 0,2$ дБ/м, что соответствует концентрации $H_2 5,9 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Как следует из рисунка 3.13, при такой концентрации H_2 в стекле поглощение полос H_2 и OH-групп не оказывает существенного влияния на

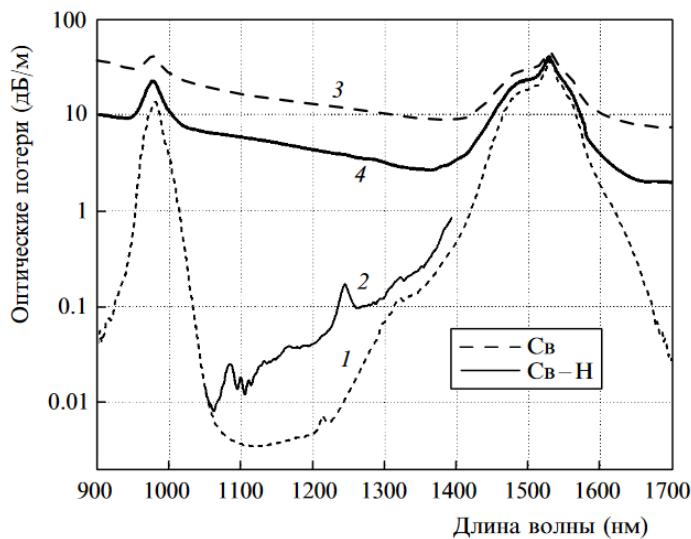


Рисунок 3.13 – Спектры оптических потерь в отрезке эрбииевого ВС, насыщенном H_2 (« $Cв-H$ », сплошные кривые), и не насыщенном (« $Cв$ », пунктирные кривые), до γ -облучения дозой 2,0 кГр (1,2) и через день после его завершения (3,4) [190].

на поглощение света на длине волны накачки $\lambda=0,98$ мкм и сигнала $\lambda=1,55$ мкм. При этом, использование газа D_2 вместо H_2 позволяет устраниТЬ незначительное снижение активных свойств из-за поглощения накачки сигнала молекулярным водородом и гидроксилом [196] (полосы поглощения, связанные с дейтерием, смешены в $\sim 1,4$ раза в длинноволновую область).

После γ -облучения дозой, характерной для космических применений ВС – 2,0 кГр (0,028 Гр/с) – РНП оказалось в десятки раз больше в отрезке ВС, не содержавшем H_2 , (рисунок 3.13). Было важно понять степень радиационно-индуцированной деградации активных свойств эрбииевого ВС. Для измерения эффективности генерации отрезков эрбииевого ВС, подвергшихся различным воздействиям, была собрана простая схема волоконного лазера (рисунок 3.14). Отражение света в резонаторе, образованном отрезком эрбииевого ВС (ЭС), с одной стороны осуществлялось брэгговской волоконной решеткой показателя преломления (БВР) со стопроцентным отражением на $\lambda=1550$ нм, с другой – выходным торцом ВС. Лазер накачивался полупроводниковым лазером (ЛД) на $\lambda=980$ нм; на выходе ВС излучения на двух длинах волн разделялись призмой. Сигнал на $\lambda=1,55$ мкм принимался фотодиодом (ФД).

Измерения дифференциальной эффективности волоконного лазера (отношения мощности сигнала на $\lambda=1550$ нм к мощности накачки на $\lambda=980$ нм) показали (рисунок 3.15), что после насыщения водородом исходная эффективность незначительно упала с 43% до 40%. Вероятно, даже такого мизерного снижения можно было избежать при

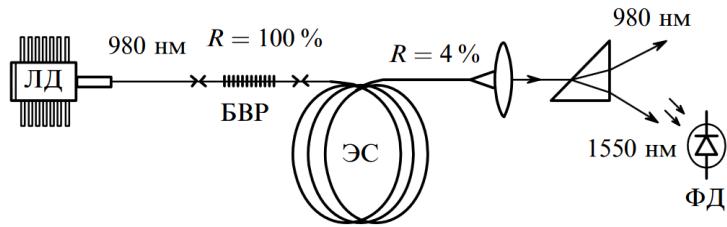


Рисунок 3.14 – Схема волоконного лазера, использованная для измерения дифференциальной эффективности генерации [190].

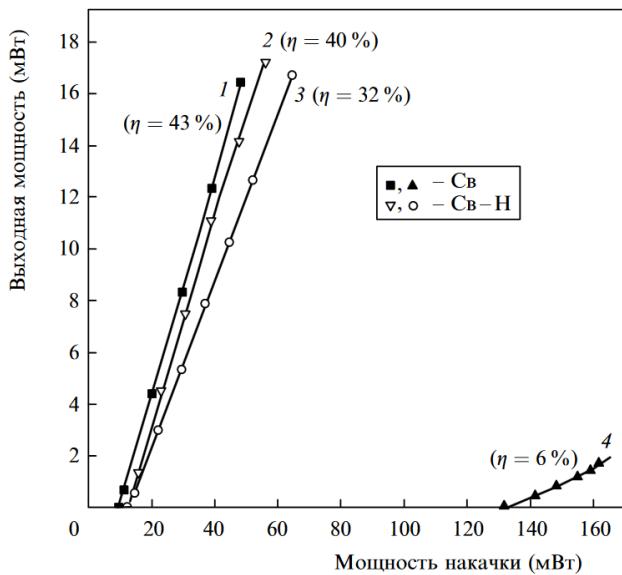


Рисунок 3.15 – Дифференциальная эффективность волоконного лазера (зависимость выходной мощности от мощности накачки) при использовании отрезков эрбиеевого ВС, прошедших различные воздействия: 1 – исходный ВС, 2 – ВС, насыщенный газом H_2 , 3 – ВС, насыщенный газом H_2 и γ -облученный до 2 кГр, 4 – ВС, не содержащий H_2 и γ -облученный до 2 кГр [190].

использованиидейтерия вместо водорода. После γ -излучения эффективность еще несколько снизилась, но такое снижение пренебрежимо мало по сравнению с огромным падением эффективности у отрезка ВС, не содержавшего H_2 (до 6%). При этом и порог генерации в этом отрезке ВС многократно возрос. Т.е. можно утверждать, что этот ВС полностью утратил активные свойства.

Мы сделали оценки снижения дифференциальной эффективности из-за РНП, экспериментально измеренном на возможных длинах волн накачки (980 и 1480 нм) и сигнала (1550 нм). Эффективность генерации после γ -облучения (η) и до него (η_0)

связаны соотношением [190], [192]

$$\eta = \eta_0 (1 - \alpha_p C_p) (1 - \alpha_s C_s) \quad (3.4)$$

где α_p и α_s – РНП на длине волны накачки (“pump”) и сигнала (“signal”), C_p и C_s – константы, определяемые следующим образом:

$$C_s = \frac{\ln 10}{5} \times \frac{L}{\ln(1/R)} \quad (3.5)$$

$$C_p = \frac{1}{\beta \alpha_{p0}} \times \left[1 - \exp \left(-\frac{\ln 10}{10} \beta \alpha_{p0} L \right) \right] \quad (3.6)$$

где R – коэффициент отражения от выходного скола ВС (рисунок 3.14), L – длина использованного отрезка эрбииевого ВС ($L=120$ см), α_{p0} – поглощение накачки при малом уровне сигнала в ВС до облучения, β – коэффициент, учитывающий просветление эрбииевого ВС при интенсивной накачке.

Оказалось, что η , рассчитанная по (3.4)-(3.6) с использованием экспериментальных значений РНП (рисунок 3.13) расходится с экспериментом: расчетное значение η для облученного насыщенного водородом ВС оказалось ниже (23% вместо экспериментального значения 32%). Также расчет предсказывал большую эффективность генерации при накачке на $\lambda=1480$ нм, чем на $\lambda=980$ нм из-за меньшего РНП на меньшей длине волны. Этот прогноз также оказался неверным. Забегая вперед, ошибка модели (3.4)-(3.6) состояла в том, что не учитывалось мощное фотообесцвечивание РЦО по действием накачки на $\lambda=980$ нм, которое было неизмеримо слабее при накачке на $\lambda=1480$ нм. В дальнейшем модель была модифицирована, чтобы попытаться учесть снижение РНП при работе лазера за счет фотообесцвечивания РЦО.

Представляют интерес временные зависимости выходной мощности волоконного лазера рисунка 3.14 при использовании в резонаторе отрезков эрбииевого ВС, γ -облученных до различных доз и при разных длинах волн накачки (рисунок 3.16). Выходной сигнал при накачке на $\lambda=980$ нм растет в процессе работы лазера и эффект фотообесцвечивания РНП сильнее для отрезка ВС, содержащего H_2 . При накачке на $\lambda=1480$ нм фотообесцвечивание не происходит, что указывает на заметную предпочтительность коротковолновой накачки для обеспечения радиационной стойкости активного эрбииевого ВС.

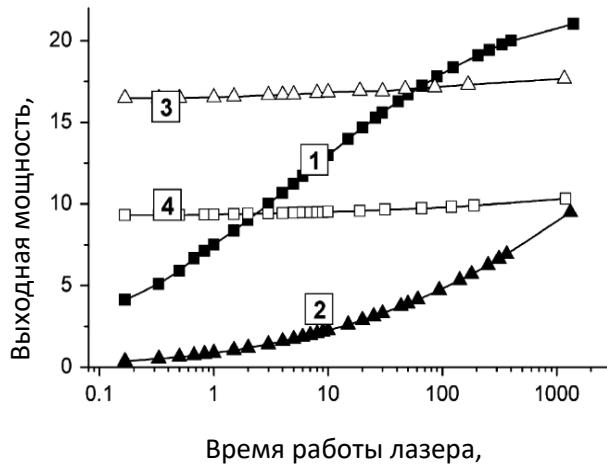


Рисунок 3.16 – Временные зависимости выходной мощности волоконного лазера (рисунок 3.14). Мощность накачки 100 мВт. 1 – отрезок с H_2 , γ -облученный до 10 кГр, $\lambda_p=980$ нм, 2 – отрезок без H_2 , γ -облученный до 1 кГр, $\lambda_p=980$ нм, 3 – отрезок без H_2 , γ -облученный до 100 Гр, $\lambda_p=1480$ нм, 4 – отрезок с H_2 , γ -облученный до 3 кГр, $\lambda_p=1480$ нм [191].

Яркая демонстрация сохранения активных свойств эрбииевого ВС из-за наличия молекулярного водорода в стекле и герметичного углеродного покрытия для его удержания дана на рисунке 3.17, где показано падение дифференциальной эффективности генерации того же самого лазера как функции поглощенной γ -дозы.

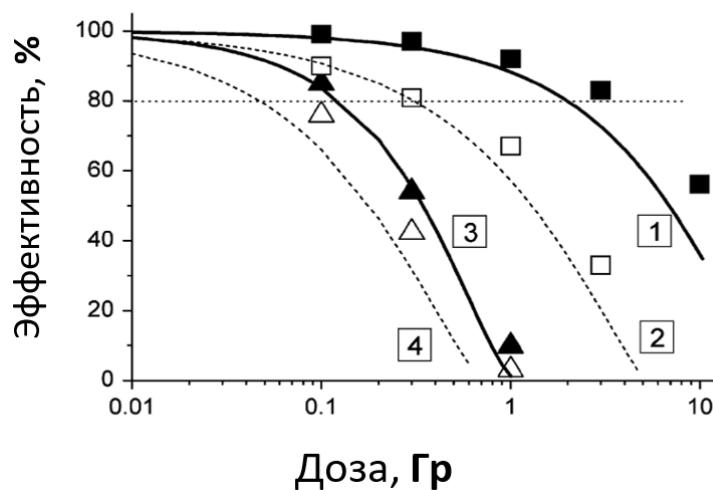


Рисунок 3.17 – Дифференциальная эффективность (η) волоконного лазера рисунке 3.14, нормированная на ее значения до облучения, как функция γ -дозы. Значение η измерено через 10 мин работы лазера. Квадраты (1,2) – эрбииевый ВС, насыщенный водородом; треугольники (3,4) – ненасыщенный. Заполненные символы (1,3) – накачка на $\lambda=980$ нм; незаполненные – $\lambda=1480$ нм. Линии дают расчет по модифицированной модели (3.4)-(3.6) [191].

Выигрыш в радиационной стойкости активного эрбиеевого ВС за счет насыщения молекулярным водородом герметичнокрытого ВС можно оценить, сравнивая дозы, при которых происходит 20-процентное снижение дифференциальной эффективности. Для ВС с водородом оно происходит при $\sim 3,8\text{-}4,0$ кГр (квадраты 1 на рисунке 3.17), а для ВС без водорода – уже при $\sim 0,13\text{-}0,15$ Гр (кривая 3). То есть, выигрыш в радиационной стойкости (выигрыш во времени жизни ВС в космосе) – более чем в $\sim 25\text{-}30$ раз. Очевидно, выигрыш будет еще более значительным при использовании дейтерия вместо водорода.

3.5. Возможность применения H_2 и D_2 для снижения РНП на длинах волн оптической связи в ближнем ИК-диапазоне ($\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм)

Молекулярный водород и OH-группы (гидроксил) создают множественные полосы поглощения в спектре оптических потерь ВС в ближнем ИК-диапазоне [90], поэтому эффект снижения РНП может оказаться слабее эффекта повышения потерь из-за вышеуказанных полос. Однако, если РНП будет очень велико, то его снижение из-за H_2 даст выигрыш, несмотря на увеличение потерь из-за полос поглощения, связанных с водородом. В этом случае, возможна оптимизация количества H_2 , чтобы, с одной стороны, не сильно увеличить потери из-за полос поглощения H_2 и OH, а с другой, снизить РНП. Возможность достижения такого компромисса, исходя из знания ожидаемого РНП в конкретном применении, длины отрезка ВС и требования на максимально допустимые начальные потери и максимально допустимое РНП, была высказана Миллером с соавторами [97]. В то время была неизвестна разработанная нами в данной работе технология насыщения молекулярным водородом ВС в герметичном покрытии (раздел 3.2), позволяющая удерживать H_2 в сетке практически бесконечно долго при комнатной и более низкой температуре, поэтому предположения о возможности использования H_2 в [97] и подобных работах сопровождалось оговоркой, типа «если будет изобретен способ удержания молекулярного водорода в стекле».

Кроме оптимизации начального количества H_2 в стекле, возможно использования дейтерия вместо водорода: полосы поглощения D_2 и OD существенно смешены в длинноволновую область, относительно аналогичных полос H_2 и OH [90].

Мы провели экспериментальную проверку возможности использования H_2 и D_2 для снижения суммарных оптических потерь (начальные потери + РНП) в ближнем ИК-диапазоне, в первую очередь, на $\lambda\sim 1,3$ и $1,55$ мкм. Для анализа потребовались также

данные о длинноволновом хвосте РНП, для чего спектры измерялись и в диапазоне 1,7-2,5 мкм с помощью охлаждаемого фотоприемника InSb.

В эксперименте использовался одномодовый ВС с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного азотом (см. раздел 1.5.1) с длиной волны отсечки $\lambda=1,50$ мкм и $\Delta n=0,006$. Покрытие ВС было полимерным. Один отрезок этого ВС был насыщен газом H₂, другой – D₂. Условия насыщения в обоих случаях – давление 12,5 МПа, температура – 100 °C, продолжительность – 20 часов. При этих условиях концентрация H₂ в стекле соответствующего отрезка ВС составила $3,3 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Концентрация D₂ была, очевидно, меньше из-за меньшей скорости диффузии более тяжелого газа. Один отрезок ВС не насыщался газом и использовался в экспериментах для сравнения.

Все три отрезка ВС были подвергнуты одновременному γ -облучению при мощности дозы 4,0 Гр/с до дозы 0,94 МГр при несколько повышенной температуре (~35 °C). Проведены измерения спектров потерь после γ -облучения. Затем в течение 20 часов облученные отрезки ВС были подвергнуты термообработке при 100 °C с целью удаления из стекла ВС остаточного небольшого количества молекул H₂ и D₂, не успевших войти в сетку стекла при γ -облучении. После этого отрезки ВС были подвергнуты повторному γ -облучению при тех же условиях. Интересно было посмотреть, продолжают ли изначально содержавшие H₂ и D₂ отрезки ВС сохранять повышенную радиационную стойкость при дальнейших облучениях уже в отсутствие газа в стекле в соответствии с представлением Лаенса и Луни [98].

Спектры РНП после первого облучения даны на рисунке 3.18. Характерной особенностью всех спектров потерь в азотном ВС является наличие двух полос в ближнем ИК-диапазоне: обычной полосы OH-групп на $\lambda=1,38$ мкм и полосы NH-групп на 1,50 мкм. Понятно, что амплитуды обоих этих полос увеличились в отрезке ВС, насыщенном перед облучением газом H₂. Из амплитуды «острого» пика поглощения H₂ на $\lambda=1,24$ мкм можно оценить его остаточную концентрацию в стекле – $\sim 9 \cdot 10^{19}$ см⁻³. – т.е., концентрация H₂ упала примерно в 4 раза, но не до нуля. У этого отрезка ВС также видно более резкое увеличение длинноволнового хвоста оптических потерь, который, связан не только со сливающимися обертонами колебаний OH и H₂ [90], а также с возникновением под облучением междоузельной молекулы H₂O по исследованному в Главе 2 механизму (2.6) (через образование связи молекулы водорода с изначально связанным в сетке стекла атомом кислорода в фрагменте сетки –O–Si–O–). Под облучением одна из двух связей атома кислорода оказывается разорванной облучением, что и делает возможным ее полный отрыв и соединение с H₂.

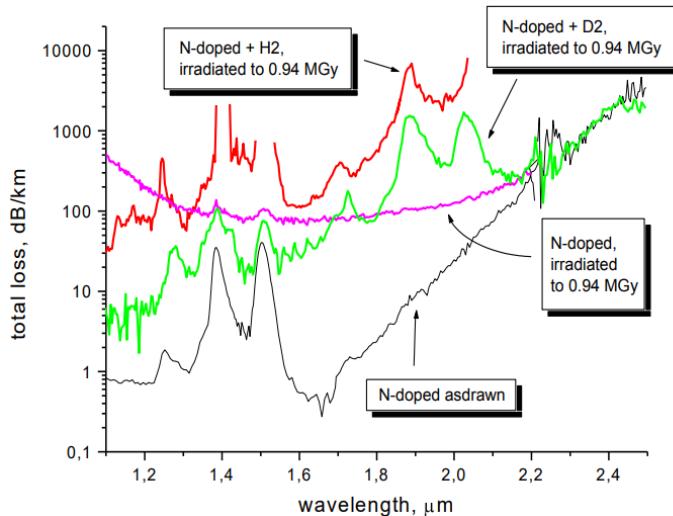


Рисунок 3.18 – Спектр начальных оптических потерь в азотном ВС (черная линия), спектры полных оптических потерь после первого облучения дозой 0,94 МГр в трех отрезках азотного ВС: отрезке, насыщенном газом H_2 (красная линия), отрезке, насыщенном газом D_2 (зеленая линия), ненасыщенном отрезке (фиолетовая линия). По оси X – длина волны в мкм, по оси Y – оптические потери в дБ/км [197].

Отметим, что и нелегированные и азотные ВС с большим начальным содержанием гидроксила демонстрируют больший длинноволновый хвост РНП. В этом случае междуузельная молекула воды образуется, по всей вероятности, из парных OH-групп, при том, что связь одной из них с атомом кремния была разорвана излучением.

Отметим также, что из рисунка 3.18 видно, что отрезок ВС, насыщенный D_2 , и отрезок вообще не насыщенный продемонстрировали нулевое РНП на больших длинах волн ($\lambda > 2,2$ мкм), т.е. полное отсутствие длинноволнового хвоста РНП.

У отрезка ВС, насыщенного D_2 , потери после облучения ниже, чем у насыщенного H_2 . Это, во-первых, связано с отсутствием длинноволнового хвоста спектра потерь, а во-вторых, с отсутствием множественных сливающихся между собой полос поглощения H_2 в диапазоне $\sim 1,1$ - $1,3$ мкм и присутствующих там же полос гидроксила (в случае дейтерия все эти полосы сдвинуты в область $\sim 1,6$ - $1,7$ мкм, см. [90]). Закрывая глаза на это преимущество дейтерия, мы должны заключить что коротковолновый хвост РНП подавлен в равной степени обоими газами (рисунок 3.18). У отрезка с дейтерием появились не существенные для нас две полосы в области $\sim 1,9$ - $2,0$ мкм. Это полосы OD- и ND-групп соответственно, смещенные по длине волны примерно в 1,4 раза относительно своих водородных аналогов.

Из рисунка 3.18 видно, что использование D₂ привело к достаточно заметному снижению потерь после облучения на длинах волн $\lambda=1,3$ и 1,55 мкм по сравнению с отрезком BC, не насыщенным газом перед облучением. На $\lambda=1,3$ мкм снижение составило 4,7 раза, на $\lambda=1,55$ мкм – 4,4 раза. Даже в отрезке BC с H₂ потери на $\lambda=1,3$ мкм оказались в полтора меньше, чем в отрезке без газа, но на $\lambda=1,55$ мкм – в три с половиной раза больше (рисунок 3.18). Таким образом, использование H₂ или D₂ для повышения радиационной стойкости в ближнем ИК-диапазоне, на длинах волн оптической связи, возможно. Особенно перспективно применение молекулярногодейтерия, который кроме меньшего РНП, создаст и меньшее приращение начальных потерь из-за своих полос поглощения [90].

После второго облучения (рисунок 3.19) потери в отрезке BC, изначально содержащем D₂, оказались несколько меньше, чем у отрезка, изначально не содержащего газов, но после первого облучения, т.е. при двукратно меньшей дозе. Это подтверждает наше утверждение о том, что D₂ приемлем для повышения радиационной стойкости на длинах волн оптической связи в ближнем ИК-диапазоне. Интересным фактом является меньшее приращение потерь после второго облучения в отрезке BC, изначально содержащем H₂. При этом на $\lambda=1550$ нм, потери оказались даже меньше, чем после первого облучения (рисунок 3.20). Этот факт обусловлен тем, что существенный

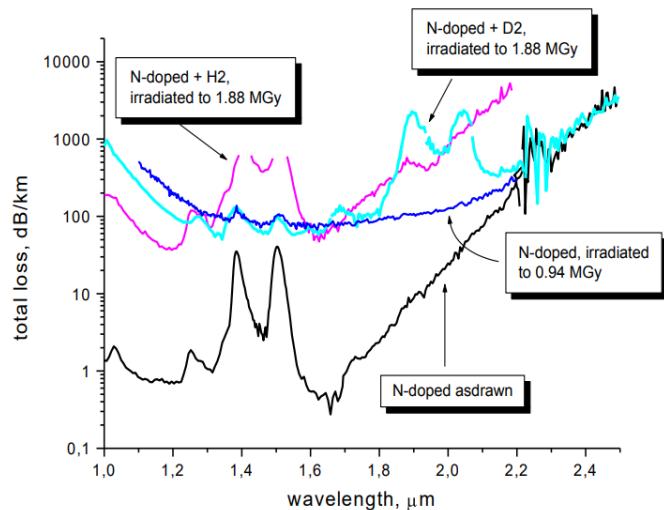


Рисунок 3.19 – Спектры начальных оптических потерь в азотном BC (черная линия), спектр полных оптических потерь в отрезке BC, не содержащем газов, после первого облучения дозой 0,94 МГр (синяя линия), спектры полных оптических потерь после повторного облучения (общая доза 1,88 МГр) в двух отрезках азотного BC, изначально насыщенных газами: отрезке, насыщенном H₂ (малиновая линия), отрезке, насыщенном D₂ (голубая линия). По оси X – длина волны в мкм, по оси Y – оптические [197].

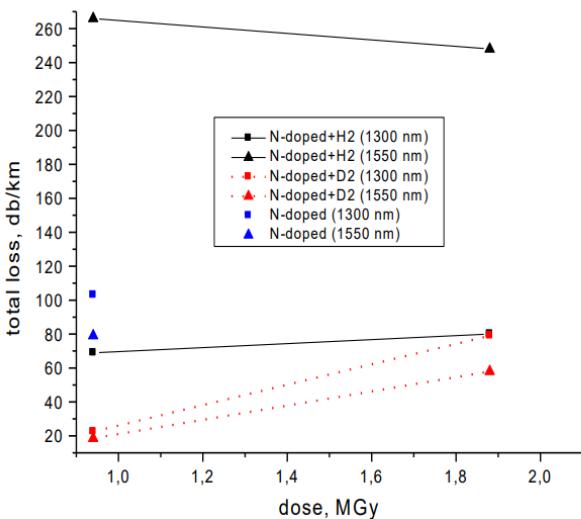


Рисунок 3.20 – Полные оптические потери в трех отрезках азотного ВС на $\lambda=1300$ нм (круги) и $\lambda=1550$ нм (треугольники) после каждого из двух γ -облучений (суммарные дозы 0,94 и 1,88 МГр): отрезок, содержащий H_2 (черные символы) и D_2 (красные символы), отрезок не содержащий газов (синие символы), который облучался только один раз. По оси X – доза в МГр, по оси Y – полные оптические потери в дБ/км [197].

вклад в потери после первого облучения вносили полосы поглощения H_2 : видно, как после второго облучения уменьшился наклон длинноволнового хвоста потерь в этом отрезке, что подтверждает уменьшение вклада полос H_2 . Также, мы больше не видим остаточного узкого пика H_2 на $\lambda=1,24$ мкм.

Судя по поведению отрезка, изначально насыщенного D_2 , радиационная стойкость во время второго облучения, в отсутствие газа в стекле, оказалась несколько ниже: приращение потерь на $\lambda=1550$ нм после второго облучения составило 35 дБ/км (после такого же первого облучения приращение потерь было ниже – 19 дБ/км). Это доказывает наше предыдущее утверждение о том, что для максимального подавления РНП газ H_2 или D_2 должен присутствовать в стекле непосредственно в процессе применения ВС в радиационном поле. При этом повышения радиационной стойкости после вхождения газа в сетку стекла в местах предшественников РЦО, по модели Лаенса и Луни [98], не является столь же значительным, как при непосредственное присутствие H_2 или D_2 в процессе облучения ВС. Следовательно, ВС в герметичном покрытии, содержащие H_2 или D_2 , полученные по разработанному нами способу (см. раздел 3.2) должны обладать большей радиационной стойкостью, чем ВС, продемонстрированные Лаенсом и Луни в [98].

Вместо подавления коротковолновых РЦО при первом облучении (рисунок 3.18) после второго облучения мы видим рост РНП в коротковолновой области ($\lambda < 1,4$ мкм, рисунок 3.19). Именно по этой причине подавление РНП в ВС, содержащем дейтерий оказалось не столь сильным на $\lambda = 1,3$ мкм. По результатам раздела 3.1 мы заключили, что в коротковолновой области при облучении ВС, насыщенного молекулярным водородом при его недостаточной концентрации может возникать H(I)-центр, интенсивность поглощения которого растет с уменьшением длины волны. Этот центр при втором облучении возникал при разрыве связей Si–O и на атомах кремния, связанных с тремя атомами кислорода и одним атомом водорода (дейтерия), образовавшихся при первом облучении в присутствие H_2 (D_2) в стекле. Показательно, что коротковолновый хвост на рисунке 3.19 оказался интенсивнее в отрезке, содержащем изначально газ D_2 , что объясняется тем, что концентрация этого газа в стекле, достигнутая в результате насыщения, была ниже, чем концентрация более легкого газа H_2 обладающего поэтому большей скоростью диффузии. Возникновение коротковолнового хвоста РНП при отсутствии H_2 (D_2) в стекле еще раз говорит в пользу необходимости их присутствия в стекле во все время эксплуатации ВС в радиационном поле.

Из рисунков 3.18 и 3.19 однозначно следует, что длинноволнового РНП, связанного с изменением колебательного спектра сетки стекла не существует, по меньшей мере, до доз ~ 2 МГр, так как РНП плавно выходит на ноль уже при $\lambda = 2,2\text{--}2,3$ мкм. Исключением являются ВС с высокой концентрацией гидроксила (по меньшей мере, большей 1 ppm), в которых происходит радиационно-индуцированное изменение конфигурации вхождения атомов водорода в сетку стекла или образование междуузельных молекул воды.

Таким образом, ВС в герметичном покрытии, содержащие молекулярный водород или дейтерий в стекле, перспективны и для применений в радиационных полях не только на коротких длинах волн (< 1 мкм), но в ближнем ИК-диапазоне на длинах волн оптической связи. На коммуникационных длинах волн можно ожидать снижения РНП в разы и более (снижение почти в 5 раз было продемонстрировано с первого раза без какой-либо технологической оптимизации азотного ВС, имеющего «лишние» полосы поглощения NH- и ND-групп, без оптимизации концентрации газа в стекле и условий облучения – дозы и мощности дозы). Так как H_2 , D_2 , OH и DH, имеют полосы поглощения в ближнем ИК диапазоне, требуется оптимизация их начальной концентрации в стекле ВС с учетом параметров конкретного применения ВС в радиационном поле (доза, рабочая длина отрезка ВС, допустимые начальные потери и РНП). Предпочтительнее представляется дейтерий, так как полосы поглощения D_2 и OD-групп заметно смещены в

длинноволновую область относительно их водородных аналогов и поэтому влияют на оптические потери на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм незначительно.

3.6. Подавление РНП за счет подачи H_2 (D_2) по продольным отверстиям в оболочке ВС

После вхождения всех атомов водорода или дейтерия в стекло ВС продолжает обладать свойством повышенной радиационной стойкости (демонстрировать малое приращение РНП при дальнейшем облучении), но уже в заметно меньшей степени. Остаточная радиационная стойкость ВС, облученного дозой 1-2 МГр в присутствии H_2 (D_2) и уже не содержащего этих газов, объясняется тем, что атомы водорода (дейтерия) вошли в сетку стекла в местах предшественников РЦО – напряженных и, наоборот, ослабленных связей – тем самым кардинально уменьшив концентрацию предшественников РЦО в стекле. Однако РЦО, могут возникнуть хоть и с меньшей вероятностью из связи, не являющейся ни напряженной, ни ослабленной. Если H_2 (D_2) в стекле больше нет, то такой РЦО уже не будет пассивирован. (Меньшую радиационную стойкость проявил ВС после полного вхождения H_2 (D_2) в эксперименте раздела 3.5).

Таким образом, для обеспечения максимальной радиационной стойкости ВС молекулярный водород или дейтерий должны присутствовать в стекле ВС в течение всего времени жизни ВС в радиационном поле. В то же время, в ВС, изначально насыщенных H_2 (D_2), эти газы полностью входят в сетку стекла уже при дозе $\sim 1\text{-}2$ МГр. Поэтому для более высокодозных применений ВС желателен другой способ обеспечения их радиационной стойкости.

В годы, когда проводилось наше исследование, получили развитие микроструктурированные ВС [200], свет в сердцевине которых удерживался за счет отверстий, сделанных в оболочке и симметрично расположенных относительно сердцевины (рисунок 3.21); при этом, и сердцевина и оболочка выполнены из нелегированного кварцевого стекла. При изготовлении преформы отверстия просверливаются в оболочке.

Молекулярный водород (дейтерий) можно подавать в ВС через вскрытие на боковой поверхности (рисунок 3.22), выполненное путем травления стекла в кислоте, например, плавиковой. Вскрытие с обнимающим его резервуаром H_2 (D_2) располагается вне действия радиационного поля, в котором размещена остальная длина ВС. На рисунке 3.23 схематично показан микроструктурированный ВС с системой подачи газа в отверстия в

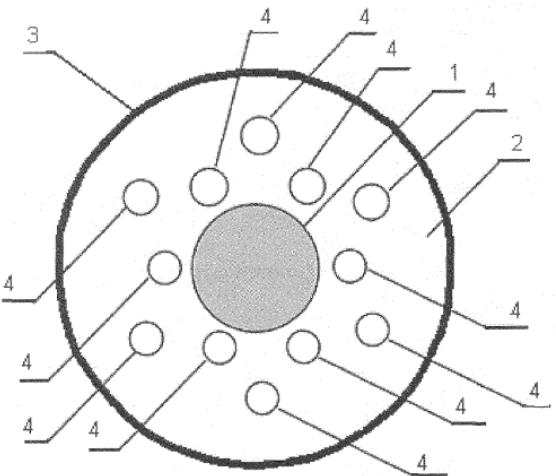


Рисунок 3.21 – Поперечное сечение микроструктурированного ВС: 1 – сердцевина из нелегированного кварцевого стекла, 2 – оболочка из нелегированного кварцевого стекла, 3 – внешняя граница оболочки, 4 – отверстия в оболочке [185].

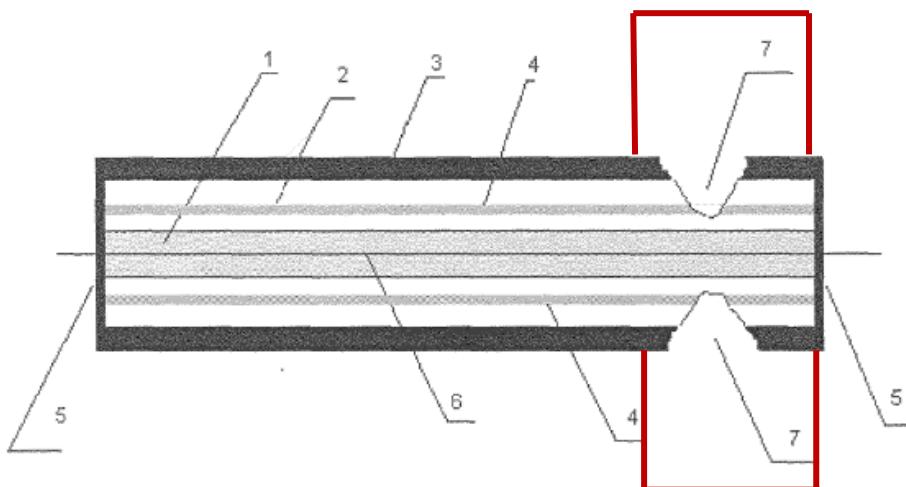


Рисунок 3.22 – Продольное сечение микроструктурированного ВС: 1 – сердцевина, 2 – оболочка, 3 – внешняя граница оболочки, 4 – отверстия в оболочке 5 – торец ВС, 6 – геометрический центр сердцевины, 7 – вскрытие в оболочке ВС для подачи H_2 (D_2) в отверстия, из которых они диффундируют в сердцевину. Красным обозначен резервуар с газом H_2 (D_2), внутри которого располагается вскрытие. При этом ВС герметично вставлен в резервуар [185].

оболочке при его применении, например, для снятия спектра излучения плазмы в реакторе ИТЭР. Для предотвращения ухода газа через отверстия микроструктурированного ВС, с обеих концов к нему приварены миллиметровые отрезки ВС без отверстий. Очевидно, что система удаленной подачи газа H_2 (D_2) в сердцевину ВС по продольным отверстиям способна обеспечить еще большую радиационную стойкость при дозах в единицы мегагрей и более, чем ВС в

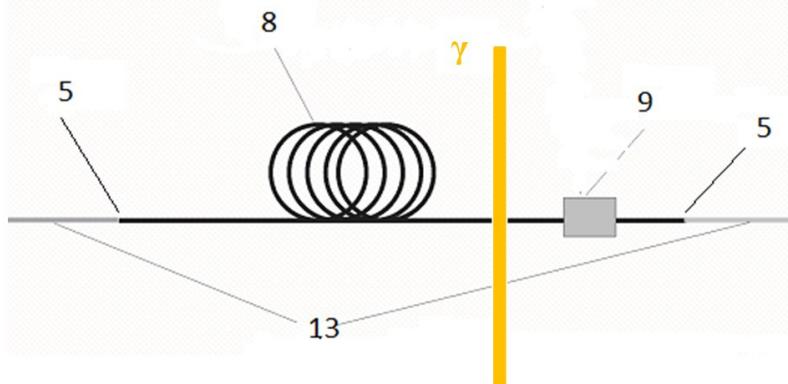


Рисунок 3.23 – Микроструктурированный ВС 8 с системой подачи газа в отверстия 9, размещенный в радиационном поле. 13 – отрезки сплошного ВС (без отверстий), приваренные к микроструктурированному ВС, 5 – места сварки. Оранжевым показана биологическая защита, слева от которой – радиационное поле [185].

герметичном покрытии, однократно насыщенные газом H_2 (D_2), когда весь водород (дейтерий) вошел в сетку стекла. Для данного способа не является обязательным – удержание света в сердцевине именно структурой отверстий в оболочке – это может быть обычный ВС со светоотражающей оболочкой на основе кварцевого стекла, в которой сделаны одно или несколько отверстий для подачи газа. Радиационно-стойкий ВС с подачей H_2 (D_2) по отверстиям очень подходит для применений внутри ядерных реакторов для мониторинга интенсивности реакции по черенковскому излучению в стекле сердцевины ВС и внутри вакуумного сосуда реактора ИТЭР в системах оптической диагностики плазмы.

Демонстрация подачи газа H_2 (D_2) по продольным отверстиям в оболочке была нами сделана в [201] и запатентована в [185] с приоритетом от 2005 г. Патент французских авторов [202] (фирмы «iXBlue» и Национального центра по космическим исследованиям Франции) с приоритетом от 2013 г. использует подходы данной работы к получению радиационно-стойких активных эрбиевых ВС за счет наличия углеродного покрытия на ВС и молекулярного дейтерия в стекле, поданного через продольные отверстия в оболочке. Экспертиза канадской патентной фирмы «Гоулингз» [203] показала, что все независимые пункты формула изобретения [202] не отвечают критериям новизны и/или изобретательского уровня в свете более ранних наших патентов [185], [180] и публикаций [201], [204]. Тем не менее, сам факт появления патента [202] доказывает плодотворность наших подходов к получению радиационно-стойких ВС и их международное признание.

3.7. Выводы из главы 3

Установлено, что способ повышения радиационной стойкости ВС с помощью молекулярного водорода, известный до начала данной работы, состоящий в насыщения стекла ВС газом H_2 и предварительного γ -облучения, не дает максимального подавления РНП при последующих облучениях по следующим причинам. Во-первых, РЦО при последующих облучениях могут возникать не только из предшественников (напряженных или ослабленных химических связях в сетке стекла), но на месте любых связей, а молекулы H_2 , которые могли бы пассивировать эти РЦО, в стекле уже отсутствуют. Во-вторых, при отсутствии H_2 в стекле или даже его недостаточной концентрации, при облучении возникает коротковолновый «хвост» РНП. Установлено, что он обусловлен $H(I)$ -центром, представляющим собой атом кремния, связанный с двумя атомами кислорода, одним атомом водорода и одним валентным электроном, не участвующим в химической связи. В-третьих, при мегагрейных дозах вошедший в сетку стекла водород может отрываться из сетки и уходить из ВС. В результате, свойство повышенной радиационной стойкости будет утрачиваться. В-четвертых, насыщение газом H_2 для последующего предварительного облучения было возможно лишь для ВС в полимерном покрытии, прозрачным для H_2 , что ограничивало применения таких ВС температурой 300 °C и полностью исключало возможность их применения внутри вакуумного сосуда реактора ИТЭР.

Разработаны радиационно-стойкие ВС с нелегированной сердцевиной, имеющие непроницаемое для H_2 («герметичное») покрытие (алюминиевое или углеродное) и высокое содержание H_2 в стекле (до $5,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). ВС получаются путем выдержки в газосостоянии при повышенном давлении (~5-154 МПа), при повышенной температуре (150-300 °C), при продолжительности выдержки 4-5 недель и при использовании катализатора – порошка интерметаллического соединения, напр. $LaNi_5$. В ВС в алюминиевом покрытии с сердцевиной из стекла КС-4В, насыщенной H_2 , снижение РНП составило ~3,5 раза в на $\lambda=0,4 \text{ мкм}$ и более чем на порядок на $\lambda=0,6 \text{ мкм}$ после γ -облучения до 1,7 МГр. Сравнение радиационной стойкости при облучении от ядерного реактора с радиационно-стойкими ВС ведущих мировых производителей показало значительно более низкое РНП в наших ВС с алюминиевым покрытием из стекол КУ-1 и КС-4В с H_2 в стекле: на порядки величины в области полосы НВОНС на 630 нм и в 4-6 раз на $\lambda=0,4 \text{ мкм}$ после облучения флюенсом быстрых нейтронов $2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и γ -дозой 16 МГр. Этот результат получен учеными ТРИНИТИ (Росатом) и подтвержден в Бельгийском центре по ядерным исследованиям SCK*CEN. ВС в герметичном покрытии с водородом планируется применять в системах оптической диагностики плазмы реактора ИТЭР. Также, подавление практически полное подавление РЦО и вызванной ими радиолюминесценции в таких ВС в

алюминиевом покрытии делает их наилучшими кандидатами для применения в качестве внутриреакторных датчиков флюенса быстрых нейтронов и мощности гамма-дозы по черенковскому излучению из стекла ВС.

Разработаны радиационно-стойкие ВС из кварцевого стекла, легированного эрбием, в герметичном углеродном покрытии, насыщенные молекулярным водородом. Показано, что выигрыш в радиационной стойкости (т.е. увеличение допустимой γ -дозы, приводящей к предельному снижению генерационных свойств ВС) за счет наличия молекул H_2 в стекле и герметичного покрытия для их удержания составил ~25-30 раз. Это означает возможность многократного продление срока службы такого ВС в космосе.

Установлено, что газ H_2 (D_2) в сочетании с герметичным покрытием может быть применен для снижения РНП и в ближнем ИК-диапазоне, на длинах волн оптической связи $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм. Особенно выгодно использованием молекулярногодейтерия, так как полосы поглощения D_2 и OD-групп сильно смешены в длинноволновую область относительно своих водородных аналогов и поэтому повышают оптические потери на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм очень незначительно. Нами продемонстрировано снижение РНП в ВС на вышеуказанных длинах волн в 4,4-4,7 раз после γ -облучения дозой 0,94 МГр.

Проблема исчерпания запаса H_2 (D_2) в стекле ВС полностью снимается при их подаче из-за биологической защиты по продольным отверстиям в оболочке. Нами экспериментально продемонстрирован и запатентован такой способ повышения радиационной стойкости ВС. Радиационно-стойкие ВС с подачей H_2 (D_2) по отверстиям перспективны, в частности, для применений внутри ядерных реакторов для мониторинга интенсивности ядерной реакции по черенковскому излучению в стекле сердцевины ВС и для применений внутри вакуумного сосуда реактора ИТЭР в системах оптической диагностики плазмы.

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ ОДНОМОДОВЫХ ВС ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ

Основные результаты исследований опубликованы в работах [35], [144], [205]-[210], [221]-[223].

В данной главе описываются физические основы оптимизации процесса изготовления преформ и вытяжки радиационно-стойких ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой («нелегированных» ВС), предназначенных для волоконно-оптических систем передачи информации (ВОСПИ) и датчиков на длинах волн оптической связи $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм.

Пути оптимизации процесса изготовления преформ разрабатывались в данной работе применительно к процессу химического осаждения кварцевого стекла на внутреннюю поверхность опорной трубы MCVD как единственному распространенному в России технологическому процессу изготовления таких преформ (см. раздел 1.4.1.1). В отличие от многомодовых ВС, изучавшихся в главах 2 и 3, для применения на длинах волн оптической связи востребованы в первую очередь одномодовые ВС. В экспериментах, описываемых ниже, были использованы в некоторых случаях и маломодовые ВС, так как физическая картина РНП в них такая же, как и в одномодовых. Но при этом в преформах для маломодовых ВС достаточно меньшего количества слоев фторсиликатного стекла в оболочке, что позволяет сократить время изготовления преформы при проведении экспериментальной работы. В преформах в данной работе осаждалось 20-30 слоев фторсиликатной оболочки и 1-2 слоя сердцевины (рисунок 4.1).

Забегая вперед, сразу отметим, что целью оптимизации параметров получения преформ для обеспечения радиационной стойкости ВС должно быть 1) подавление вхождения хлора в стекло, 2) подавление возникновения автолокализованных дырок (STH) в сетке стекла и 3) подавление длинноволнового хвоста РНП, тянувшегося из области $\sim 1,7\text{--}2,0$ мкм.

Для обеспечения радиационной стойкости оказалась необходима оптимизация и параметров вытяжки ВС из преформ (температуры, натяжения и скорости). В частности, все эти параметры, очевидно, могут влиять на степень деформированности сетки, а следовательно, на концентрацию деформационных STH при облучении.

Определенные в данной работе «рецепты» (физические принципы) получения радиационно-стойких одномодовых ВС подготовлены для применения в промышленном производстве.

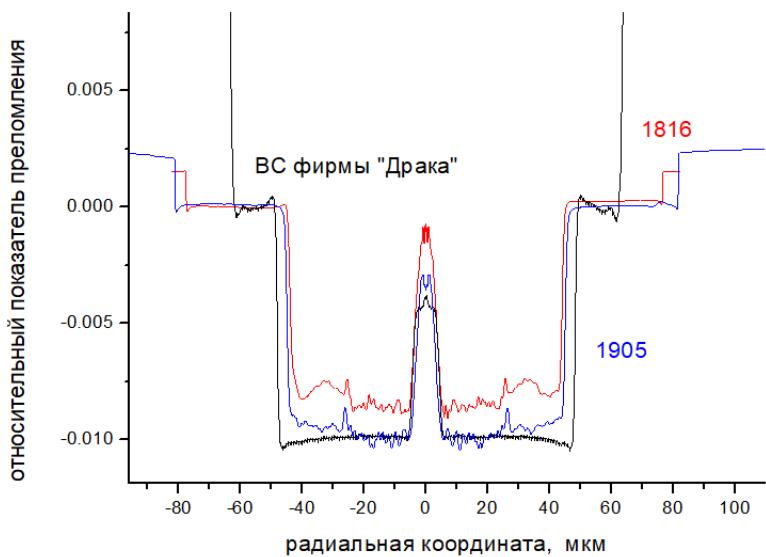


Рисунок 4.1 – Профили показателя преломления (ППП) преформ 1905 (синяя кривая) и 1816 (красная кривая) данной работы, масштабированные по оси X на ВС стандартного внешнего диаметра 125 мкм, и ППП радиационно-стойкого ВС фирмы «Драка» (чёрная). Во всех трех случаях сердцевина выполнена из нелегированного кварцевого стекла, а оболочки – из фторсиликатного стекла.

4.1. Оптимизация параметров изготовления преформ по методу MCVD

4.1.1. ВС с избытком кислорода и легированием фтором сердцевины

4.1.1.1. Параметры преформ исследованных нелегированных ВС

В первом сравнительном эксперименте [205] были исследованы семь нелегированных ВС, вытянутые из преформ, полученных при различных параметрах MCVD-процесса (таблица 4.1). В таблице 4.1 R – отношение молярных расходов O_2 и $SiCl_4$ при синтезе сердцевины, нормированное на значение $r_0=29$, D – внешний диаметр оболочки, a – диаметр сердцевины. Два ВС (SiO_2 -I и II) можно назвать «простыми» нелегированными в том смысле, что их высокая радиационная стойкость по сравнению с германосиликатными ВС обеспечивалась только отсутствием германия в сетке стекла [211]. Три ВС ($F:SiO_2$ -I, II и $(O_2+F):SiO_2$) содержали добавку фтора в сердцевине, при этом в преформах первых двух ВС в качестве источника фтора использовался SiF_4 , а в последнем случае – фреон 113 ($C_2F_3Cl_3$). Присутствие фтора в парогазовой смеси подавляет вхождение хлора в стекло как менее химически активного элемента. Однако, по очевидной причине, при использовании фреона 113 концентрация хлора в стекле все

Таблица 4.1 – Параметры исследованных в [205] ВС.

№	обозначение	R	Δn (10^{-3})	D, мкм	a, мкм	Примесь в сердцевине (вес. %)	
						F	Cl
1	SiO_2-I	1	5.0	150	10.0	-	?
2	SiO_2-II	1	9.0	140	8.3	-	0.0192
3	$Cl:SiO_2$	0.4	9.5	133	8.7	-	0.0230
4	$F:SiO_2-I$	1	7.5	150	7.5	0.41	0.0123
5	$F:SiO_2-II$	1	6.5	150	8.8	0.65	0.0087
6	$(O_2+F):SiO_2$	1.4	8.5	145	7.0	0.20	0.0216
7	$O_2:SiO_2$	2	9.5	125	7.4	-	0.0086

равно оказалась высокой. Из ВС $F:SiO_2-I$ и II , полученных при использовании SiF_4 , концентрация хлора в стекле оказалась меньше в том ВС, в котором больше был расход SiF_4 при синтезе сердцевины и, соответственно, меньше Δn из-за вхождение фтора в стекло сердцевины (таблица 4.1).

При синтезе сердцевины всех преформ, кроме одной ($Cl:SiO_2$), расход O_2 превышал расход $SiCl_4$, по меньшей мере в 29 раз ($R \geq 1$). При $R=0.4$ (соотношение расходов всего $r=11.6$ раза) в стекло вошла значительная концентрация хлора (0,023 вес. %), а РНП в ближнем ИК-диапазоне определялось, главным образом, хвостом полосы РЦО Cl^0 -центр (см. ниже). ВС с чрезмерным избытком кислорода ($R=1.4$ и 2) содержат обозначение « O_2 » ($O_2+F:SiO_2$ и $O_2:SiO_2$). В последнем ВС высокий расход кислорода в сердцевине привел к подавлению вхождения хлора в стекло в 2,2 раза по сравнение с ВС SiO_2-II , у которого расход кислорода был в два раза меньше. При этом подавление вхождения хлора за счет большого избытка кислорода оказалось таким же, как и при большом расходе SiF_4 (ср. $O_2:SiO_2$ и $F:SiO_2-II$ в таблице 4.1).

Синтез фторсиликатной оболочки осуществлялся как нормальным «прямым» легированием (поток реагентов был сонаправлен с движением горелки) так и «обратным» легированием, при котором поток реагентов был противонаправлен по отношению к движению горелки, а сплавление осажденного слоя стекла делалось уже при следующем проходе горелки (см. раздел 1.4.1.1) [58]-[60]. При первом способе было получено $\Delta n \sim 0.005$ (SiO_2-I). Оболочки остальных ВС были осаждены обратным проходом; при этом, при отсутствии фтора в сердцевине величина Δn достигала 0,0009-0,0095 (таблица 4.1).

При изготовлении пяти преформ использовались опорные трубы F300 из нелегированного кварцевого стекла, а для преформ $O_2:SiO_2-I$ и II – трубы F520-28 из кварцевого стекла, легированного фтором. Это было сделано с целью снижения возможных оптических потерь в ВС на вытекание света при недостаточной толщине нанесенной фторсиликатной оболочки и пониженном Δn из-за добавки фтора в сердцевину.

На рисунке 4.2 представлены ППП преформ $O_2:SiO_2$ и SiO_2-I .

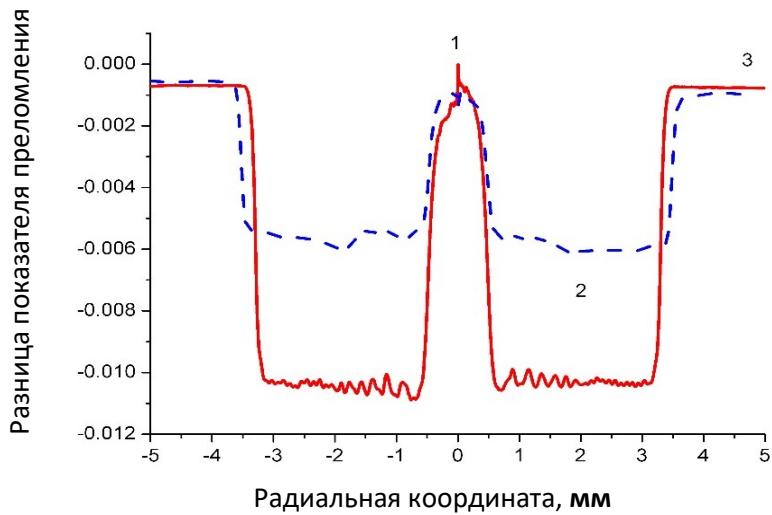


Рисунок 4.2 – Профили показателя преломления преформ $O_2:SiO_2$ (сплошная линия) и SiO_2-I (пунктир). 1 – сердцевина, 2 – нанесенная фторсиликатная оболочка, 3 – внешняя оболочка из материала опорной трубы F300 из нелегированного кварцевого стекла [207].

4.1.1.2. Спектр начальных оптических потерь в радиационно-стойких нелегированных ВС

На рисунке 4.3 показан типичный спектр начальных оптических потерь ВС, преформа которого получена при существенном избытке кислорода. Потери на длине волны оптической связи $\lambda=1,55$ мкм для этого ВС составили 0,45 дБ/км при отсечке на $\lambda_{cut}=1,47$ мкм.

Из формы спектра потерь видно, что избыточные потери заметно возрастают с длиной волны и поэтому их физическая причина ясна: эти потери обусловлены вытеканием света из сердцевины из-за недостаточной толщины фторсиликатной оболочки. Этот фактор потерь не оказывает влияния на радиационную стойкость

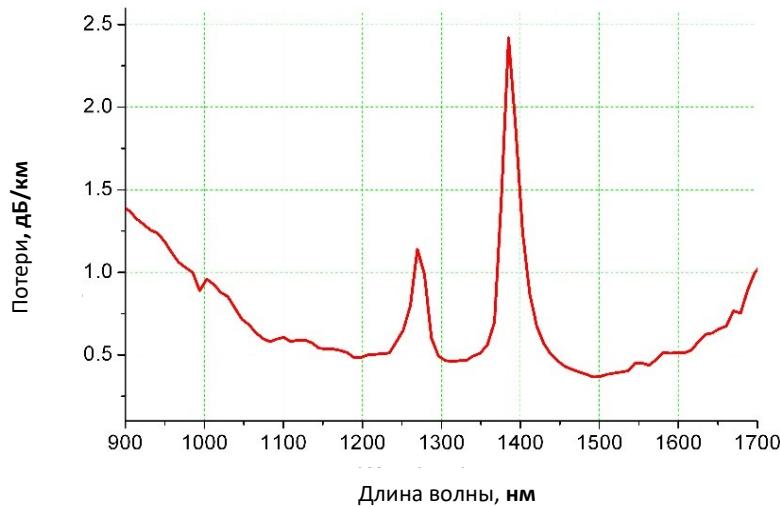


Рисунок 4.3 – Спектр начальных оптических потерь BC O₂:SiO₂ с большим избытком кислорода в сердцевине (R=2) с длиной волны отсечки λ_{cut}=1,47 мкм [207].

(т.е. на величину РНП) и может быть легко устранен технологически.

Полоса на $\lambda \sim 1,24$ мкм является в данном случае суперпозицией обертона колебаний ОН-групп [90] и полосы поглощения молекул O₂, находящихся в междуузлии сетки стекла, с центром на $\lambda = 1,27$ мкм [212].

Вхождение кислорода в стекло было нами исследовано с использованием другой полосы поглощения O₂ на $\lambda = 0,765$ мкм (рисунок 4.4), располагающейся отдельно от каких-либо других полос, [212]. Видно, что амплитуда этой полосы сразу выходит на насыщение и не изменяется с изменением величины избытка кислорода в диапазоне $r=29-87$.

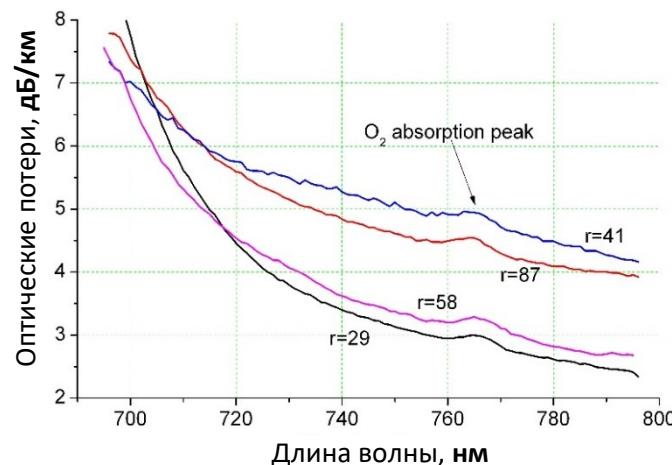


Рисунок 4.4 – Спектры начальных оптических потерь в четырех BC, полученных при различном избытке O₂ в сердцевине. r=29 соответствует нормированному избытку R=1 [212].

Концентрацию междуузельных молекул O_2 по амплитуде полосы на $\lambda=0,765$ мкм можно оценить как $\sim 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [212]. Так как радиационный отклик ВС при этом от величины r сильно зависит (см. ниже), можно сделать вывод, что не вошедший в междуузельные молекулы O_2 кислород остается в стекле, а не выходит из трубы вместе с хлором. Очевидно, что он входит в стекло в виде пероксидных связей $-O-O-$.

4.1.1.3. Дозные и спектральные зависимости РНП и его физические механизмы

На рисунках 4.5 а, б показаны зависимости РНП на длинах волн оптической связи $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм от времени непрерывного γ -облучения и релаксации после его прекращения. Для большинства ВС РНП достигает максимума через $\sim 30\text{-}50$ мин. облучения (при $\sim 1,4\text{-}2,3$ Гр), после чего оно начинает плавно снижаться. «Переходный» характер РНП менее выражен на $\lambda=1,55$ мкм, где к концу облучения наблюдается еще и небольшой рост РНП, особенно заметный у ВС SiO_2-I .

Переходной характер РНП ни на одной длине волн не наблюдается только для одного ВС – $Cl:SiO_2$, для которого имело место «традиционное» монотонное возрастание РНП по явлому степенному закону с показателем β , менее 1:

$$RNP \sim D^\beta \quad (4.1)$$

где D – доза. Очевидно, РНП в этом ВС определяется Cl^0 -центром, представляющим

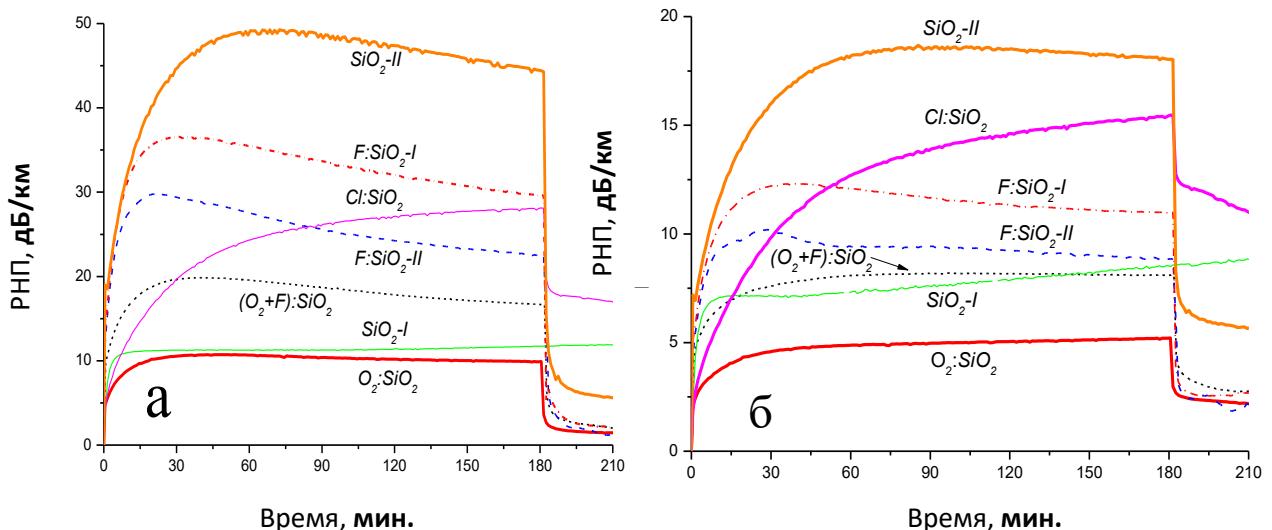


Рисунок 4.5 – Эволюция РНП в семи ВС в процессе γ -облучения (0-180 мин.) при мощности дозы 0,75 Гр/с до дозы 8,1 кГр и в процессе релаксации после прекращения облучения (180-210 мин.) на $\lambda=1,31$ мкм (а) и на $\lambda=1,55$ мкм (б). ВС SiO_2-I облучался все 210 мин. [205].

собой нейтральный атом хлора, ранее находившийся в сетке стекла в виде связи Si-Cl и вышедший в междуузлие после радиационно-индуцированного разрыва связи (см. раздел 1.2). Cl⁰-центр обладает широкой полосой поглощения с максимумом в УФ-области [11], [20], [21]. Этот РЦО развивается монотонно с дозой. Показательно, что РНП из-за Cl⁰-центра больше на $\lambda=1,31$ мкм, чем на $\lambda=1,55$ мкм.

Переходной характер зависимости РНП от дозы в шести других ВС обусловлен поглощение хвостов полос радиационно индуцированных дырок STH с центрами на 1,88 и 1,63 эВ (660 и 760 нм) [22]-[27]. Как будет показано ниже, эти STH принадлежат к «деформационному» виду [210], т.е. условием их возникновения под облучением являются деформации сетки стекла. Под облучением происходит радиационно индуцированная перестройка сетки стекла, ведущая к снятию деформаций [205]. Поэтому концентрация деформационных STH после достижения максимума уменьшается непосредственно в процессе облучения (см. рисунок 1.10). Это объясняет «переходный» характер РНП на рисунке 4.5. Малость мощности дозы (0,75 Гр/с) во многом сгладила картину переходного РНП – нелегированный ВС на рисунке 1.24 демонстрирует многократно более выраженное переходное РНП при большей мощности дозы 8,3 Гр/с.

Из сравнения ВС *SiO₂-II* и *O₂:SiO₂* на рисунке 4.5, отличавшихся, по сути, только степенью избытка кислорода над тетрахлоридом кремния при синтезе сердцевины, видно, что двукратное увеличение избытка привело к снижению РНП в 4-5 раз (т.е. к соответствующему уменьшению концентрации STH).

Из сравнения *F:SiO₂-I* и *F:SiO₂-II* следует, что добавка фтора в сердцевину приводит к некоторому снижению РНП, но в разы менее существенному, чем большой избыток O₂ в сердцевине. Показательно, что ВС *(O₂+F):SiO₂*, имевший меньшую концентрацию фтора в сердцевине, чем два другие ВС *F:SiO₂-I* и *F:SiO₂-II* показал, тем не менее, меньшее РНП, что было связано с большим избытком кислорода (табл. 4.1.).

На рисунке 4.5б заметно влияние длинноволнового хвоста РНП с максимумом на $\lambda\sim1,7$ -2,0 мкм, обусловленного долгоживущими STH (см. рисунок 1.13 и раздел 1.2), которые, в отличие от деформационных, развиваются монотонно с дозой.

Важно обратить внимание на релаксацию РНП после прекращения облучения на рисунке 4.5. Для всех ВС наблюдалось быстрое снижение РНП в первые секунды релаксации, что обусловлено крайне малым временем жизни деформационных STH. РНП на $\lambda=1,31$ мкм упало до уровня всего ~2-4 дБ/км, определяемому остаточными долгоживущими деформационными STH. На $\lambda=1,55$ мкм (рисунок 4.5б) быстрая часть релаксации прошла,

примерно, до такого же уровня, который в этом случае определялся в меньшей степени долгоживущими деформационными STH, а в большей – длинноволновым хвостом РНП.

Релаксация двух ВС (SiO_2-II и $Cl: SiO_2$) явно указала на присутствие одновременно двух механизмов РНП у них. Быстрая релаксация указывала на распад деформационных STH, но до более высокого уровня, чем у других ВС. Далее шла медленная релаксация, обусловленная заметно более долгоживущим, чем STH, Cl^0 -центром у ВС $Cl: SiO_2$ и длинноволновым хвостом у ВС SiO_2-II . Отсюда следует, что избыток кислорода величиной $R=1$ близок к предельно допустимому для подавления появления Cl^0 -центра в спектре РНП (см. таблицу 4.1).

Спектры РНП в процессе облучения и через полчаса релаксации даны на рисунке 4.6. При облучении (рисунок 4.6 а) спектры РНП определяются коротковолновым хвостом, который обусловлен хвостами полос деформационных STH у всех ВС, кроме $Cl: SiO_2$, у которого хвост обусловлен Cl^0 -центром. Видно, что формы хвостов в этих двух случаях отличаются (у Cl^0 -центра хвост более пологий).

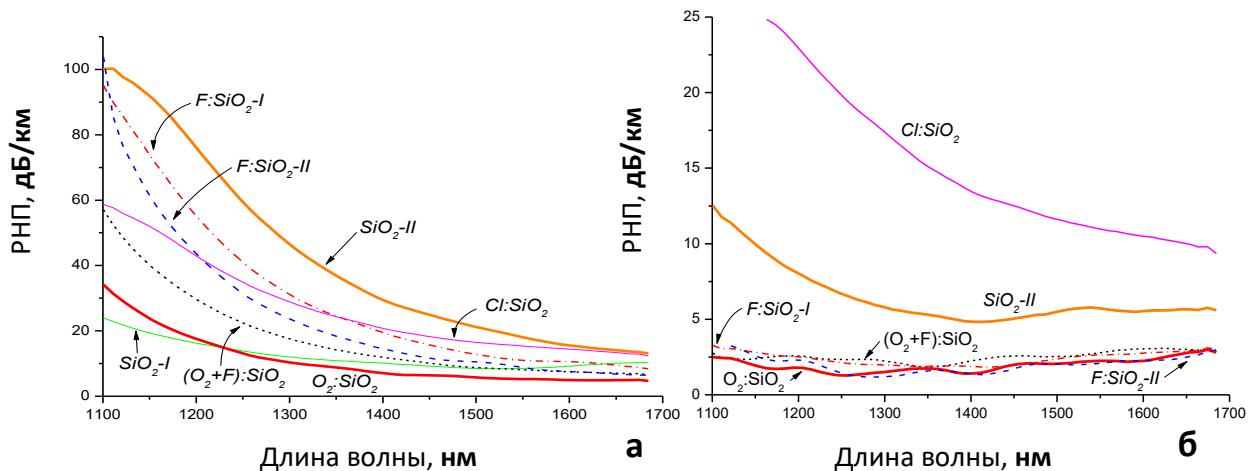


Рисунок 4.6 – Спектры РНП в процессе облучения в момент времени «180 мин.» при дозе 8,1 кГр и мощности дозы 0,75 Гр/с (а) и в процессе релаксации после окончания облучения в момент времени «210 мин.» (моменты времени обозначены на рисунке 4.5) (б) [205].

Через 30 мин. релаксации (рисунок 4.6 б) хвост от полосы деформационных STH практически полностью распался, и у четырех ВС с наименьшим и практически совпадающим между собой РНП заметен лишь небольшой подъем с ростом длины волны («длинноволновый хвост»). Хвост полосы от долгоживущих деформационных STH остается у ВС SiO_2-II . У ВС $Cl: SiO_2$ и с наибольшим содержанием хлора (таблица 4.1) виден коротковолновый хвост из-за Cl^0 -центра. При этом у ВС SiO_2-II прорисовывается и

длинноволновый хвост, имеющий примерно такой же наклон, как и у ВС с малым содержанием хлора.

В отдельном эксперименте проведено сравнение спектров РНП после облучения мегагрейной дозой (рисунок 4.7). Измерения проведены через 6 дней после завершения облучения, чтобы, с одной стороны, выделить именно долгоживущие РЦО, а с другой, обеспечить одинаковые условия измерения для всех ВС. Для сравнения измерения проведены и в стандартном германосиликатном ВС для оптической связи SMF-28 фирмы «Корнинг» (США).

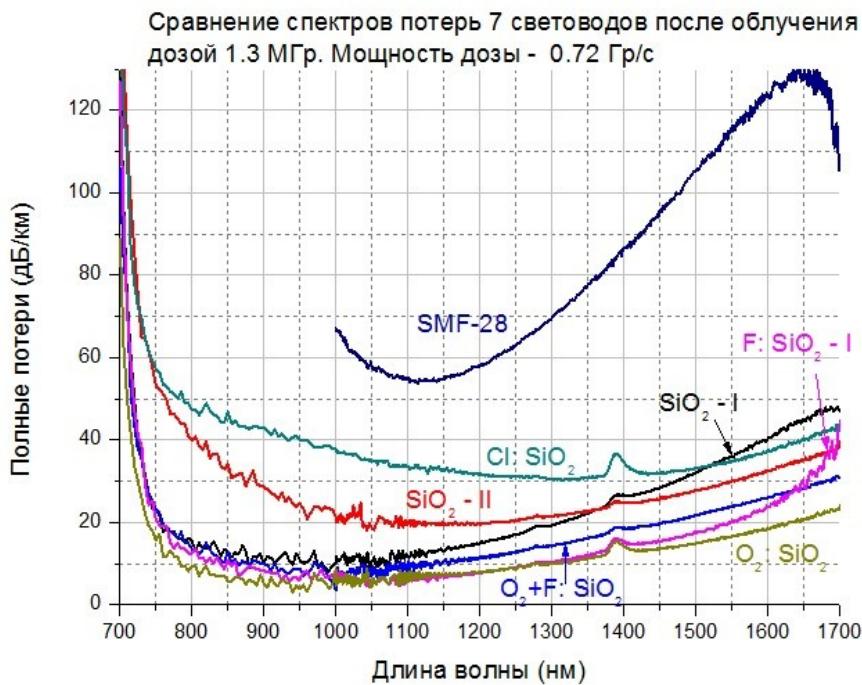


Рисунок 4.7 – Спектры полных оптических потерь ВС из табл. 4.1. [205] и германосиликатного ВС SMF-28, измеренные через 6 дней после γ -облучения до дозы 1,31 МГр.

Во-первых, видно, что длинноволновый подъем потерь максимальен у германосиликатного ВС и он имеет максимум в данном случае на $\lambda \sim 1,65$ мкм. Т.е. длинноволновый подъем РНП не связан с какой-либо радиационно-индуцированной перестройкой колебательного спектра сетки стекла. У остальных ВС достижение максимума РНП на больших длинах волн с последующим его спадом невидно, по причине того, что максимум лежит на $\lambda > 1,7$ мкм, т.е. вне измеренного спектрального диапазона. Однако и для нелегированных ВС физическая природа РНП на больших длинах волн та же – долгоживущие длинноволновые STH, а не изменения колебательного спектра (см. рисунки 1.8, 1.12, 1.13, 1.14, 3.18, 3.19) [28], [35], [36], [197].

Во-вторых, на рисунке 4.7 видно, что длинноволновый хвост РНП, определяющий полные потери на $\lambda=1700$ нм, уменьшается при наличии большого избытка O_2 в сердцевине. Потери на $\lambda=1700$ нм наименьшие у ВС $O_2:SiO_2$, сердцевина у которого получена при наибольшем избытке O_2 ($R=2$). Несколько больше потери на $\lambda=1700$ нм у ВС $(O_2:+F):SiO_2$, избыток кислорода у которого был меньше ($R=1,4$).

В-третьих, на рисунке 4.7 можно заметить признаки антикорреляции между величиной длинноволнового хвоста РНП при мегарейных дозах и коротковолнового хвоста при килогрейных дозах. Так, ВС SiO_2-I , имевший малое РНП из-за деформационных STH при мегарейных дозах (рисунок 4.5а), показал наиболее интенсивный длинноволновый хвост на рисунке 4.7. Особенno показательно сравнение с ВС SiO_2-II . Впоследствии, подобная антикорреляция наблюдалась в работах, выполненных под научным руководством И.С. Азановой, напр. в [213]. В той работе в процессе облучения РНП на $\lambda=1,55$ мкм в двулучепреломляющем ВС типа «ПАНДА» оказалось многократно выше, чем в ВС $O_2:SiO_2$. Понятно, что это РНП определялось хвостами полос деформационных STH. В то же время в процессе релаксации, когда РНП определялось уже длинноволновым хвостом, его значения в обоих ВС оказались одинаковыми, а в процессе релаксации при $T=-60$ °С РНП в ВС $O_2:SiO_2$ оказалось даже больше, чем в «ПАНДЕ». Другой пример вышеуказанной антикорреляции следующий. РНП на $\lambda=1,55$ мкм в процессе облучения в ПАНДЕ с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного азотом, больше, чем в ПАНДЕ с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла, а в процессе длительной релаксации картина меняется на обратную (эта работа [214] также выполнена при научном руководстве И.С. Азановой). Антикорреляции РНП вызваны самой природой различных видов STH, определенных в данной работе (см. Главу 5 ниже).

Таким образом, большой избыток кислорода при синтезе преформы ($R\sim 2$) позволяет подавить все три механизма РНП на длинах волн оптической связи $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм: 1) полосы поглощения деформационных STH на 1,88 и 1,63 эВ (660 и 760 нм), 2) полосу Cl^0 -центра и 3) длинноволновый хвост. При этом создание избытка кислорода оказалось гораздо эффективнее для подавления РНП, чем легирование сердцевины фтором.

4.1.1.4. Радикальное снижение РНП при согласовании величины избытка кислорода в сердцевине и концентрации фтора в оболочке

Концепция избытка кислорода при синтезе сердцевины выглядела весьма плодотворной и поэтому была исследована еще одна серия преформ и ВС (таблица 4.2.) [208]. В таблице 4.2 *d* обозначает диаметр нанесенной фторсиликатной оболочки.

Таблица 4.2 – Параметры ВС, исследованных в [205].

№ ВС на графи- ках	Лабора- торный номер ВС	R	Δn (10^{-3})	D (мкм)	d (мкм)	a (мкм)	Параметры вытяжки	
							скорость (м/мин.)	натяже- ние (г)
1	1301	2,0	5,0	150	92,3	10,4	40	84
2	1306	2,2	5,0	150	92,8	11,5	32	49
3	1307	3,0	5,0	150	98,9	11,3	38	50
4	1308	3,6	5,0	150	94,9	11,3	37	49
5	1224	2,0	9,5	125	54,2	8,3	38	61
6	1339	3,0	9,5	150	72,0	9,1	42	55
7	1340	3,9	9,5	150	76,5	9,0	45	53
8	1341	1,0	5,0	150	80,4	10,8	34	58
9	1342	0,9	5,0	150	79,4	11,0	38	60
10	1402	1,1	5,0	150	86,8	11,0	40	61
11	1344	1,6	5,0	150	65,8	11,6	19	78
12	1345	1,6	5,0	150	77,1	11,3	19	66

Кроме ВС №5 (1224), который был обозначен « $O_2:SiO_2$ » в первом эксперименте, все ВС были новыми. ВС №8 (1341) был полным аналогом ВС « SiO_2-I ». Остальные ВС имели больший избыток кислорода ($R>1$) вплоть до $R=3,0-3,9$ (см. табл. 4.2). Большинство новых ВС имело $\Delta n=0,005$, кроме ВС №6 (1339) и №7 (1340), у которых $\Delta n=0,0095$. Нами, как оказалось, ошибочно предполагалось, что сочетание невысокого значения $\Delta n=0,005$ с большим избытком кислорода, чем $R=1-2$, испытанного в [205], позволит еще более снизить РНП по сравнению с ВС $O_2:SiO_2$ и SiO_2-I (рисунок 4.5).

Кроме того, при вытяжке варьировались скорость и натяжение, при этом ожидавшейся выраженной антикорреляции этих параметров не было (таблица 4.2).

Сначала были изготовлены и исследованы ВС №1-№4 при использовании ВС №5 $O_2:SiO_2$ в качестве реперного. ВС №1-№4 имели одинаковое $\Delta n=0,005$ и очень близкие геометрические параметры сечения, но при этом весьма различные значения избытка кислорода в сердцевине ($R=2,0-3,6$).

Затем, исходя из весьма неожиданных результатов по РНП для ВС №1-№4, были изготовлены и протестированы под γ -облучением ВС №6-№12. В этой партии ВС №6 и №7 имели то же $\Delta n=0,0095$, что и ВС №5 $O_2:SiO_2$, но гораздо больший избыток кислорода в сердцевине ($R=3,0-3,9$). ВС №8-№10 должны были выявить влияние небольших (10-процентных) отклонений соотношения расходов реагентов на РНП. Наконец, ВС №11 и №12 были практически идентичны за исключением натяжения вытяжки. Поэтому по этой паре ВС мы рассчитывали выявить возможное влияние натяжения вытяжки на РНП.

На рисунках 4.8 а, в показана эволюция РНП на $\lambda=1,31$ мкм в процессе γ -облучения и последующей релаксации. Поскольку перед экспериментом с ВС №5-№12 прошла перезарядка стержней ^{60}Co , мощность дозы для них была другой (8,7 Гр/с), чем для ВС №1-№4 (0,71 Гр/с). Видно, что ВС №5 и №8 оказались наиболее радиационно-стойкими, как и в первом эксперименте в разделе 4.1.1.3 ($O_2:SiO_2$ и SiO_2-I). Увеличение избытка кислорода в ВС с $\Delta n=0,005$ по сравнению с SiO_2-I привело к увеличению РНП, а не уменьшению (рисунок 4.8 а). Также, увеличение избытка кислорода по сравнению с $O_2:SiO_2$ для $\Delta n=0,0095$ не привело к снижению РНП; наоборот, ВС №6 и №7 показали наибольшее РНП из всех ВС (рисунок 4.8 в).

Для всех ВС №1-№12 РНП определяется хвостами полос поглощения деформационных СТН. При малой мощности дозы ВС №1-№5 (рисунок 4.8 а) не успели достичь максимума РНП из-за деформационных СТН и продемонстрировать их последующий распад, как это было на рисунке 4.5 а. Зато при большой мощности дозы 8,7 Гр/с (рисунок 4.8 в) переходной характер эволюции РНП отчетливо виден практически для всех ВС.

Спектры РНП на рисунках 4.8б,г подтверждают, что основной источник РНП достигает максимума в коротковолновой области, хотя для ВС №8 и №9 становится заметным и длинноволновый хвост РНП (рисунок 4.8г). Напомним, что и ВС SiO_2-I , который идентичен ВС №8, тоже продемонстрировал значительный длинноволновый хвост РНП (рисунок 4.7). При этом у ВС №10, у которого избыток кислорода всего на 10% больше, чем у ВС №8, столь же заметного роста длинноволнового хвоста не наблюдается. Следовательно, даже 10-процентное увеличение избытка кислорода в сердцевине привело к заметному подавлению длинноволнового хвоста.

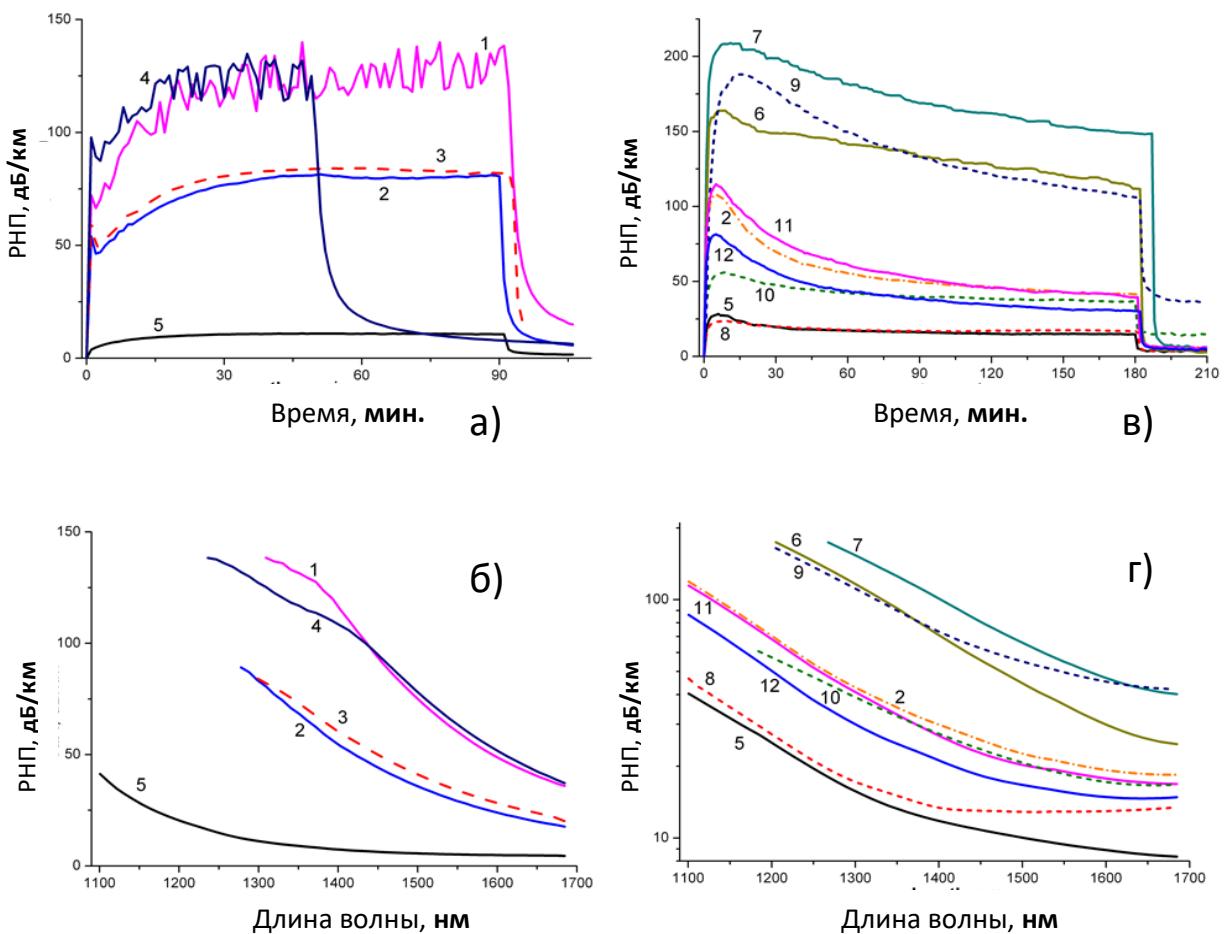


Рисунок 4.8 – Эволюция РНП в ВС №1-№12 на $\lambda=1,31$ мкм во времени в процессе γ -облучения и последующей релаксации (а) и (в) и спектры РНП в этих ВС в процессе облучения (б) и (г).
Резкий спад РНП на рисунках а, в соответствует моменту прекращения облучения. Мощность дозы 0,71 Гр/с для (а) и (б) и 8,70 Гр/с для (в) и (г). Доза 2,0 кГр для ВС №4 и 3,8 Гр для ВС №1,2,3,5 (б). Доза 94 кГр для всех ВС №5-12 на рисунке г [208].

Тот факт, что значительный длинноволновый хвост показан только двумя ВС с наименьшим избытком кислорода в сердцевине из всех исследованных ВС ($R=0,9-1,0$) говорит в пользу того, что больший избыток кислорода (особенно сильно при $R\geq 2$) ведет к подавлению длинноволнового хвоста РНП. РНП на $\lambda=1,31$ мкм у ВС №11 и №12 отличалось в 1,3-1,4 раза (рисунок 4.8в). Единственное существенное различие в параметрах этих ВС – разница в натяжении вытяжки (78 и 66 г соответственно, таблица 4.2). Очевидно, более высокое натяжение привело к созданию больших деформаций

сетки, благоприятствующих образованию деформационных STH. Более детально вопрос оптимизации параметров вытяжки рассматривается ниже в разделе 4.2. Забегая вперед, отметим, что меньшее натяжение, как правило, соответствует более высокой температуре вытяжки, а значит, более высокой фиктивной температуре кварцевого стекла. Это, в свою очередь, также может благоприятствовать деформационным STH.

Сравнение поведения РНП в близких по параметрам ВС №8-№10 наводит на мысль, что РНП достигает минимума, когда избыток кислорода в сердцевине (величина R) и концентрация фтора в оболочке (величина Δn) согласованы (чем больше Δn , тем больше должно быть R). На рисунке 4.9 приведены значения РНП во всех ВС с $\Delta n=0,005$ с рисунка 4.8 в через 30 мин. облучения. Видно, что в области $R=0,9-1,1$ РНП имеет резонансный характер; при этом при оптимальном R , которое больше 1,0 и ближе к 1,1, должно достигаться в разы меньшее РНП, чем при $R=1,0$. Таким образом, для $\Delta n=0,005$ $r_{onm} \sim 32$.

Сопоставляя рисунки 4.5 и 4.8, приходим к выводу, что $R=2,0$ ($r \sim 58$) является достаточно точно определенным оптимальным значением избытка кислорода при синтезе сердцевины при $\Delta n=0,0095$.

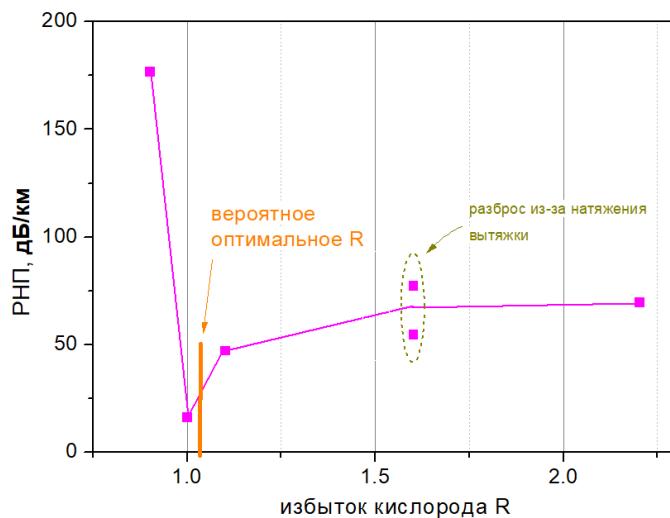


Рисунок 4.9 – РНП на $\lambda=1,31$ во всех ВС рисунка 4.8 в с $\Delta n=0,005$, измеренное через 30 мин. облучения при дозе $\sim 15,7$ кГр (малиновые квадраты). Для двух ВС с $R=1,6$ показан разброс из-за разницы натяжения вытяжки. Примерно обозначен оптимальный избыток кислорода в диапазоне $R=1,0-1,1$, при котором будет минимизировано РНП.

Можно было предположить, что оптимальный избыток кислорода приравнивает физико-химические свойства сердцевины и фторсиликатной оболочки таким образом, что минимизируются напряжения и деформации в сетке стекла, вмороженные при вытяжке. Поэтому минимизируется концентрация деформационных STH. К нашему удивлению,

уменьшение температуры стеклования и КТР из-за избытка кислорода в кварцевом стекле, подобно тому, как это происходит при легировании его фтором, нами обнаружено не было. Поэтому сделано предположение, что уменьшение степени деформированности сетки стекла при оптимальной величине избытка кислорода вызвано выравниванием вязкостей сердцевины и оболочки в процессе вытягивания ВС.

4.1.2. Осаждение сердцевины радиационно-стойкого ВС при обратном проходе горелки в MCVD-процессе

Ероньяном с соавторами позже предложен альтернативный способ осаждения и спекания нелегированной сердцевины, который привел к заметному снижению РНП [215]-[218]. В этом способе пористые слои нелегированного кварцевого стекла осаждаются за горелкой при подаче потока реагентов (SiCl_4 и O_2) навстречу ее движению, примерно, как показано на рисунке 1.17 а. Осажденный пористый слой затем продувается инертным газом или N_2 , в атмосфере которых осуществляется и последующее высокотемпературное сжатие трубы («схлопывание»). Избыточный кислород при этом «выдувается» из «сажи» SiO_2 , а состав сплавленного стекла оказывается стехиометрическим, либо даже кислорододефицитным. Полосы поглощения междуузельных молекул O_2 в спектре оптических потерь ВС на $\lambda=0,765$ и $1,27$ мкм [212] поэтому не проявляются, в отличие от спектров оптических потерь в вышеописанных кислородоизбыточных ВС на рисунках 4.3 и 4.4.

На рисунке 4.10 сравнивается динамика роста РНП на $\lambda=1,31$ мкм в ВС, полученном по данному способу (ВС с «дефицитом кислорода») [219], в ВС с избытком кислорода [220], согласованным с концентрацией фтора в оболочке, и разброс дозных зависимостей РНП в радиационно-стойких ВС фирмы «Фуджикура» со фторсиликатной сердцевиной [84]. Сравнение физических механизмов РНП в кислорододефицитных и кислородоизбыточных ВС проведено аспиранткой Е.А. Поспеловой [220], в выводы и защищаемые положения данной работы это сравнение не выносится, а приводится здесь лишь для полноты представления состояний дел в данной области.

Кислорододефицитный ВС показал меньшее РНП, чем кислородоизбыточный, во всем диапазоне доз на рисунке 4.10. Так при дозе 300 Гр РНП у ВС RAD-26 меньше, чем у ВС 1510 в ~6,4 раза. Затем с ростом дозы разница начинает уменьшаться и при 400 кГр составляет всего ~10 %. РНП у кислорододефицитного ВС меньше, чем у ВС «Фуджикуры» вплоть до дозы ~ 9 кГр, попадает в их разброс в интервале ~9–80 кГр, а при дальнейшем повышении дозы РНП кислорододефицитного ВС уже превосходит РНП у ВС «Фуджикуры» (рисунок 4.10).

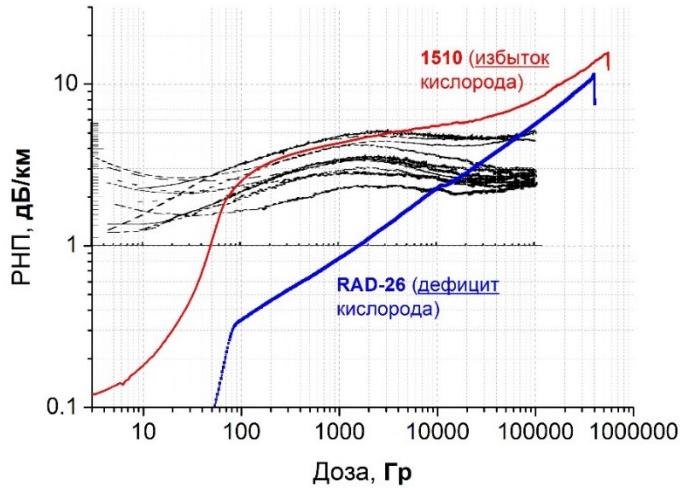


Рисунок 4.10 – Эволюция РНП на $\lambda=1,31$ мкм с дозой в процессе γ -облучения кислорододефицитного ВС RAD-26 (синий) и кислородоизбыточного ВС 1510 ($\Delta n=0,0095$, $R=2,0$, красный) [219]. Черным дан ход РНП в номинально одинаковых радиационно-стойких фторсилликатных ВС фирмы «Фуджикура» (взято из [84]). Мощность дозы – 1,65 Гр/с для ВС 1510 и RAD-26 и 1,6 Гр/с для ВС «Фуджикуры». Интенсивность света лазерного диода на входе ВС – 42 мкВт для 1510, 25 мкВт для RAD-26 и 40 мкВт для ВС «Фуджикуры». Резкий спад РНП в ВС 1510 и RAD-26 в конце облучения – результат 40-минутной релаксации.

Дозная зависимость РНП у ВС «Фуджикуры» указывает на присутствие двух разновидностей STH, проявляющихся в быстром росте РНП с последующим плавным спадом (см. раздел 1.2, рисунок 1.10 и рисунок 4.8в). Максимум РНП от первой разновидности STH приходится на ~1-2 Гр (как будет показано ниже в Главе 5, это STH промежуточного вида с максимумом поглощения вблизи 1 эВ); максимум второй разновидности – на 2-3 кГр (это классические деформационные STH с полосами РНП на 1,88 и 1,63 эВ).

Ход РНП ВС 1510 также указывает на присутствие деформационных STH с максимумом при дозе ~0,5-3 кГр, а при больших дозах доминирует уже другой механизм РНП – длинноволновый хвост, также обусловленный STH с аномально большим временем жизни (см. раздел 1.2, рисунки 1.11-1.13). Отметим, что малодозные STH промежуточного вида у ВС 1510 не проявились.

В дозной зависимости кислорододефицитного ВС RAD-26 немонотонностей и перегибов РНП, говорящих о влиянии STH промежуточного и деформационного видов, не наблюдается – РНП монотонно растет с примерно постоянной скоростью в двойном логарифмическом масштабе, что означает рост РНП с дозой по степенному закону (4.1) со стремлением к насыщению (показатель степенного закона меньше 1). По-видимому,

такой вид дозной зависимости означает, что все время превалирует один и тот же механизм РНП – динноволновый хвост – либо «работают» два механизма (коротковолновый и длинноволновый); при этом оба механизма не являются деформационными СТН, но зависят от дозы по классическому сублинейному степенному закону (4.1).

Отсутствие проявлений СТН двух видов – деформационного и промежуточного – объясняется тем, что сетка стекла, характеризующаяся дефицитом кислорода и полным отсутствием пероксидных связей, практически не подвержена деформациям при вытяжке ВС. Тетраэдры SiO_4 соединяются через общий кислород, а угол Si-O-Si лежит при этом в достаточно узких пределах 120° - 180° (рисунок 1.1). Меньший угол в такой структуре был бы сопряжен с сильным отталкиванием кислородов соседних тераэдров и поэтому невозможен. Наоборот, в кислородоизбыточном стекле пероксидные связи действуют как своего рода «шарниры», предоставляя возможность углу Si-O-O варьироваться в широких пределах и делая возможным «вмораживание» деформаций сетки при вытяжке. В кислородоизбыточных ВС (рисунок 4.9) при согласовании степени избытка кислорода в сердцевине и концентрации фтора в оболочке достигается минимум деформированности сетки, о чем свидетельствует минимум поглощения деформационных СТН.

ВС 1510 проявил переходное РНП из-за деформационных СТН (рисунок 4.10) по величине такое же примерно, как у радиационно-стойких ВС фирмы «Фуджикура», что говорит о значительном подавлении деформаций в оптимизированных кислородоизбыточных ВС. В кислорододефицитном ВС RAD-26 степень подавления деформаций сетки значительно больше, чем даже у ВС фирмы «Фуджикура». Поэтому такие ВС являются, по-видимому, самыми радиационно-стойкими в мире до доз ~ 9 кГр.

Кислородоизбыточный ВС попадает в разброс ВС «Фуджикуры» только до ~ 5 кГр, а при больших дозах имеет РНП, большее, чем у ВС «Фуджикуры». РНП кислородоизбыточного и кислорододефицитного ВС к концу облучения (доза больше 100 кГр) сближаются и, вероятно, сравниваются при дозе >1 МГр. Это подтверждается сравнением спектров РНП в ближнем ИК-диапазоне при таких дозах на рисунках 4.11 и 4.12.

Видно, что РНП на обеих длинах волн оптической связи $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм определяется уже только длинноволновым хвостом. При этом, он в 1,5 раза более интенсивный у кислорододефицитного ВС RAD-26 при дозе всего ~ 1 МГр. Напомним, что для внутриреакторных применений ВС актуальны дозы на 3-4 порядка величины большие

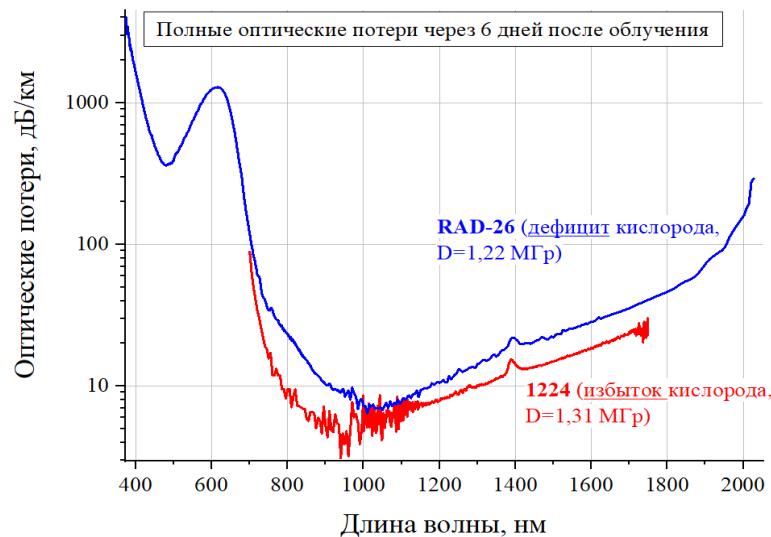


Рисунок 4.11 – Спектры полных оптических потерь в ВС, измеренные через 6 дней после γ -облучения мегагрейной дозой: в кислородоизбыточном ВС 1224 [205] (красный, доза 1,31 МГр) и кислорододефицитном ВС RAD-26 [220] (синий, доза 1,22 МГр).

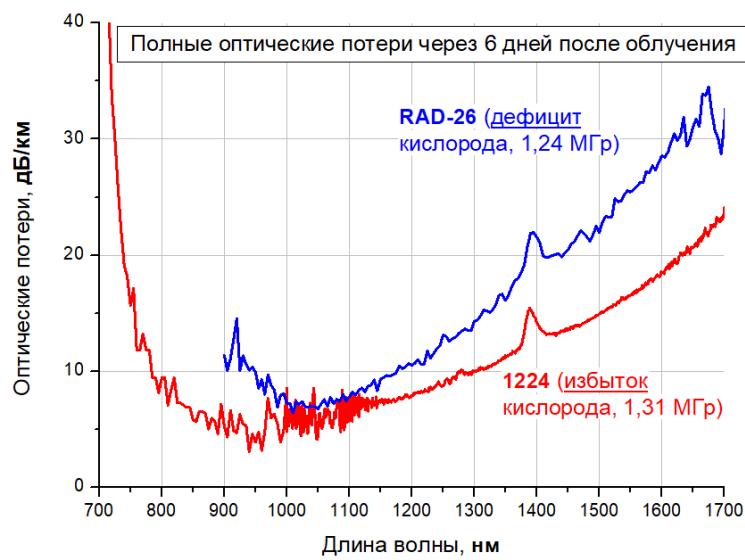


Рисунок 4.12 – Подробные спектры полных оптических потерь в ВС с рисунка 4.11 в уменьшенном спектральном интервале 700-1700 нм и линейном масштабе по оси Y [220].

[137], при которых РНП кислорододефицитных ВС, как следует из рисунков 4.10 и 4.11, будет уже многократно больше, чем у кислородоизбыточных.

Таким образом, для минимизации РНП на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм в радиационных полях с дозой до ~ 1 МГр предпочтительным выбором параметров получения преформы ВС в MCVD-процессе является осаждение пористых слоев нелегированной сердцевины при

обратном проходе горелки с последующим их спеканием в атмосфере инертного газа или азота. При таком синтезе сердцевины получается кислорододефицитное кварцевое стекло с высокой степенью подавления «вмороженных» деформаций сетки стекла и вызванного ими поглощения деформационных STH.

Для применений при дозах, более 1 МГр, предпочтительно осаждение и спекание сердцевины при прямом проходе горелки и при большом избытке кислорода в парогазовой смеси, согласованном с концентрацией фтора в оболочке. В этих условиях достигается наибольшее подавление длинноволнового хвоста РНП – основного механизма РНП при больших дозах.

4.2. Оптимизация параметров вытяжки радиационно-стойких нелегированных ВС

4.2.1. Влияние параметров вытяжки (температуры, натяжения и скорости) на спектры начальных оптических потерь

Преформы, изготовленные для исследования влияния вытяжки на РНП (таблица 4.3), имели $\Delta n \sim 0,0095$ и оптимальный избыток кислорода при синтезе сердцевины ($R=2$). Все ВС были в акрилатном покрытии с внешним диаметром оболочки 125 мкм.

Режимы вытяжки «Mx» были реализованы при использовании одной и той же печи с графитовым нагревателем. Режим «CH2» - это вытяжка с использованием другого графитового нагревателя с двукратно меньшей длиной горячей зоны. Режим «H₂O₂» – вытяжка с нагревателем, представляющим собой кислородно-водородную горелку. Из четырех преформ F1-F4 были вытянуты по три ВС при различных параметрах (температура, натяжение, скорость), а из преформы F5 – четыре ВС, из которых два вытянуты с тем же графитовым нагревателем, один с другим («CH2»), а еще один – с нагревателем в виде кислородно-водородной горелки («H₂O₂»).

Преформа F1 имела большее содержание гидроксила (~3-4 ppm), в то время как у остальных преформ оно было не более 0,2 ppm. Это сказалось на радиационном отклике ВС из преформы F1 (см. ниже).

Для всех трех ВС из преформ F1 и F2 фиксировалась скорость вытяжки, а в ВС из преформ F3 и F4 – температура (1815 и 1805 °C соответственно). Эта, казалось бы, небольшая разница в температуре существенно отражается на величине РНП (см. ниже). Интересно обратить внимание на то, что в ВС из преформ F1 и F2 при фиксированной скорости вытяжки натяжение и температура антикоррелировали, а в ВС из преформ F3 и F4 (фиксированная температура) натяжение и скорость, наоборот, коррелировали

Таблица 4.3 – Параметры вытяжки ВС для сравнительного исследования [223], [224].

Преформа и в скобках ее номер по номенклатуре ИХВВ РАН	Нежим вытяжки	Температура, °C	Натяжение, г	Скорость, м/мин.
F1 (1417)	M1	1880	38	35
	M2	1900	26	33
	M3	1920	21	33
F2 (1418)	M1	1840	43	36
	M2	1860	38	38
	M3	1890	28	38
F3 1516	M1	1815	30	13
	M2		50	26
	M3		70	42
F5 (1511)	M1	1805	19	10
	M2		27	14
	M3		50	30
F5	M1	1780	85	35
	M2	1800	30	30
	CH2	T ₁	30	25
	H ₂ O ₂	T ₂	30	20
F6	M1	1790	60	40
F7	M1	1790	51	37
F8	M1	1700	100	12

(таблица 4.3). Эти закономерности легко объясняются. На рисунке 4.13 дан пример изменения скорости и натяжения при вытяжке ВС из двух преформ (F1 и F3).

Спектры начальных (до облучения) оптических потерь в ВС таблицы 4.3. (рисунок 4.14) демонстрируют полосу поглощения немостикового атома кислорода NBOHC с центром на $\lambda=630$ нм и коротковолновый хвост, тянущийся из области $\lambda<420$ нм.

Как следует из сравнения ВС, NBOHC прямо или опосредованно не связан с РНП на

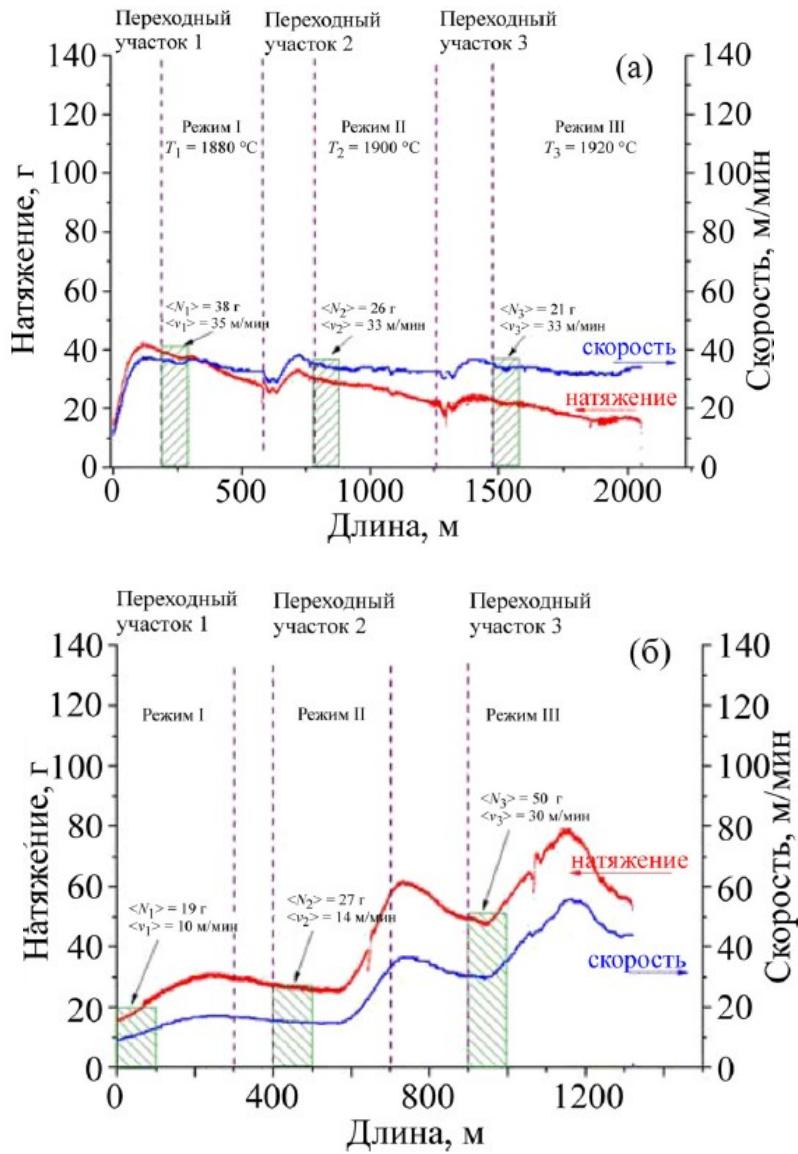


Рисунок 4.13 – Изменение скорости и натяжения в процессе вытяжки трех ВС из преформ F1 (а) и F3 (б). Защищенные прямоугольники – 100-метровые отрезки ВС с максимально постоянными параметрами, которые и использовались в дальнейших исследованиях [223], [161].

$\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм. Отметим лишь его сильное подавление в ВС F1Mx с большим содержанием гидроксила, явный рост его амплитуды при уменьшении температуры, менее выраженный рост с увеличением натяжения и еще менее заметный рост с увеличением скорости вытяжки. Рост амплитуды НВОНС с уменьшением температуры свидетельствует о том, что концентрация этого центра окраски уменьшается с увеличением фиктивной температуры T_f [6], [75], а концентрация деформационных STH, наоборот, увеличивается.

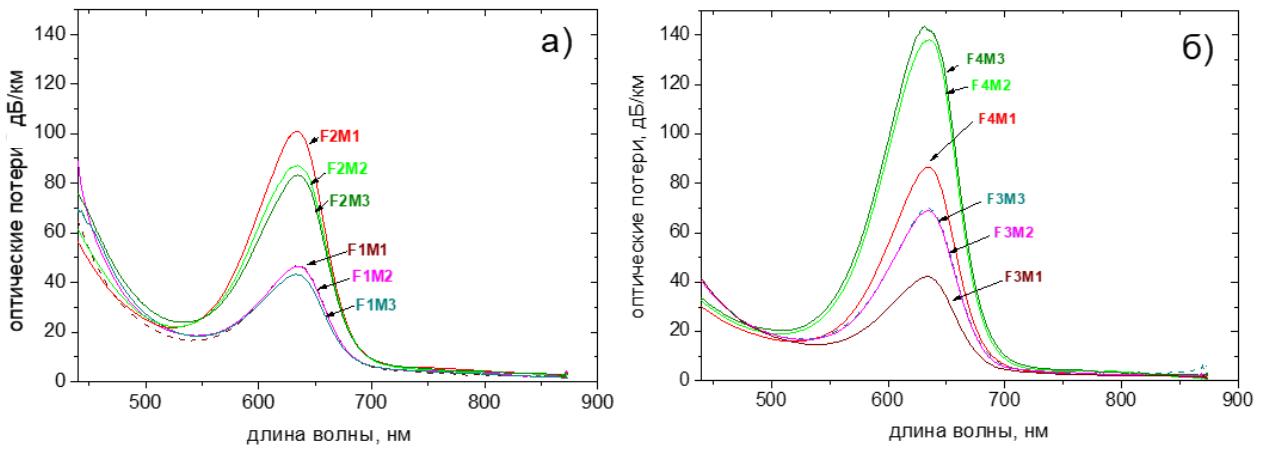


Рисунок 4.14 – Спектры начальных (до облучения) оптических потерь в ВС из преформ F1 и F2 (а), F3 и F4 (б) [221], [161].

Также отметим, что установленное в нашем эксперименте увеличение амплитуды полосы индуцированного вытяжкой НВОНС при увеличении натяжения также сообщалось в [225].

В спектре начальных оптических потерь существенным для РНП в ближнем ИК-диапазоне, как оказалось, является коротковолновый хвост (т.е. потери в другом спектральном диапазоне – видимом). На рисунке 4.15 представлено разложение спектра потерь в ВС F2M1 на составляющие, из которого видно, что потери на $\lambda \sim 460$ нм (2,7 эВ) практически полностью определяются рэлеевским рассеянием. Построив эти потери в ВС из преформ F1-F4 как функцию температуры вытяжки (рисунок 4.16), мы получаем хорошую монотонно возрастающую линейную зависимость. Таким образом, рэлеевское рассеяние линейно растет с ростом температуры вытяжки.

Фабелинский [226], а затем Пинну с соавторами [227] получили выражение для интенсивности рэлеевского рассеяния α :

$$\alpha = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} (n^8 p^2) (kT_f) \beta_T \quad (4.2)$$

где p – упругооптический коэффициент стекла ВС, k – постоянная Больцмана, β_T – изотермическая сжимаемость ВС. Экспериментальное подтверждение линейной зависимости коэффициента рэлеевского рассеяния ВС из нелегированного, легированного германием или фосфором кварцевого стекла от фиктивной температуры было сделано в [228]. Там же отмечено, что фиктивная температура может снижаться при уменьшении скорости остывания ВС после вытяжки. Действительно, для трех ВС из преформы F4, вытянутых при одной температуре (рисунок 4.16) мы видим разные значения рэлеевского

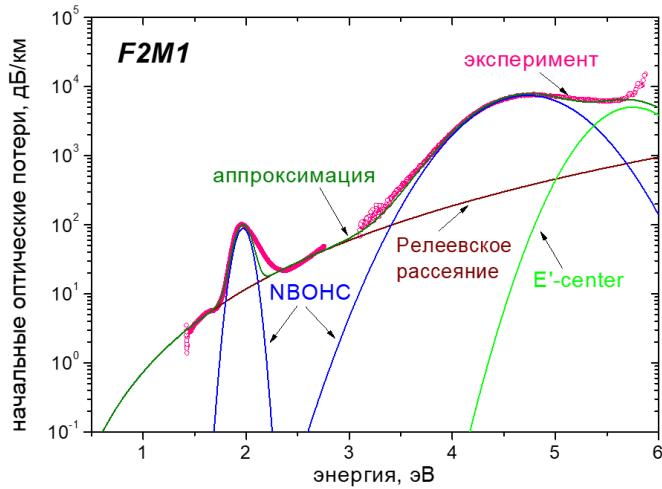


Рисунок 4.15 – Спектр начальных оптических потерь в ВС F2M1 (малиновые символы) и его разложение на составляющие. Параметры гауссовых полос NBOHC и E'-центра взяты из [44].

Темно-зеленая линия «аппроксимация» – сумма компонент разложения [221].

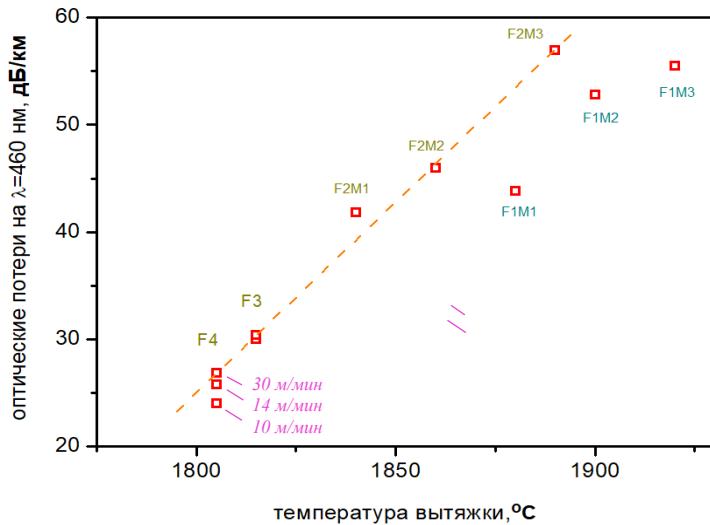


Рисунок 4.16 – Зависимость оптических потерь в ВС из преформ F1-F4 от температуры вытяжки (красные символы). Оранжевая пунктирная прямая линия аппроксимирует точки для ВС F2-F4 с малым содержанием гидроксила.

рассеяния – оно увеличивается с увеличением скорости вытяжки (очевидно, что рост натяжения при увеличении скорости не мог иметь заметного влияния на рэлеевское рассеяние).

Видно, что точки зависимости рэлеевского рассеяния от температуры вытяжки для ВС из преформы F1 с высоким содержанием гидроксила лежат ниже остальных. Это

означает, что включение атомов водорода в сетку стекла делает ее более равномерной (как отмечалось в Главе 2 применительно к стеклу КУ-1), подобно снижению температуры вытяжки T_d и снижению фиктивной температуры T_f . Снижение степени деформированности сетки так же, как при снижении T_f , происходит и при легировании сердцевины другой одновалентной примесью – фтором [75].

4.2.2. Влияние параметров вытяжки (температуры, натяжения и скорости) на РНП в ближнем ИК-диапазоне

Эволюция РНП на важнейшей дине волны $\lambda=1,55$ мкм в ходе γ -облучения ВС F1-F4 из таблицы 4.3 характеризуется резким подъемом в начале облучения с последующим спадом по мере продолжения облучения (рисунок 4.17). Физический механизм такого «переходного» поведения РНП, связанного с поглощением деформационных STH, последующей радиационно индуцированной перестройкой сетки стекла и подавлением деформаций, обсуждался в разделах 4.1.1.3 и 4.1.1.4. Также выше отмечалось, что РНП в ближнем ИК-диапазоне определяется хвостами гауссовых полос деформационных STH, в то время, как их центры лежат в видимом диапазоне (1,88 и 1,63 эВ).

Соотношение максимальных величин РНП в процессе облучения (рисунок 4.18) удивительным образом качественно коррелирует с величиной рэлеевского рассеяния в этих ВС до облучения (рисунок 4.16): у всех ВС РНП растет с температурой вытяжки T_d , как и рэлеевское рассеяние, а при одинаковой T_d (F3 и F4) РНП тем больше, чем больше натяжение и скорость (напомним, что при фиксированной T_d натяжение и скорость вытяжки коррелируют, т.е. повышаются одновременно). Но если на рэлеевское рассеяние при той же T_d в большей степени влияла скорость вытяжки (т.е. скорость остывания), то на РНП влияет в первую очередь натяжение, а влияние скорости вытяжки выражено очень слабо, согласно данным фирмы «Фуджикура» [229]. Также видно, что РНП зависит от температуры вытяжки несколько более резко, чем рэлеевское рассеяние (ср. рисунки 4.18 и 4.16), имеющее линейную зависимость. Как и в случае зависимости рэлеевского рассеяния от температуры вытяжки (рисунок 4.16), точки для ВС из преформы F1 с большим содержанием гидроксила лежат систематически ниже остальных (рисунок 4.18).

Спектральные зависимости РНП в процессе облучения (рисунок 4.19 а) показывают, что источник РНП коротковолновый, а так как РЦО, связанные с хлором, проявиться в нашем случае не могут из-за большого избытка кислорода в сердцевине, то единственным возможным источником РНП действительно являются деформационные STH с полосами поглощения на 1,63 и 1,88 эВ. Спектральные зависимости РНП в процессе релаксации

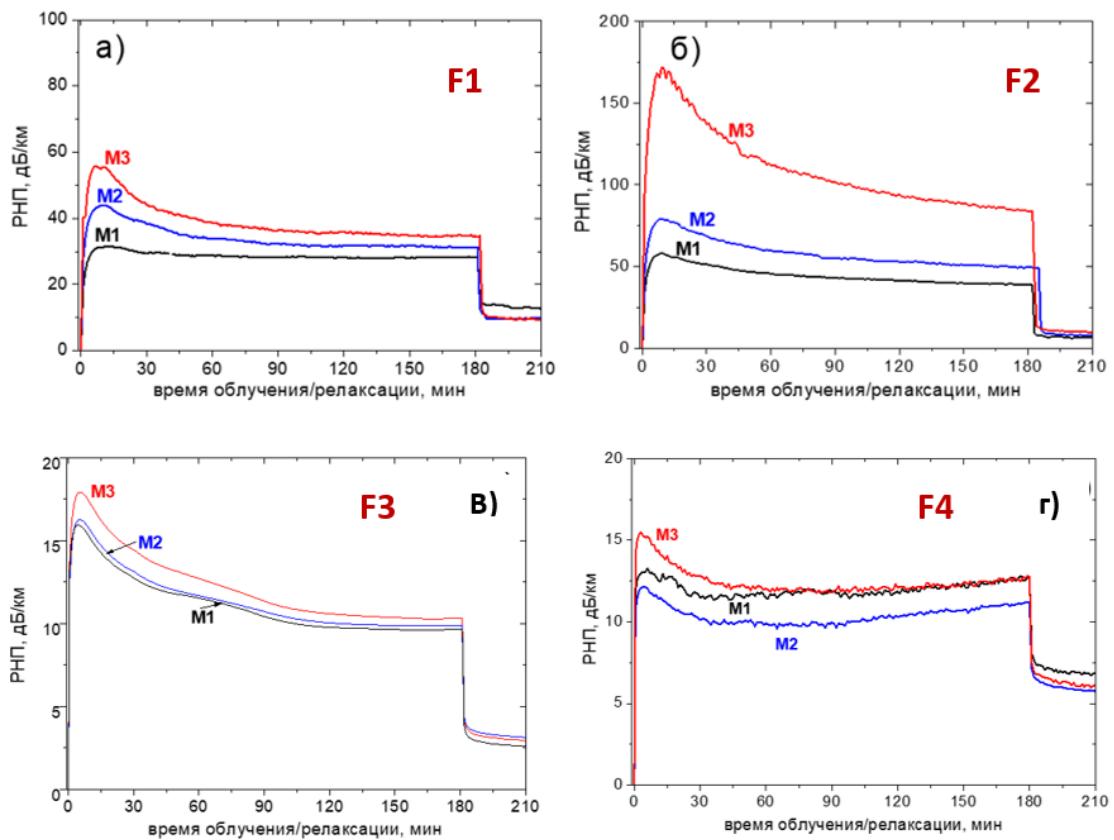


Рисунок 4.17 – Временная эволюция РНП на $\lambda=1,55$ мкм в ВС F1-F4 в процессе γ -облучения до дозы 82 кГр при мощности дозы 7,6 Гр/с (0-180 мин) и последующей релаксации (180-210 мин) [221].

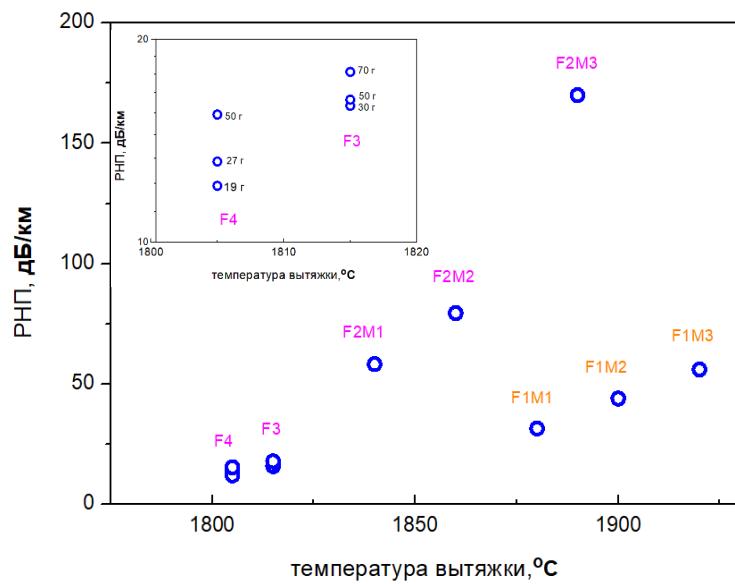


Рисунок 4.18 – Зависимость максимума РНП на $\lambda=1,55$ мкм от температуры вытяжки для ВС F1-F4 (рисунок 4.17). На вставке укрупненного показаны точки для ВС из преформ F3 и F4 и натяжения их вытяжки.

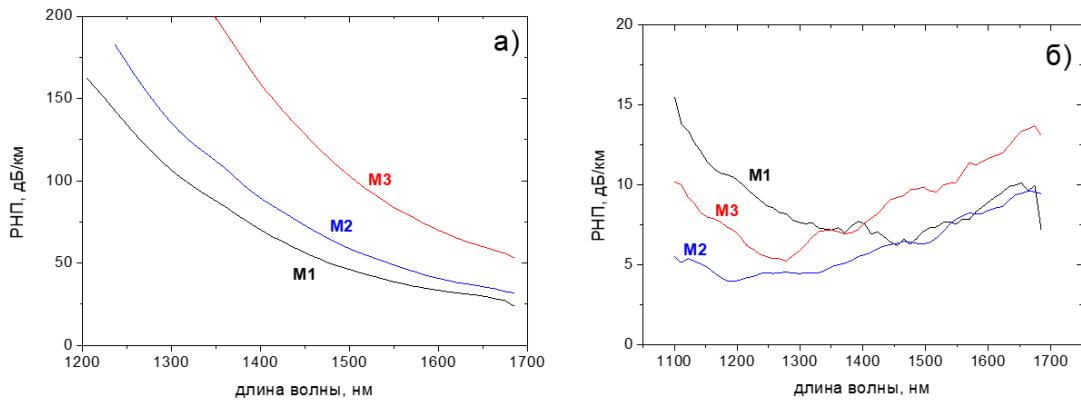


Рисунок 4.19 – Спектры РНП в ВС из преформы F2 в процессе γ -облучения при дозе 82 кГр (момент времени «180 мин» на рисунке 4.17б) (а) и через 30 мин после прекращения облучения (момент времени «210 мин») (б) [221].

после завершения облучения (рисунок 4.19 б) указывают на проявление еще одного источника РНП – длинноволнового, обусловленного полосой поглощения долгоживущих STH типа LTIRA [28], [26], [35], [197] (см. раздел 1.2, рисунки 1.8, 1.12-1.14). Влияние на РНП на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм длинноволнового и коротковолнового РНП (последнее обусловлено долгоживущими деформационными STH) примерно одинаково (рисунок 4.19 б).

Было установлено, что реальный вид зависимости максимума РНП на $\lambda=1,55$ мкм, обусловленного поглощением деформационных STH, от температуры вытяжки есть аррениусовская зависимость [223]:

$$RNP_{STH} = C \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.3)$$

где T – температура вытяжки (обозначаемая в данной работе T_d), E_a – энергия активации реакции образования предшественников деформационных STH при вытяжке ВС, C – константа. На рисунке 4.20 видно, что логарифм РНП хорошо описывается линейной зависимостью от $(-1/T)$, что и соответствует выражению (4.3). Аррениусовская зависимость соблюдается до $T_d \sim 1780-1790$ °C, а при дальнейшем снижении температуры и соответственно при большем натяжении (ВС F8) РНП уже растет, а не снижается при снижении T_d , т.е. фактором, определяющим степень деформированности сетки стекла становится не температура, а натяжение. Итак, оптимальная температура вытяжки для ВС с малым содержанием гидроксила – 1780-1790 °C (ВС F5M1, F6 и F7, рисунок 4.20). Показательно, что ВС F5M2, вытянутый при $T_d = 1800$ °C, продемонстрировал двукратно большее РНП, чем F5M1 ($T_d = 1780$ °C). Необходимо отметить, что величина T_d

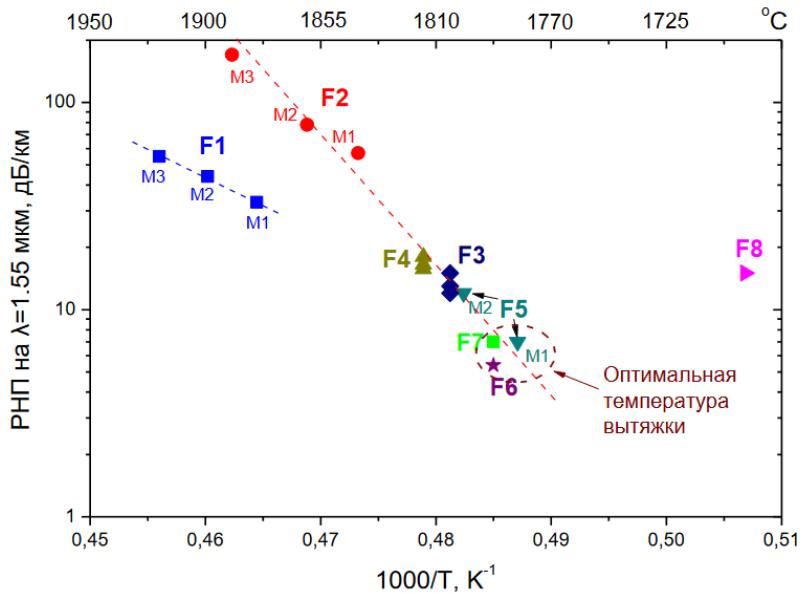


Рисунок 4.20 – Зависимость максимума РНП на $\lambda=1,55$ мкм, достигаемого при мощности дозы 7,6 ГР/с и дозе 2,5 кГР от обратной температуры вытяжки для ВС F1-F8 из табл. 4.1 [223].

определялась по пирометру, направленному на «луковицу»; при этом, на другой вытяжной башне направленность пирометра практически невозможно воспроизвести с «абсолютной» точностью. Поэтому оптимальный интервал температуры вытяжки может отличаться от вышеуказанного примерно на $\pm 50^\circ$.

ВС, вытянутые из преформы F1 с большим содержанием гидроксила ($\sim 3\text{-}4$ ppm по сравнению с $\sim 0,2$ ppm у остальных преформ), также проявили аррениевскую зависимость от T_d (4.3), но с меньшей энергией активации E_a .

Оптимизация параметров вытяжки позволила снизить РНП из-за деформационных STH на $\lambda=1,55$ мкм примерно в два раза (рисунок 4.21). Видно, что в вытянутом при оптимальных параметрах ВС 1509 значительно подавлено «переход» РНП, являющееся характеристическим для деформационных STH.

Аррениусовская зависимость РНП от T_d (рисунок 4.20) на самом деле есть зависимость от T_f . Снижение T_f относительно T_d (с соответствующим снижением РНП) можно достичь путем отжига ВС в дополнительной печи на вытяжной башне. Например, отжиг можно производить в ванне с расплавленным металлом (алюминием или медью) при его нанесении на остывающий ВС в качестве защитного покрытия [74]. Температура расплава в ванне при этом составляет ~ 660 и ~ 1080 $^\circ\text{C}$ для алюминия и меди соответственно. Недостатком такого способа снижения T_f является повышение степени

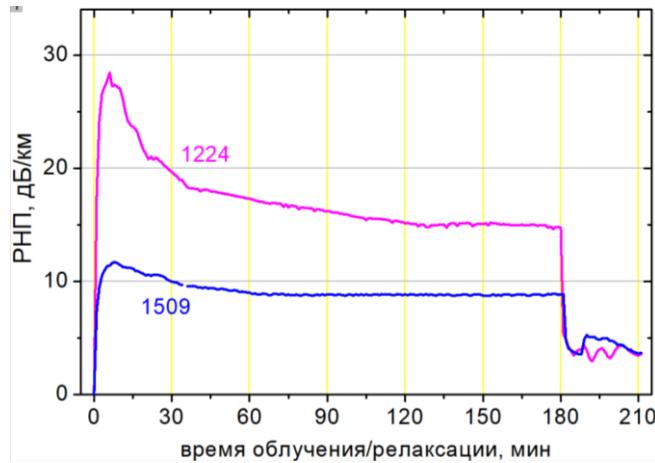


Рисунок 4.21 – Эволюция РНП на $\lambda=1,55$ мкм в процессе γ -облучения (0-180 мин) и релаксации (180-210 мин) в ВС 1224 (данном на рисунках 4.11, 4.12, как “O₂:SiO₂” на рисунках 4.5-4.7 и как ВС 5 на рисунке 4.8) и в ВС 1509. Мощность дозы – 8,7 Гр/с. Оба ВС имеют $\Delta n=0,0095$ и одинаковый избыток кислорода в сердцевине ($r=58$, $R=2,0$), согласованный с концентрацией фтора в оболочке. ВС 1224 вытянут при неоптимальных параметрах, ВС 1509 – при оптимальных.

деформированности сетки стекла уже из-за микроизгибов ВС, также приводящее к росту концентрации деформационных STH [222]. Возможным решением был бы дополнительный отжиг меднопорытого ВС при температуре 600 °C и более уже после вытяжки, который мог бы сопровождаться термоциклированием для подавления микроизгибов покрытия [156].

4.2.3. Влияние типа нагревателя преформы при вытяжке на начальные оптические потери и РНП нелегированных ВС

Обычно при вытяжке используются резистивные графитовые нагреватели. Нами проведено сравнение начальных оптических потерь и РНП в ВС, вытянутых с применением таких нагревателей с различной длиной горячей зоны (F5CH2 из таблицы 4.3 вытянут с нагревателем с двукратно меньшей длиной горячей зоны, чем все ВС с рисунков 4.16, 4.18 и 4.20). В этом случае меньше была длина «луковицы» (см. раздел 1.4.2) и соответственно большее скорость остывания при той же скорости вытяжки. Т.е., при уменьшении длины горячей зоны условия вытяжки становятся более «закалочными». Априори, можно предположить, что в этом случае должна быть больше и фиктивная температура, а значит, больше РНП из-за деформационных STH. Для обеспечения в

F5CH2 того же натяжения вытяжки в 30 г при примерно такой же скорости вытяжки, как в F5M2 (таблица 4.3), необходимо было увеличить температуру вытяжки. Это также должно приводить к повышению фиктивной температуры. Таким образом, априори представляется, что уменьшение длины горячей зоны невыгодно для обеспечения радиационной стойкости. Но требовалась экспериментальная проверка этого предположения.

Также нам было важно понять, как соотносятся начальные оптические потери и РНП в нелегированных ВС, вытянутых с использованием кислородно-водородной горелки вместо графитового резистивного нагревателя. Можно, предположить, что горелка приведет к входжению водорода в сетку стекла и соответствующему подавлению РЦО. Однако, насыщение стекла водородом очень эффективно на коротких длинах волн ($\lambda < 1000$ нм) РЦО [99], [144], [179], [189], а в более длинноволновой области возможно возникновение множественных полос поглощения OH-групп [90], [99], что может сделать насыщение водородом невыгодным.

Сравнение роли различных нагревателей нами было проведено экспериментально.

В согласии с предыдущими наблюдениями (рисунок 4.14, раздел 4.2.1), полоса поглощения НВОНС на $\lambda = 630$ нм в ВС, вытянутых с графитовым нагревателем растет с увеличением натяжения вытяжки (F5 M1 – 80 г, F5 CH2 – 30 г, рисунок 4.22). Из этой закономерности выпадает ВС, вытянутый с помощью кислородно-водородной горелки F5 H₂O₂, у которого эта полоса практически полностью подавлена водородом за счет образования связи между водородом и немостиковым атом кислородом по реакции (1.10). В результате этой реакции образуется свободный атом водорода, легко вступающий в реакцию с трехкоординированным атомом кремния (Е'-центром) с образованием SiH-группы. На рисунке 4.21 виден рост полос поглощения OH-групп на $\lambda = 1380$ нм [90] и SiH-групп на $\lambda = 1530$ нм [230] у F5 H₂O₂. Из-за этих полос потери на $\lambda = 1,31$ и $1,55 \mu\text{m}$ составили 3,5 и 2,5 дБ/км, т.е. прирост потерь по сравнению с ВС, вытянутыми с графитовыми нагревателями, оказался ~3 и ~2 дБ/км соответственно. Такой прирост потерь очень мал по сравнению с приростом в ВС, специально насыщенными газом H₂ уже после вытяжки (см., напр. [99] и рисунок 3.1). Однако, его надо принимать в расчет так же, как и РНП, при выборе оптимального типа нагревателя при вытяжке радиационно-стойких ВС (см. ниже).

Кинетика РНП на $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ (рисунок 4.23) четко обозначило деформационные STH как основной фактор только в одном ВС – F5CH2. Сильно подавленное «переходное» РНП видно и в F5M2, а в двух других оно, казалось бы, вообще отсутствует. Анализ спектров

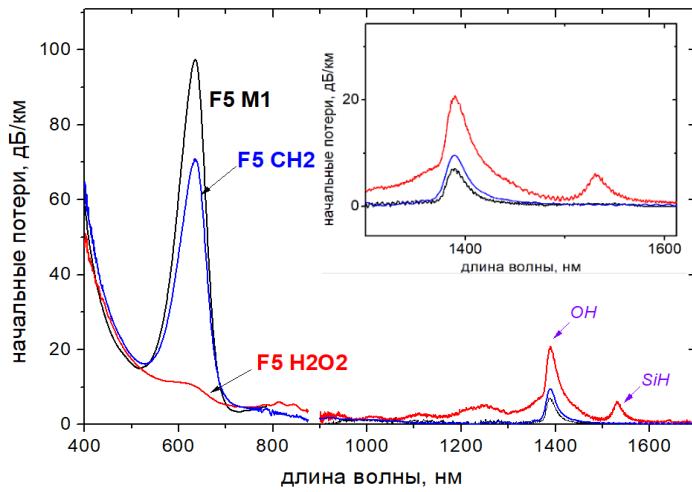


Рисунок 4.22 – Спектры начальных оптических потерь в ВС, вытянутых с использованием графитовых нагревателей (*F5 M1* и *F5 CH2*) и кислородно-водородной горелки (*F5 H2O2*). На вставке дана увеличенная область ~1320-1620 нм [231].

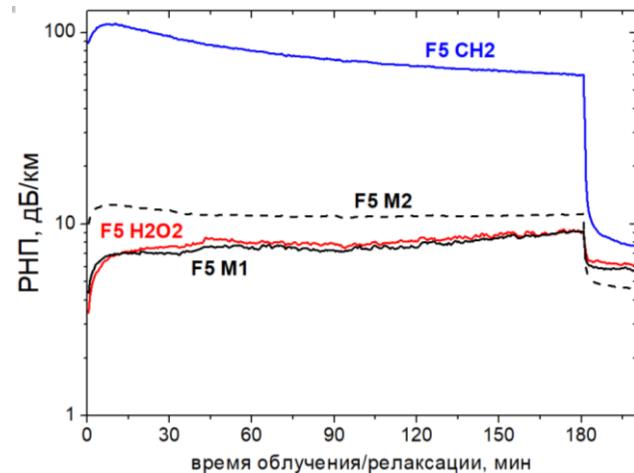


Рисунок 4.23 – Эволюция РНП на $\lambda=1,55$ мкм в процессе γ -облучения (0-180 мин) и релаксации (180-210 мин) в четырех ВС, вытянутых из преформы F5. Мощность дозы 4,86 Гр/с [231].

РНП показал, что у F5H2O2 и F1M1 коротковолновое РНП из-за деформационных STH (максимумы полос на 660 и 760 нм) также присутствует, однако на $\lambda=1,55$ мкм больший вклад дает длинноволновое РНП, обусловленное полосой собственных STH с максимумом на ~1,7-2,0 мкм [26], [28], [35], [36], [197] (рисунки 1.8, 1.12, 1.14, 4.7). Это длинноволновое поглощение растет монотонно с дозой, что привело к подавлению «переходного» РНП. Немного меньшая роль длинноволнового РНП заметна и в ходе кривой F2 M2. Таким образом, соотношение РНП четырех ВС на рисунках 4.22 и 4.23 свидетельствует о следующем:

1) Графитовый нагреватель с малой длиной горячей зоны невыгоден для вытяжки радиационно-стойких ВС, так как из-за увеличивающейся скорости остывания повышается фиктивная температура стекла сердцевины и, соответственно, степень деформированности его сетки. Это увеличивает РНП из-за деформационных STH (световод F5 CH2).

2) При использовании одного и того же графитового нагревателя увеличение температуры вытяжки всего на 20 ° относительно оптимальной $T_d=1780$ °C приводит к повышению РНП на $\lambda=1,55$ мкм из-за деформационных STH в ~1,3-1,8 раз при γ -облучении с мощностью дозы 4,9 Гр/с (F5M1 и F5M2). При дальнейшем повышении мощности дозы это отношение будет только увеличиваться (см. ниже Главы 5 и 6).

3) Использование кислородно-водородной горелки при вытяжке приводит к подавлению деформационных STH (F5 H₂O₂); при этом, РНП на $\lambda=1,55$ мкм оказывается столь же мало, как и в ВС, вытянутом с графитовым нагревателем при оптимальной $T_d=1780$ °C (F5M1).

Температура вытяжки имеет решающее значение и для ВС, вытянутых с помощью кислородно-водородной горелки. Поэтому при ее снижении до $T_d=1780$ °C будет достигнуто соответствующее снижение РНП по сравнению с экспериментально достигнутым в данной работе результатом. Достигнутое РНП будет ориентировочно в два раза ниже, чем лучший результат при использовании графитового нагревателя (рисунок 4.20).

Таким образом, применение кислородно-водородной горелки для вытяжки радиационно-стойких ВС весьма перспективно. Необходимо только нахождение компромисса между возрастанием начальных потерь из-за вхождения в сетку стекла водорода и соответствующим снижением РНП. Если допустимо более значительное увеличение начальных потерь в данном конкретном применении (например, в случае малой, используемой на практике длины ВС), то можно ожидать и более значительного снижения РНП (см. [99], [189]), до многократно более низких значений, чем достижимы с графитовыми нагревателями.

Таким образом, оптимизация параметров получения преформ и вытяжки самих ВС в данной работе привело к созданию лабораторной технологии радиационно-стойких кислородоизбыточных нелегированных ВС. РНП в них сравнимо с РНП фторсиликатных ВС фирмы «Фуджикура», считающихся мировыми лидерами по радиационной стойкости (рисунок 4.24).

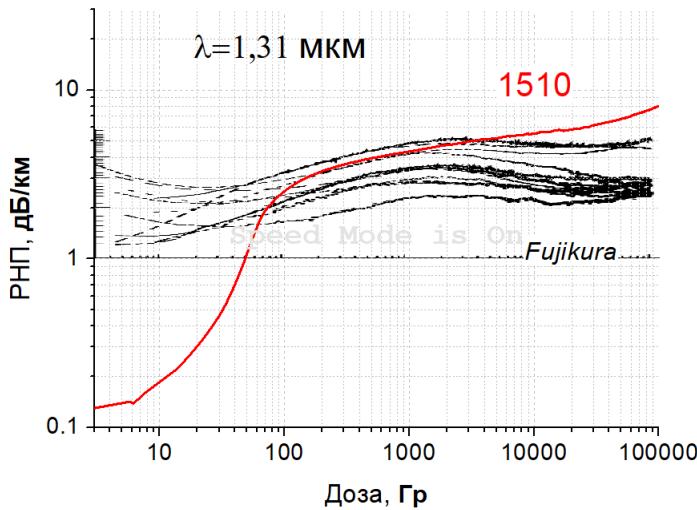


Рисунок 4.24 – РНП в кислородоизбыточном нелегированном ВС 1510 (красный) и в серии номинально одинаковых фторсиликатных ВС фирмы «Фуджикура» (черные) [84]. Мощность дозы – 1,65 Гр/с для ВС 1510 и 1,6 Гр/с для ВС «Фуджикуры». Интенсивность света лазерного диода на входе ВС – 42 мкВт для 1510, и 40 мкВт для ВС «Фуджикуры».

4.3. Выводы из Главы 4

Радиационная стойкость ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой («нелегированные ВС»), предназначенных для работы на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм, зависит от параметров изготовления преформы и вытяжки непосредственно ВС. При этом, оба эти фактора имеют соизмеримое влияние на величину РНП.

РНП на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм определяется 1) хвостом полос поглощения деформационных STH с центрами на 660 и 760 нм, 2) хвостом полосы поглощения Cl^0 -центра, тянувшейся из УФ-области, и 3) хвостом длинноволнового поглощения с центром вблизи $\lambda\sim1,7\text{-}2,0$ мкм.

Известны два подхода к оптимизации параметров MCVD-процесса для получения преформ радиационно-стойких нелегированных ВС.

В первом подходе, который и был реализованном в данной работе, синтез 1-2 слоев сердцевины производится при большом избытке кислорода над тетрахлоридом кремния в парогазовой смеси. Влияние Cl^0 -центра на РНП является преобладающим при отношении молярных расходов O_2 и SiCl_4 $r<11,6$, однако при $r\geq29$ этот РЦО уже не проявляется: вхождением хлора в стекло практически полностью подавлено за счет большого избытка кислорода.

Зависимость РНП из-за деформационных STH от избытка кислорода r носит выраженный резонансный характер, достигая минимума при резонансном значении. Оно тем больше, чем больше концентрация фтора в оболочка: $r_{onm} \sim 32$ при $\Delta n = 0,005$ и $r_{onm} \sim 58$ при $\Delta n = 0,0095$. При $r \geq 58$ достигает минимума и РНП, вызванное «длинноволновым хвостом». Таким образом, при $r = 58$ и $\Delta n = 0,005$ полностью подавляются или минимизируются все три вышеуказанные источника РНП.

Альтернативный способ изготовления преформы для минимизации РНП в нелегированном ВС, был предложен и реализован Ероньянном. Слои (или единственный слой) сердцевины синтезируются двустадийным методом: пористой слой SiO_2 сначала осаждается при обратном проходе горелки, затем продувается инертным газом или азотом, в атмосфере которого потом и сплавляется. В этом случае молекулы Cl_2 и O_2 удаляются из пористого слоя, оказавшегося в инертной атмосфере, а конечное стекло оказывается стехиометрического состава или даже кислорододефицитным.

РНП на $\lambda = 1,31$ и $1,55$ мкм при дозах до ~ 1 МГр в кислородоизбыточных ВС оказалось больше, чем в кислорододефицитных, а при дозах более 1 МГр – меньше. Таким образом, кислорододефицитные ВС предпочтительнее для применений до 1 МГр, а для более высокодозных применений предпочтительнее кислородоизбыточные ВС.

Проведено сравнение со фторсиликатными ВС фирмы «Фуджикура», считающимися мировым лидером по радиационной стойкости. При малых дозах обе разновидности нелегированных ВС продемонстрировали меньшее РНП, чем ВС фирмы «Фуджикура»: кислорододефицитный ВС оказался лучше вплоть до дозы ~ 9 кГр, а кислородоизбыточный до ~ 50 Гр. Преимущество над ВС фирмы «Фуджикура» объясняется тем, что у обоих нелегированных ВС не проявилось малодозное переходное РНП с максимумом при 1-2 Гр, обусловленное STH т.н. «промежуточного» вида с полосами поглощения вблизи 1 эВ. В кислорододефицитном ВС оказались подавлены и классические «деформационные» STH с полосами на 1,63 и 1,88 эВ. В результате этого, кислородоизбыточный ВС показал РНП, не больше, чем у ВС «Фуджикуры», до дозы ~ 5 кГр, а кислорододефицитный ВС до ~ 80 кГр.

Установлено, что при вытяжке нелегированных ВС с помощью наиболее распространенного графитового нагревателя РНП определяется, в первую очередь, температурой вытяжки T_d : РНП растет с увеличением T_d . Это объясняется тем, что с T_d увеличивается и фиктивная температура T_f , характеризующая степень деформированности сетки стекла и концентрацию деформационных STH. При этом, зависимость РНП от обратной температуры вытяжки является аррениусовской до $T_d \sim 1780$

°C, оказавшейся оптимальной для радиационно-стойких ВС. При дальнейшем понижении T_d РНП снижаться, т.к. начинает определяться растущим натяжением вытяжки, также увеличивающим РНП от деформационных STH.

Оптимизация параметров получения преформ кислородоизбыточных нелегированных и оптимизация параметров вытяжки ВС (снижение температуры до значения, при котором натяжение вытяжки остается малым) позволили в данной работе создать кислородоизбыточные нелегированные ВС с радиационной стойкостью на длинах волн оптической связи, сравнимой со стойкостью фторсиликатных ВС фирмы «Фуджикура», которые считаются мировыми лидерами по радиационной стойкости ВС на этих длинах волн.

При вытяжке нелегированного ВС при помощи кислородно-водородной горелки водород входит в сетку стекла в виде OH- и SiH-групп. Это приводит к заметному снижению деформаций сетки и соответствующему снижению концентрации деформационных STH. РНП на $\lambda=1,55$ мкм в таком ВС, вытянутом при избыточно высокой температуре, оказалось, тем не менее, столь же мало, как и в ВС, вытянутом с графитовым нагревателем при оптимальной температуре $T_d=1780$ °C. Следовательно, РНП в ВС, вытянутых с помощью кислородно-водородной горелки, может быть заметно ниже, чем в ВС вытянутых с графитовым нагревателем, при снижении температуры их вытяжки до 1780 °C, а, возможно, и до более низкой температуры.

Недостатком вытяжки с помощью кислородно-водородной горелки является некоторое повышение начальных оптических потерь на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм (на ~2-3 дБ/км) из-за поглощения полос OH- и SiH-групп. В каждом конкретном применении нелегированного ВС возможно нахождение компромисса между начальными потерями и РНП.

Глава 5 РАДИАЦИОННО ИНДУЦИРОВАННЫЕ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ДЫРКИ (STH) В СЕТКЕ СТЕКЛА НЕЛЕГИРОВАННЫХ ВС КАК ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК РНП

Основные результаты исследований опубликованы в работах [35], [79], [144], [197], [209], [210], [232].

При рассеянии ионизирующего излучения на электронах, участвующих в химических связях в сетке кварцевого стекла, или на электронах внутренних оболочек с большой вероятностью соответствующая связь разрывается и образуются РЦО, типа немостикового атома кислорода (NBOHC) и трехкоординированного атома кремния (E' -центра) или их разновидностей (пероксирадикала, двухкоординированного атома кремния КДЦ-2, E_β' -центра и H(I)-центра) [10]-[15], [17], [19]. Но если излучение рассеивается на немостиковом электроне p -орбитали атома кислорода, то никакие связи в сетке стекла не нарушаются – электрон из p -орбитали попадает в зону проводимости, а электронные облака соседних атомов Si притягиваются к образовавшейся дырке, тем самым ее стабилизируя [28], [210] (см. раздел 1.2 Главы 1). Другими словами, дырка сама себя стабилизирует, «захватывает» (рисунок 5.1). Понятно, что не будь электронных облаков соседних атомов Si, другие выбитые излучением электроны мгновенно заняли бы «вакантное» место на p -орбитали, т.е. время жизни дырки было бы практически нулевым.

В данной Главе будет показано, что при очень малой концентрации хлора в стекле ВС (<100 вес. ppm) автолокализованные дырки (АД, STH) ответственны за всё РНП на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм. Это РНП объясняется «хвостами» полос сравнительно короткоживущих STH, тянущимися из диапазона $\lambda<1,2$ мкм, и «хвостами» полос долгоживущих STH с максимумом на $\lambda\sim1,7-2,2$ мкм. Далее будут описаны ранее неизвестные полосы поглощения STH и сделана их классификация по критерию степени деформированности фрагмента сетки стекла (т.е., степени сжатия связи Si–O при дырке).

5.1. Температурная зависимость РНП в нелегированных ВС

Закономерности температурной зависимости РНП были установлены в ВС с большой концентрацией хлора и радиационно-индуцированного Cl^0 -центра (ВС 1220, Cl:SiO, таблица 5.1) и в бесхлорных ВС 1224, 203, 1207, 1306. Из них два ВС имели согласованные по избытку кислорода сердцевину и фторсиликатную оболочку (1224 с $\Delta n=0,0095$ и 203 с $\Delta n=0,005$) и два несогласованные (1207 и 1306). Соответственно, два первые ВС имели малую степень деформированности сетки стекла, а два последние – большую (см. таблицу 5.1).

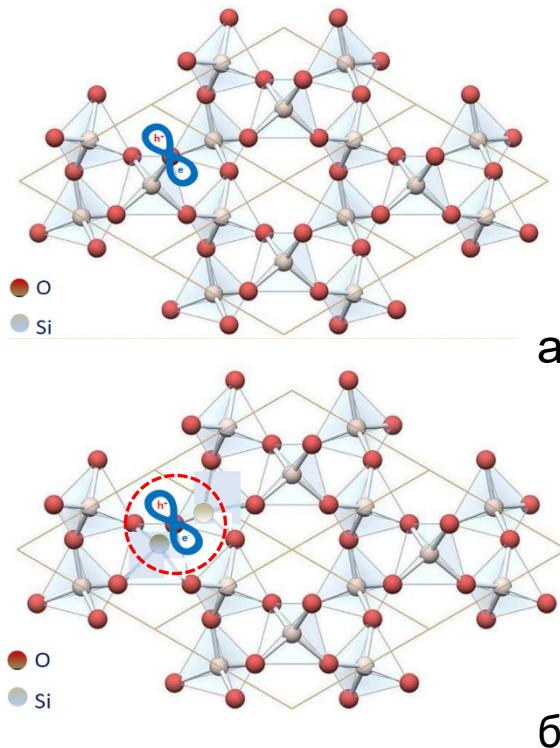


Рисунок 5.1 – Сетка кварцевого стекла с радиационно индуцированной дыркой на р-орбитали атома кислорода (а) и она же в состоянии автолокализации, притянувшая электронные облака соседних атомов кремния и тем самым себя «захватившая» (б) [210].

Таблица 5.1 – ВС для исследования температурной зависимости РНП и их параметры.

Номер ВС и его обозначения в таблице	Δn (10^{-3})	R	Концентрация хлора в сердцевине (вес. %)	Относительная степень деформированности сетки стекла
4.1				
1224, $O_2:SiO_2$	9.5	2	86	<u>НЕ</u> деформированная
203, SiO_2-I	5.0	1	?	<u>НЕ</u> деформированная
1220, $Cl:SiO_2$	9.5	0.4	230	<u>СЛАБО</u> деформированная
1207, SiO_2-II	9.0	1	192	<u>САМАЯ</u> деформированная
1306 (таблица 4.2)	5.0	2.2	<100	деформированная

5.1.1. Одновременное проявление собственных и деформационных STH

С тех пор, как Сасаджима и Танимуро [32] прецизионно установили спектральные положения полос STH в объемных («bulk») образцах кварцевого стекла на 2,16 и 2,60 эВ, возник вопрос, почему не менее прецизионные измерения, сделанные в нелегированных ВС Нагасавой с соавторами [23] и Грискомом [26], дали другие значения – 1,63 и 1,88 эВ? Этот вопрос так и оставался без ответа [27], пока мы не обнаружили все четыре полосы в одном и том же ВС (см. ниже), проявляющиеся различным образом при вариации температуры облучения.

Таким образом, сначала сложилась концепция лишь двух видов STH – деформационные (полосы на 1,63 и 1,88 эВ) и собственные (2,16 и 2,60 эВ). Оба вида STH возникают под действием ионизирующего излучения. Деформационные STH возникают на сильно сжатых фрагментах сетки стекла, собственные – на несжатых фрагментах или слабо сжатых. В объемных образцах стекла, не подвергавшихся плавлению с достаточно быстрым остыванием и имеющих поэтому низкую T_f , наблюдаются только собственные STH.

Спектры РНП у ВС из таблицы 5.1. качественно отличаются при обучении при -60°C и при облучении при температуре жидкого азота -196°C (рисунок 5.2). При -60°C доминантой спектра РНП для недеформированного и слабодеформированного ВС 1224 и 1220 является коротковолновый хвост, обусловленный для 1220 – Cl^0 -центром. У сильнодеформированных ВС

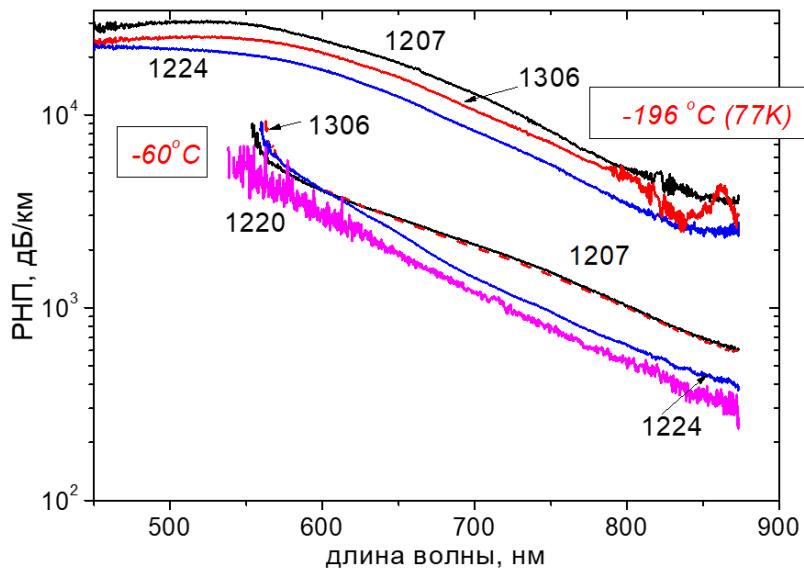


Рисунок 5.2 – Спектры РНП ВС 1207, 1220, 1224 и 1306 в процессе γ -облучения при дозе 1 кГр (1,0-1,1 Гр/с) при двух температурах -60 и -196°C (температура жидкого азота) [209], [161].

1207 и 1306 превалируют сливающиеся две полосы деформационных STH с центрами на 1,88 и 1,63 эВ (660 и 760 nm). Отметим, что у трех ВС, кроме «хлорного» 1220, подъем РНП в области ~550-600 нм обусловлен полосами собственных STH с центрами на 2,16 и 2,60 эВ (574 и 477 nm). Из графиков спектров очевидно, что вторая полоса превалирует. Таким образом, нами впервые установлено одновременное существование двух пар полос STH в ВС (на примере ВС 1207 и 1306): и по Сасаджима и Танимуре [32], и по Грискому [26]. При этом интенсивность этих полос меняется с температурой и отличается у ВС 1207 и 1306. Также важно отметить, что в оптимизированном ВС 1224 практически отсутствуют полосы деформационных STH.

При снижении температуры облучения до азотной (рисунок 5.2) у всех ВС оказалась одинаковая форма спектра РНП, определяемая полосами собственных STH. Важнейшее и неожиданное наблюдение здесь состоит в том, что интенсивность полос собственных STH увеличивается с увеличением степени деформированности сетки, подобно тому, как при этом увеличивается интенсивность и полос деформационных STH (см. кривые спектров РНП при -60 °C на этом же рисунке). Кстати, ниже будет доказано, что ВС 1207 действительно имел более деформированную сетку стекла, чем ВС 1306. Это уже следует и из большей интенсивности собственных STH в ВС 1207 при азотной температуре (рисунок 5.2).

Разложение спектра РНП самого деформированного ВС 1207 на составляющие при азотной температуре (рисунок 5.3) выявило интенсивные полосы собственных STH и крайне слабые полосы деформационных STH. Ниже будет показано, что степень деформированности (сжатия) кварцевого стекла снижается при уменьшении температуры, начиная примерно с 0 °C, что объясняет малость деформационных STH на рисунке 5.3. В то же время, интенсивность собственных STH монотонно растет при снижении температуры. Другой эффект, работающий на увеличение концентрации собственных и снижение концентрации деформационных STH при снижении температуры – это взаимопревращение STH различных видов. Ранее Гриском [26] наблюдал превращение полос деформационных STH в полосу LTIRA, которая принадлежит к собственным STH, (см. раздел 1.2) при резком снижении температуры от комнатной до азотной. Это означает, что при уменьшении степени сжатия стекла при снижении температуры деформационные STH не просто частично исчезали, но «превращались» в собственные STH. При этом дискретно менялась длина волн и FWHM полос поглощения.

В данной работе впервые выявлены превращения полос деформационных STH на 1,88 и 1,63 эВ и полос собственных STH на 2,16 и 2,60 эВ при вариациях температуры облучения. Под «превращениями» надо понимать одновременное повышение интенсивности STH одного вида и снижение интенсивности другого, даже если эти STH находятся на самом деле на различных фрагментах сетки.

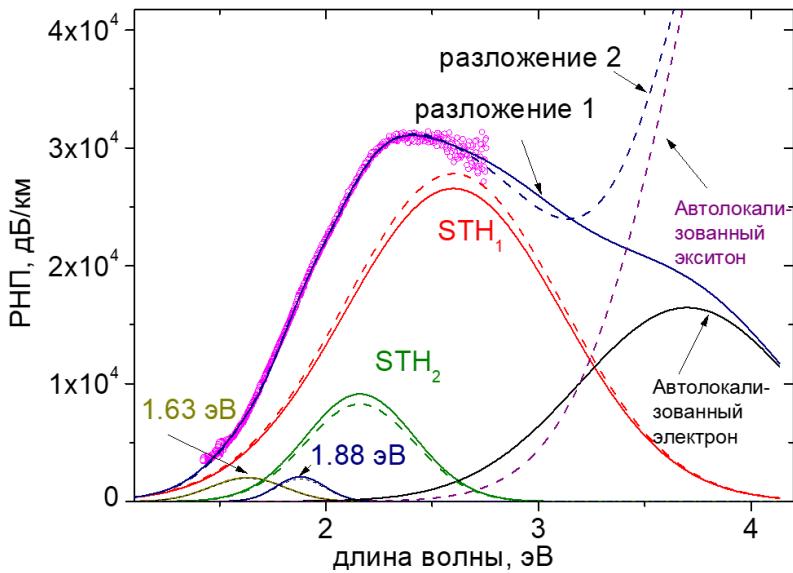


Рисунок 5.3 – Разложение спектра РНП ВС 1207 с рисунка 5.2, измеренного в процессе γ -облучения при дозе 1 кГр (1,1 Гр/с) и при азотной температуре, на гауссовые составляющие.

Использованы следующие обозначения и параметры полос: полосы деформационных STH обозначены как «1.63 эВ» и «1.88 эВ» и имеют FWHM 0,4 и 0,3 эВ соответственно [23], [104]; полосы собственных STH обозначены как « STH_1 » (2,60 эВ, FWHM=1,2 эВ) и « STH_2 » (2,16 эВ, FWHM=0,6 эВ) [29], [32]; автолокализованный экситон (4,2 эВ, FWHM=1,2 эВ) [233], [234]; автолокализованный электрон (3,7 эВ, FWHM=1,2 эВ) [235], [236]. Даны два варианта разложения (сплошные линии – разложение 1, пунктирные линии – разложение 2), по-разному аппроксимирующие вклад от высоких энергий (либо автолокализованный экситон в разложении 1, либо автолокализованный электрон в разложении 2). Оба разложения дают практически тождественный результат начиная с ~2,75 эВ [209], [161].

Принадлежность полос на 2,60 и 2,16 эВ к STH_1 и STH_2 , соответственно, собственного вида была убедительно доказана в [32]. Поэтому нам разумно было бы приписать более энергетичную полосу деформационных STH на 1,88 эВ к первому типу (STH_1), а на 1,63 эВ ко второму типу (STH_2). К тому же, в пользу этого есть и еще одно наблюдение. В нашем, как и в других исследованиях под непрерывным γ -излучением, полоса на 1,88 эВ по амплитуде превышает полосу на 1,63 эВ. Аналогичным образом соотносятся при непрерывном γ -излучением и амплитуды полос собственных STH на 2,60 и 2,16 эВ. В то же время, при импульсном облучении как полосы собственных STH [32], так и деформационных [237] ведут себя обратным образом: большая амплитуда у полос 2,16 и 1,63 эВ.

Поэтому полосы на 2,60 и 1,88 эВ, с одной стороны, и на 2,16 и 1,63 эВ должны принадлежать одному и тому же типу. Таким образом, виду собственных STH принадлежат следующие полосы: 2,60 эВ (STH_1), 2,16 эВ (STH_2) и LTIRA [28] (раздел 1.2), а виду деформационных – 1,88 эВ (STH_1) и 1,63 эВ (STH_2).

5.1.2. Аномальное поведение РНП, обусловленного деформационными STH, вблизи 0°C

Важным эффектом в зависимости РНП деформационных STH от температуры, является обнаруженная нами аномалия при температуре облучения вблизи 0 °C [209]. Эта аномалия почти не проявилась в соотношении временных зависимостей РНП на $\lambda=1,55$ мкм, но была очевидна при рассмотрении спектральных зависимостей, измеренных при γ -облучении при различных температурах в интервале ± 60 °C (рисунок. 5.4).

Для двух ВС с особенно деформированной сеткой стела 1207 и 1306 дозные зависимости РНП на $\lambda=1,55$ мкм (рисунки 5.4 а, в) ведут себя почти нормальным образом: РНП увеличивается при снижении температуры, что объясняется просто увеличением времени жизни РЦО (видна только аномалия при +60 °C, которая будет отдельно рассматриваться ниже). Однако спектральные зависимости РНП в коротковолновой области (рисунки 5.4 б, г) проявляют аномальное поведение: РНП при 0 °C максимально в интервале ± 60 °C.

Спектральная зависимость указывает на то, что источник этого РНП – полосы, расположенные в коротковолновой области.

У ВС 1224 с практически недеформированной сеткой стекла качественно поведение тоже, что и для ВС 1207 и 1306 (рисунки 5.4 д, е), только количественно аномалия при 0 °C меньше. Дозные зависимости (рисунок 5.4 д) абсолютно «нормальные», а спектральные (рисунок 5.4 е) все же указывают на небольшую аномалию при 0 °C: РНП в коротковолновой области несколько больше при 0 °C, чем при –30 °C, но значения РНП при –60 °C не превышается на кривой для 0 °C. Вообще, кривые для ВС 1224 на рисунках 5.4 д, е впечатляют своей регулярностью, которая является следствием крайне малой деформированности сетки стекла этого ВС.

Аномально большое РНП от деформационных STH при 0 °C обусловлено тем, что кварцевое стекло испытывает максимальное сжатие при температуре вблизи 0 °C [238]. При уменьшении или увеличении температуры относительно 0 °C степень сжатия сетки уменьшаются и соответственно уменьшается концентрация деформационных STH.

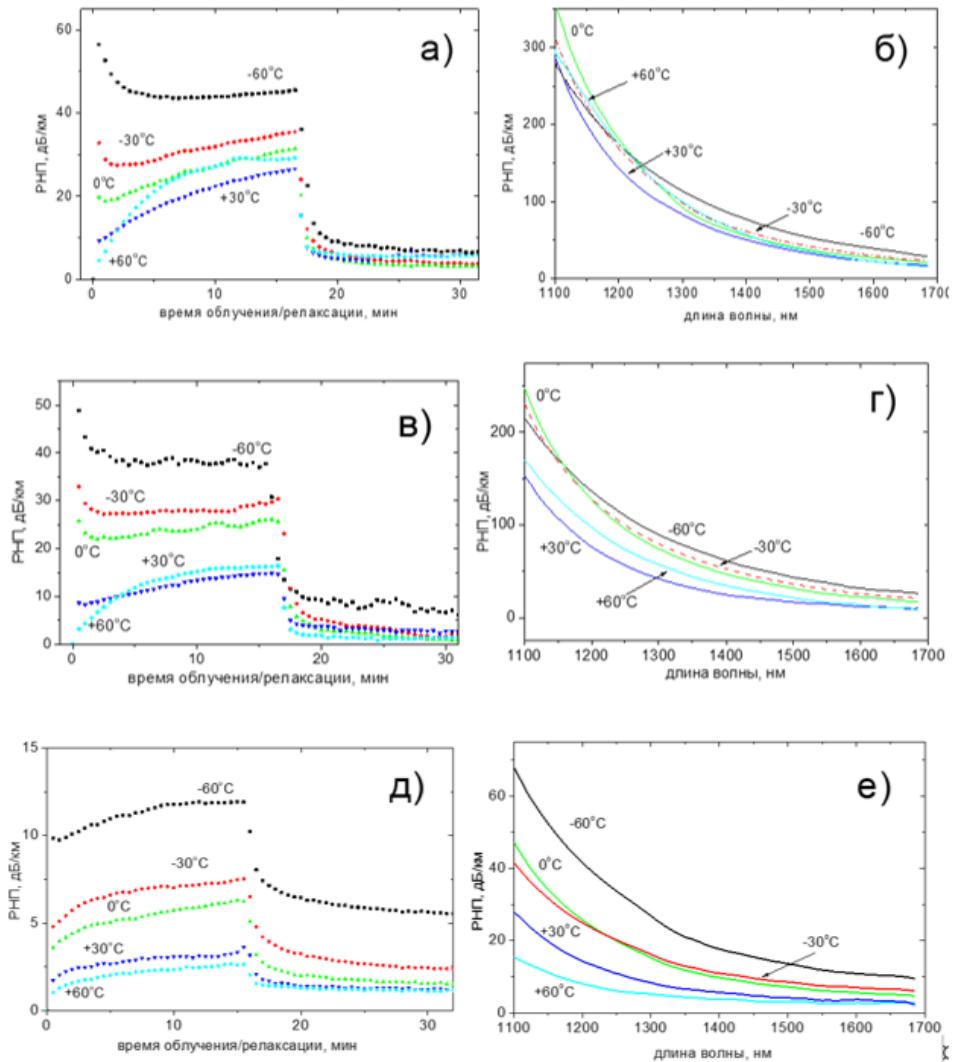


Рисунок 5.4 – Временные зависимости РНП на $\lambda=1,55$ мкм в процессе γ -облучения до дозы 1 кГр (0-15,5 мин, мощность дозы 1,1 Гр/с) и последующей релаксации (15,5-32 мин) при температурах -60 , -30 , 0 , $+30$ и $+60$ $^{\circ}$ С (а), (в), (д) и спектры РНП, измеренные в том же процессе облучения при тех же пяти температурах, (б), (г), (д) в ВС 1207 (а), (б) 1306 (в), (г) и 1224 (д), (е) [209], [161].

Процесс «взаимопревращения» собственных и деформационных СТН и аномалию РНП от деформационных СТН при 0 $^{\circ}$ С красиво иллюстрируют спектры РНП в видимом спектральном диапазоне (рисунок 5.5).

Доминантой для кривых ВС 1224 с практически недеформированной сеткой стекла является монотонный рост РНП с уменьшением длины волны – это «работает» хвост полос поглощения собственных СТН, концентрация которых растет с уменьшением температуры, что отчетливо видно на рисунке 5.5 а. Возмущение кривых от суммарной полосы деформационных

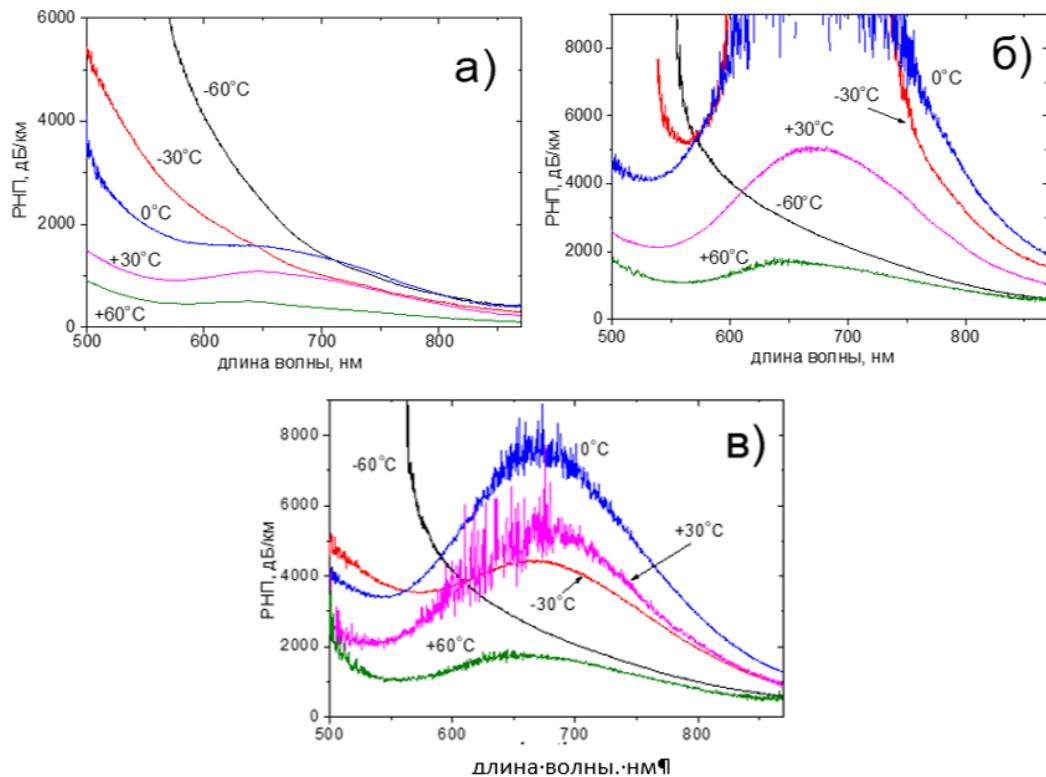


Рисунок 5.5 – Спектральная зависимость РНП в ВС 1224 (а), 1207 (б) и 1306 (в) в процессе γ -облучения при дозе 1 кГр (1,1 Гр/с) при пяти температурах в пределах ± 60 °C [209], [161].

STH на $\lambda \sim 700$ нм очень небольшое, но видно, что оно максимально при 0 °C, температуре максимального сжатия кварцевого стекла.

На кривых спектров РНП ВС 1207 и 1306 с сильно деформированной сеткой (рисунки 5.5 б, в) видно, как ярко выраженная полоса деформационных STH достигает максимума при 0 °C, а при дальнейшем понижении температуры распадается, практически исчезая при -60 °C. С уменьшением температуры монотонно растет хвост полос поглощения собственных STH. Их концентрация также растет со степенью деформированности сетки ВС. Таким образом, представляется наиболее вероятным превращение собственных STH из деформационных (и обратно) на тех же самых фрагментах сетки стекла при вариациях температуры облучения. Хотя нельзя исключать и возможности того, что деформационные и собственные STH находятся на разных фрагментах сетки: деформационные – на сжатых фрагментах, а собственные на растянутых или почти совсем недеформированных. В этом случае, рост одних STH и распад других просто происходит одновременно.

5.1.3. Малодозное переходное РНП

На дозных зависимостях РНП на $\lambda = 1,55$ мкм в самом начале облучения видно быстро спадающее РНП с максимумом, приходящемся на момент времени $\sim 0,5$ мин (~ 30 Гр) (рисунки 5.4 а, в, д). Очевидно, что спаду предшествовал резкий подъем в интервале 0-0,5 мин. Видно,

что интенсивность этого малодозного переходного РНП увеличивается со снижением температуры облучения. Она больше у ВС с более деформированной сеткой 1207 и 1306, но была заметно даже у ВС 1224 с минимизированными деформациями сетки, но только при самой низкой температуре облучения в эксперименте – 60 °C (рисунок 5.4 д).

Из сравнения малодозного переходного РНП при –60 °C во всех ВС из таблицы 5.1 (рисунок 5.6) видно, что оно проявилось и у ВС 1220, имеющего слабо деформированную сетку, но совсем не проявилось у ВС 203 с недеформированной сеткой.

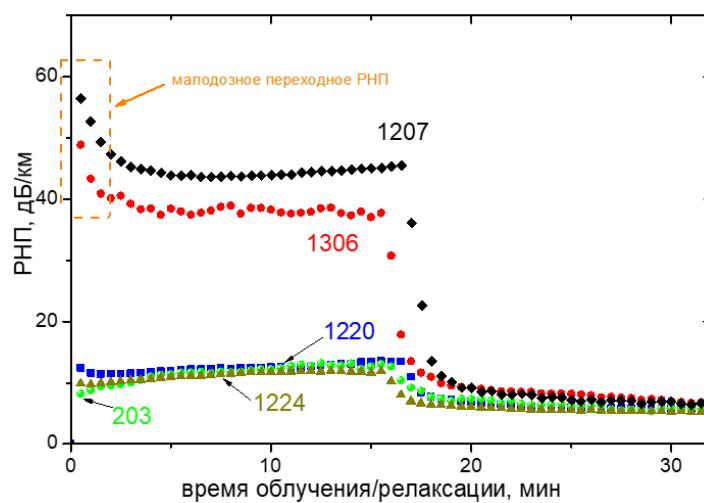


Рисунок 5.6 – Временная эволюция РНП на $\lambda=1,55$ мкм при –60 °C в различных ВС в процессе облучения до 1 кГр (1,1 Гр/c) и последующей релаксацией. Оранжевым выделена область малодозного переходного РНП [161], [209].

Из того, что малодозное переходное РНП обладает низкой термостабильностью и малым временем жизни, мы сделали вывод, что оно обусловлено СТН. По временной динамике (быстрый рост с последующим спадом) оно напоминает деформационные СТН, однако по тому, что оно достигает максимума не при температуре максимального сжатия кварцевого стекла (0 °C), но монотонно увеличивается с уменьшением температуры, оно напоминает собственные СТН. Поэтому представлялось обоснованным отнести СТН, ответственные за малодозное переходное РНП к ранее неизвестному виду, названному «промежуточный» между собственными и деформационными СТН.

Спектр малодозного переходного поглощения в ВС с сильно деформированной сеткой стекла 1207 и 1306 (рисунок 5.7 а, б) состоит из квазигауссовой полосы с центром

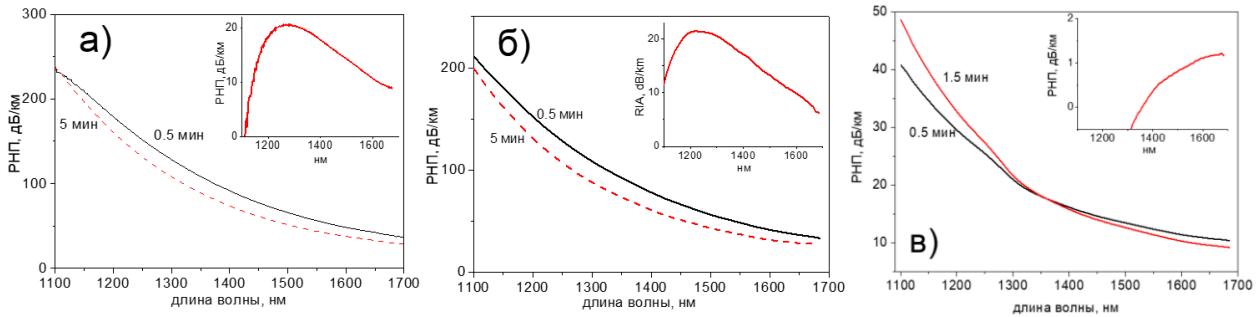


Рисунок 5.7 – Спектры РНП, измеренные в ВС 1207 (а), 1306 (б) и 1220 (в) в процессе γ -облучения с мощностью дозы 1,1 Гр/с при -60°C в момент времени 0,5 мин (черная линия), когда малодозное переходное РНП достигает максимума, и в момент времени его полного распада 5 мин (для ВС 1207 и 1306) и 1,5 мин (для ВС 1220). На вставках показаны разницы этих двух спектров, т.е. спектр самого малодозного переходного РНП [161], [209].

вблизи ~ 1240 нм (~ 1 эВ) и вытянутого «хвоста» в направлении больших длин волн. У ВС со слабо деформированной сеткой 1220 квазигауссовой полосы не наблюдается, но присутствует только «хвост» с плавно возрастающей интенсивностью при увеличении длины волны (рисунок 5.7 в). Этот длинноволновый «хвост» есть не что иное как LTIRA. При этом спектры малодозного переходного РНП для ВС 1207 и 1306 (рисунки 5.7 а, б) состоят из сливающейся гауссовой полосы с максимумом на $\sim 1,24$ мкм (~ 1 эВ) и LTIRA.

Сравнение спектров малодозного переходного РНП при вариации температуры облучения (рисунок 5.8) показало, что по мере увеличения температуры уменьшается (и сходит на нет при $+30^{\circ}\text{C}$) гауссовая полоса с центром на ~ 1 эВ, а амплитуда длинноволнового «хвоста» также уменьшается, но не столь значительно, как амплитуда полосы на ~ 1 эВ. Т.е., STH промежуточного вида обладают меньшей термостабильностью, чем LTIRA.

Изменение спектра малодозного переходного РНП в процессе его распада при фиксированной температуре (рисунок 5.9) такое же, как и при изменении температуры: со временем уменьшаются амплитуды и полосы и «хвост», при этом уменьшение полосы происходит быстрее. В результате, к концу распада переходного РНП остается только длинноволновый хвост (LTIRA).

Малодозное переходное РНП часто наблюдается в нелегированных и японских фторсиликатных ВС при облучении при комнатной температуре. В частности, оно отчетливо видно на рисунке 4.8 а в дозной зависимости РНП наших нелегированных ВС

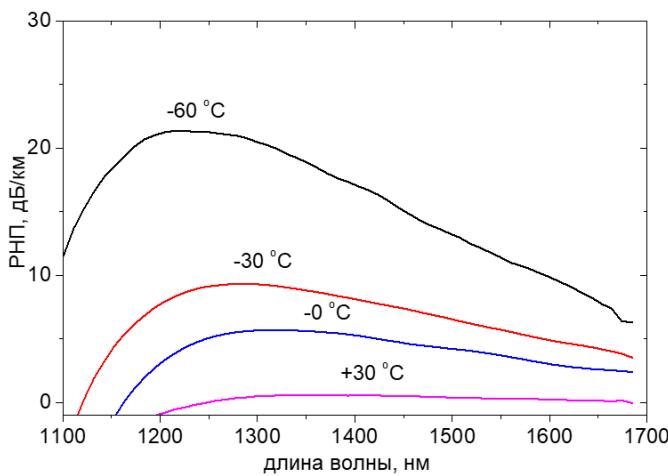


Рисунок 5.8 – Спектры малодозного переходного РНП в ВС 1306 при γ -облучении с мощностью дозы 1,1 Гр/с, вычисленные как разница спектра РНП в момент времени 0,5 мин, соответствующего максимуму малодозного переходного РНП, и в момент его полного распада (5 мин для -60°C , 2 мин для -30°C , 1,5 для 0°C и 1 мин для $+30^{\circ}\text{C}$) [161], [209].

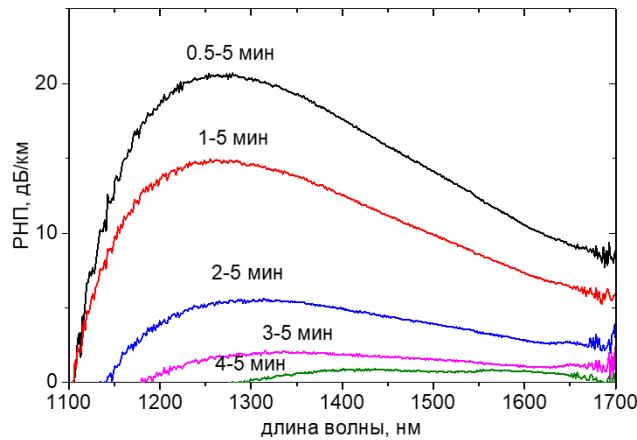


Рисунок 5.9 – Изменение во времени формы спектра малодозного переходного РНП в ВС 1207 при γ -облучении с мощностью дозы 1,1 Гр/с в процессе его распада, вычисленное как разность спектров РНП в моменты времени 0,5 мин (максимум малодозного переходного РНП), 1, 2, 3 и 4 мин, с одной стороны, и спектра РНП в момент полного распада малодозного переходного РНП 5 мин, с другой [161], [209].

с деформированной сеткой стекла из-за несогласованности избытка кислорода в сердцевине и концентрации фтора в оболочке. При этом, в ВС с недеформированной сеткой, облученного в тех же условиях по температуре и мощности дозы, малодозное переходное РНП не проявилось (рисунок 4.8 а). При облучении при большей мощности дозы 8,7 Гр/с (рисунок 4.8 в) это РНП

не проявилось и в ВС с деформированной сеткой стекла.

Малодозное переходное РНП заметно на дозных зависимостях большинства фторсиликатных ВС фирмы «Фуджикура» (рисунки 4.10 и 4.24), при этом, для некоторых технологически идентичных ВС (рисунки 4.10 и 4.24) оно отсутствует.

5.1.4. Проявление STH при повышенных температурах

Всегда априорно предполагалось, что повышение температуры облучения ВС (в частности, нелегированного) приведет к снижению РНП из-за уменьшения времени жизни РЦО. Особенно это должно относиться к STH, проявляющим малое время жизни даже при +25 °C.

Однако дозные зависимости нелегированных ВС 1207 и 1306 с деформированной сеткой стекла на рисунке 5.4 а, в показали неожиданное поведение: РНП на $\lambda=1,55$ мкм при +60 °C к концу облучения оказалось выше, чем при +30 °C. При этом, в начале облучения РНП при +60 °C было меньше, чем при +30 °C, что нормально, но РНП при +60 °C нарастало с дозой быстрее, чем при +30 °C (рисунки 5.4 а, в).

Спектры РНП (рисунок 5.10) показали, что при +60 °C возникает STH с той же полосой на ~1 эВ (~1,2 мкм), т.е., «работают», очевидно, те же STH промежуточного вида, что и в малодозном переходном РНП (раздел 5.1.3.). В данном случае эта полоса не успевает проявить переходный характер при облучении по крайней мере до 1 кГр, что говорит о большом количестве предшественников – фрагментов сетки стекла с необходимой степенью деформированности – и это количество многократно больше, чем при проявлении этой полосы

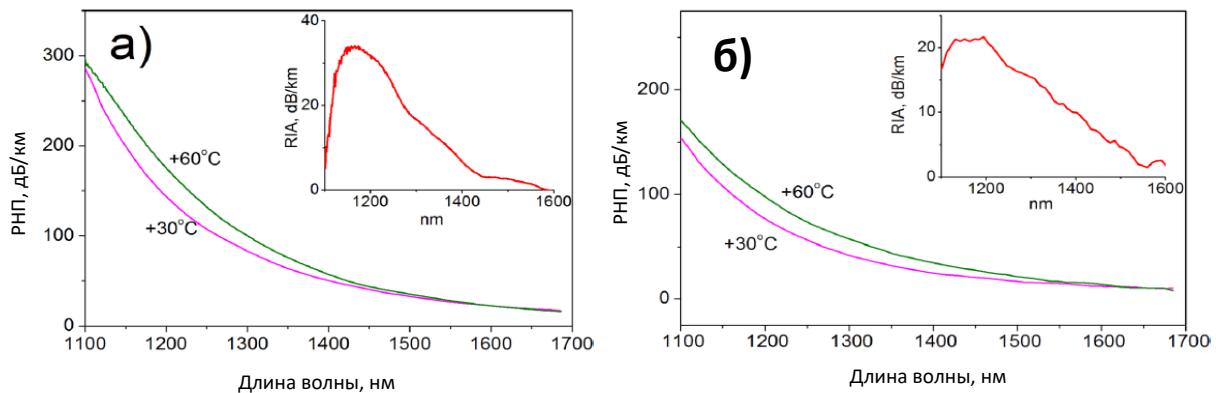


Рисунок 5.10 – Спектры РНП в ВС 1207 (а) и 1306 (б), измеренные в процессе γ -облучения при дозе 1 кГр (1,1 Гр/с) при температуре +30 °C (малиновая) и +60 °C (зеленая). На вставке – разница спектров при этих двух температурах [209]

как малодозного переходного РНП (раздел 5.1.3).

В вышеописанном эксперименте по температурной зависимости РНП [209] в термостате на пластиковой или жестяной катушке размещался исследуемый отрезок ВС длиной 50-100 м. Образование предшественников STH с полосой на ~1 эВ могло произойти по двум причинам: 1) давление на намотанный отрезок ВС термически расширившейся при +60 °C катушки, вносящее деформации в сетку стекла, или 2) увеличение амплитуды термических колебаний атомов сетки стекла, приводящих к сжатию сетки в соответствующей фазе колебаний. Повторение термических исследований с использованием свободной бухты ВС показало, что на создание предшественников STH «работают» оба вышеуказанных механизма. Это означает, что в многочисленных высокотемпературных применениях радиационно-стойких ВС, включая внутриреакторные на АЭС и в реакторе ИТЭР [122], [239], надо учитывать возможность повышения РНП при повышении температуры из-за поглощения STH с полосой на ~1 эВ, открытых в данной работе.

5.2. Классификация STH

Основоположник концепции STH в кварцевом стекле и ВС Гриском [24]-[27], [29], [31] путем сопоставления ЭПР и оптической спектроскопии идентифицировал два *типа* STH: в STH₁ дырка локализована на немостиковой *p*-орбитали атома кислорода, а в STH₂ – делокализована на двух немостиковых *p*-орбиталях, принадлежащих двум атомам кислорода одного тетраэдра SiO₄ [25] (рисунок 1.7). Наши исследования, описанные выше, позволяют ввести классификацию STH уже на три *вида*: 1) деформационные, 2) собственные и 3) промежуточные.

5.2.1. Деформационные STH

Дырка автолокализуется в сетке путем притяжения электронных облаков соседних атомов кремния [28] (рисунок 5.1). Электронные облака могут «тянуть» за собой и ядра; в итоге, связи Si–O⁺ оказываются укороченными. Отметим, что в теоретической работе [46] была продемонстрирована возможность захвата дырки и при увеличении длины связи Si–O⁺ после захвата. Тем не менее, если данный фрагмент сетки был изначально сжат (была укорочена связь Si–O), то автолокализация дырки облегчается из-за близости электронных облаков кремния к дырке. При этом длина связи Si–O⁺ останется меньше нормальной, даже несмотря на некоторое увеличение длины после образования дырки, предсываемое теорией [46]. Очевидно, что время жизни и термостабильность такой STH, названной нами «деформационная», будет больше по сравнению с STH, возникшей на изначально несжатом или незначительно сжатом фрагменте сетки. В этом случае после автолокализации дырки, согласно [46],

длина связи Si–O⁺ может стать в этом случае больше нормальной. Такие STH будут обладать малым временем жизни и классифицированы нами как «собственные» (см. следующий подраздел).

Деформационные STH наблюдаются только в ВС – их проявление в образцах кварцевого стекла, специально не прошедших стадию высокотемпературного нагрева и быстрого остывания (закалки), маловероятно. Например, к появлению деформационных STH приводит вытяжка ВС из преформы. Другими словами, от кварцевого стекла требуется достаточно высокая фиктивная температура, чтобы появление деформационных STH было возможно.

До наших работ считалось, что полосы STH в ВС в коротковолновой области могут проявляться только на $\lambda=660$ и 760 нм ($1,88$ и $1,63$ эВ) [22], [23], [26], [29]. Теперь STH с этими полосами, по предложенной нами терминологии, повсеместно в литературе называются «деформационными» («strain-assisted») [11], [43], [241], что отличает их от двух других видов STH, идентифицированных в нашей работе.

В процессе облучения концентрация деформационных STH меняется немонотонно с дозой: сначала она увеличивается, достигает максимума, а потом начинает снижаться (см. разделы 4.1.1.3 и 4.1.1.4, рисунки 1.10, 4.5, 4.8) [22], [23], [26], [79], [144], [205], [208], [232], [240]. Необходимо отметить, что работа [232] выполнена под моим научным руководством А.В. Филипповым.

Немонотонность зависимости РНП от дозы связана с радиационно индуцированной перестройкой сетки стекла, при которой сжатые (напряженные) связи после разрыва с большой вероятностью не восстанавливаются, но перезамыкаются как ненапряженные или малонапряженные, либо вообще остаются разорванными. В последнем случае на месте напряженной связи возникает трехкоординированный атом кремния (Е'-центр) и немостиковый атом кислорода (NBOHC) (см. Главу 1). Таким образом, концентрация сильно сжатых связей Si–O в результате перестройки сетки уменьшается, т.е. уменьшается концентрация потенциальных «посадочных мест» для деформационных STH. Это объясняет монотонное снижение РНП с дозой после достижения максимума РНП.

Доза достижения максимума концентрации деформационных STH снижается с повышением мощности дозы [232], [240]. Так, при γ -облучении с мощностью дозы $\sim 0,06\text{--}1$ Гр/с максимум достигается при $\sim 3\text{--}7$ кГр [26], [205], [240], а при импульсном облучении тормозным излучением ускорителя электронов с мощностью дозы 10^{10} Гр/с – при дозе более чем на порядок меньшей (~ 200 Гр) [232] (рисунок 5.11).

Такая зависимость от мощности дозы объясняется тем, что с ее ростом растет и вероятность одновременного радиационно индуцированного разрыва двух и нескольких близлежащих связей

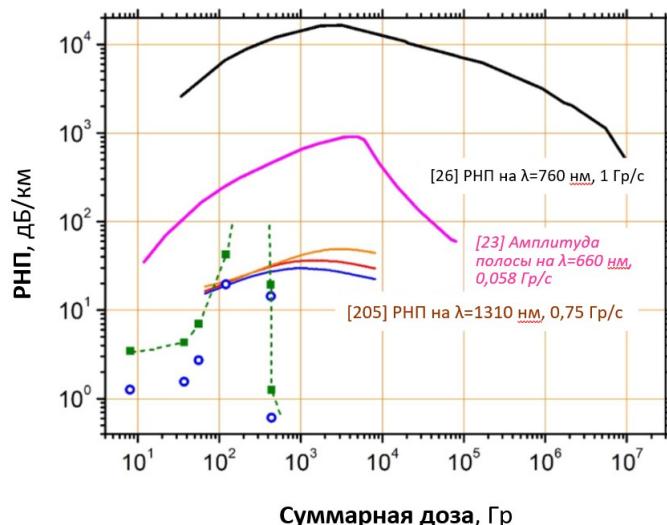


Рисунок 5.11 – Зависимость РНП, обусловленного деформационными STH, в нелегированных ВС от дозы. Данные взяты из [26] (1 Гр/с, чёрная кривая), [240] (0,058 Гр/с, (малиновая кривая), [205] (0,75 Гр/с, оранжевая, красная и синяя кривые) и [232] ($\sim 10^{10}$ Гр/с, зелёные кривые с символами и синие символы). Последние данные получены под импульсным облучением тормозного излучения ускорителя электронов, остальные данные – под γ -облучением [232].

в сетке, что благоприятствует ее перестройке.

5.2.2. Собственные STH

Собственные STH названы нами так, поскольку их возникновение под действием ионизирующего излучения в сетке кварцевого стекла не требует ее деформированности (и это название «inherent» было подхвачено и закрепилось в англоязычной литературе [11], [43], [241]).

Центры полос собственных STH₁ и STH₂ приходятся на 2,60 и 2,16 эВ соответственно. В нелегированных ВС собственные STH наблюдаются одновременно с деформационными; при этом, их концентрация и время жизни растут с ростом степени деформированности сетки, т.е. по мере уменьшения длины связи Si–O, аналогично деформационным STH. Отличие их в том, что собственные STH возникают на несжатых или незначительно сжатых фрагментах сетки стекла, а деформационные – на сильно сжатых. Отметим, что связь Si–O может стать длиннее нормальной после автолокализации дырки в случае собственной STH, согласно теоретическим расчетам [46].

При максимальной длине связи $l=1,605$ Å возможно существование только собственной STH. Если мы мысленно начинаем уменьшать l , то первое, что происходит – это увеличение времени жизни собственной STH (из-за приближающегося к дырке электронного облака атома кремния ее автолокализация становится сильнее). Затем, при достижении критического значения

сжатия связи Si–O происходит превращение собственной STH в деформационную с дискретным изменением положения полос РНП (рисунок 5.12): полоса на 2,60 эВ превращается в полосу 1,88 эВ, а полоса на 2,16 эВ – в полосу на 1,63 эВ. Удивительно, что никакого «плавного» превращения полос нет. Это означает, что при критическом сжатии (оранжевая пунктирная линия на рисунке 5.12) происходит дискретное изменение длин и/или углов связей Si–O в окружении дырки.



Рисунок 5.12 – Собственная и деформационная STH и критическое уменьшение связи, необходимое для их взаимопревращения [210].

Хотя концентрация, термостабильность и время жизни собственных STH возрастают при усиления сжатия сетки, подобно деформационным STH, они не проявляют аномального роста вблизи 0 °С, когда кварцевое стекло испытывает максимальное сжатие [209]. Интенсивность собственных STH растет монотонно при снижении температуры облучения (рисунок 5.5), становясь исключительно высокой при температуре жидкого азота (рисунок 5.3). Кроме увеличения времени жизни рост концентрации собственных STH при уменьшении температуры обусловлен и их превращением из деформационных STH, которое, в свою очередь, вызвано уменьшением степени сжатия сетки [209], [238]. При этом, интенсивность деформационных STH при температуре жидкого азота становится многократно меньше интенсивности собственных STH [209].

Собственные STH с полосами на 2,60 и 2,16 эВ обладают очень малым временем жизни при комнатной температуре и, казалось бы, практически не должны наблюдаться в ВС при T=300 К. Однако их присутствие при комнатной температуре как в процессе непрерывного облучения [242], так и после импульсного [241], удалось установить путем разложения спектров РНП на гауссовые составляющие. Их вклад в РНП на $\lambda \sim 1.31\text{--}1.55$ мкм сопоставим с вкладом деформационных и промежуточных STH.

Исследование дозной зависимости интенсивности собственных STH при фиксированной температуре облучения выходило за рамки данной работы. Имеются следующие соображения по

данному вопросу. Т.к. интенсивность собственных STH зависит от степени сжатия сетки вплоть до достижения критической величины сжатия, дозная зависимость интенсивности РНП от собственных STH может быть немонотонной, подобно деформационным STH. Но с другой стороны, поскольку экстремальное сжатие кварцевого стекла при 0 °C, как оказалось, не оказывает сколь-либо заметного влияния на собственные STH, то дозная зависимость может и не иметь экстремума.

5.2.3. Полоса РНП негауссовой формы с максимумом в области ~1,7-2,2 мкм

5.2.3.1. Низкотемпературное длинноволновое РНП – LTIRA

Полоса РНП негауссовой формы с максимумом на 1,7-2,0 мкм была первым обнаруженным проявлением STH в ВС на основе кварцевого стекла [243] и получила обозначение LTIRA (low-temperature infrared absorption) [28] (см. раздел 1.2.2). Также было установлено, что температурная зависимость LTIRA идентична температурной зависимости полосы на $\lambda \sim 550$ нм [244], [28], которая, как было нами доказано, является суперпозицией двух полос собственных STH с центрами на 2,60 и 2,16 эВ (477 и 574 нм соответственно). Этот факт обосновывает принадлежность LTIRA к виду собственных STH. Таким образом, в отличие от деформационных STH, собственные STH ответственны не за две, а три полосы РНП.

LTIRA имеет несимметричную форму и хорошо аппроксимируется, согласно [28], формулой Кубо-Гринвуда для проводимости переменного тока в аморфной среде:

$$RHN(E) = B_0 \cdot E \cdot \exp\left(-\frac{E}{S}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{E}{Q}\right) - \exp\left(\frac{E_p}{Q}\right) \right] \quad (5.1)$$

где E – длина волны в единицах энергии, $Q=D+S/(D-S)$, B_0 , D , S – «подгоночные» параметры, определяемые из аппроксимации экспериментального РНП по формуле (5.1), $E_p=0,65$ эВ – энергия автолокализации дырки. А при температуре жидкого азота коротковолновый край LTIRA, который и представляет интерес для определения влияния этой полосы на $\lambda=1,33$ и 1,55 мкм, хорошо аппроксимируется простой экспонентой [28], [241]:

$$RHN(E)=C \cdot \exp(-E/R) \quad (5.2)$$

где R определяется из хода РНП и характеризует скорость спада при увеличении энергии (уменьшении длины волны).

Непосредственно в процессе облучения LTIRA имеет резко спадающий длинноволновый край и более плавный коротковолновый при центре полосы на $\sim 1,7\text{--}2,0$ эВ. В процессе термического распада или фотообесцвечивания по завершению облучения амплитуда LTIRA падает, а ее центр смещается в коротковолновую область вплоть до ~ 1 мкм [28] (см. рисунок 1.8).

В работе [245], выполненной при решающем вкладе аспирантки Е.А. Поспеловой, качественно установлена дозная зависимость амплитуды LTIRA при γ -облучении. При температуре жидкого азота -196°C и при -60°C в начале облучения происходит резкий рост с последующим плавным снижением при продолжении облучения. При $+25^{\circ}\text{C}$ амплитуда LTIRA на порядки величины меньше (см. рисунок 1.13), и она монотонно растет с дозой по классическому сублинейному закону (4.1). После завершения облучения происходит достаточно быстрый распад этих STH; при этом скорость распада примерно одинакова при $+25^{\circ}\text{C}$ и при азотной температуре, и она заметно больше, чем при -60°C [245].

Еще раз отметим, что данные из работы [245] никоим образом не использованы в выводах данной диссертации, а сама работа не приведена в списке публикаций автора. Данные работы [245] приведены здесь для создания более полной картины LTIRA для читателя и являются интеллектуальной собственностью Е.А. Поспеловой.

Таким образом, при пониженных температурах облучения LTIRA ведет себя качественно также, как и деформационные STH. Однако, известное переходное РНП в случае LTIRA более слажено, что говорит о том, что кроме деформированных фрагментов сетки, LTIRA возникает и на недеформированных, не подвергающихся радиационно индуцированной перестройке. LTIRA, точнее его малая часть, стабильная при $+25^{\circ}\text{C}$, ведет себя подобно «классическим» РЦО, демонстрируя монотонный сублинейный рост с дозой. Термостабильному длинноволновому РНП, аналогичному по спектральным проявлениям LTIRA, посвящен следующий подраздел.

5.2.3.2. Длинноволновое РНП при комнатной температуре

Длинноволновое РНП в нелегированных ВС, стабильное при комнатной температуре, имеет ту же форму, что и LTIRA, которое стабильно лишь при пониженной температуре (ср. рисунки 1.12 и 1.14, с одной стороны, и рисунок 1.8, с другой). Такое же стабильное при комнатной температуре длинноволновое РНП демонстрирует и стандартный германосиликатный ВС для оптической связи SMF-28 на рисунке 4.7. Максимум РНП пришелся в этом случае на $\lambda=1,65$ мкм. Очевидно, что такое РНП не может быть вызвано какой-либо радиационно индуцированной перестройкой колебательного спектра сетки стекла.

Такое же длинноволновое РНП при комнатной температуре продемонстрировали в [197] два нелегированных ВС, вытянутые из преформ, полученных по методам SPCVD и POD (в последнем случае стекло сердцевины – КС-4В, см. главу 2), и ВС с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного азотом, (рисунки 5.13-5.15). Следовательно, квазистабильное при комнатной температуре длинноволновое РНП проявляется не только в нелегированных ВС, но и в германосиликатных и легированных азотом.

ВС, изготовленный по SPCVD (“ SiO_2 ”), содержал большую концентрацию гидроксила ($>1,5 \text{ ppm}$) [197], из-за чего проявил большое длинноволновое РНП, вызванное междуузельными молекулами воды и достигающее максимума на $\lambda > 2,6 \text{ мкм}$ (см. раздел 3.5). Несмотря на это, в спектре релаксации РНП (рисунок 5.14) отчетливо проявилась типичная для LTIRA несимметричная полоса с крутым длинноволновым и плавным коротковолновым краем (рисунок 5.14). Такое же по форме длинноволновое РНП можно увидеть после облучения двух других сравнительно безгидроксильных ВС (см. кривые для ВС “N: SiO_2 ” на рисунках 5.13 и 5.15 и для ВС «КС-4В» на рисунке 5.13). Отметим, что шумы кривых на рисунках 5.13-5.15 в области $\lambda > 2,1 \text{ мкм}$ вызваны не падением чувствительности приемника – использовался охлаждаемый длинноволновый фотоприемник InSb [197].

Изменение формы квазистабильного длинноволнового РНП в процессе его термического распада после окончания облучения тоже полностью аналогично LTIRA: одновременно со спадом амплитуды максимум этого РНП смещается в коротковолновую область (ср. рисунки 1.12 и 1.8 б) [35], [28]. На рисунке 1.12 смещение максимума имело место для всех нелегированных и легированных азотом ВС, но особенно заметно оно было для ВС « SiO_2 normal #5» и «N #1». В обоих случаях за три месяца релаксации при комнатной температуре максимум сместился с $\lambda \sim 1.9 \text{ мкм}$ на $\lambda \sim 1.6 \text{ мкм}$.

В отличие от низкотемпературного, длинноволновое РНП, квазистабильное при комнатной температуре, растет с дозой монотонно по сублинейному закону (4.1), становясь превалирующим, если не единственным механизмом РНП на $\lambda = 1,31$ и $1,55 \text{ мкм}$ при мегагрейных и гигагрейных дозах (см. рисунки 1.11, 4.7, 4.11, 4.12) [34], [122], [239], [205], [220], [246]-[248].

Гриском показал, что температурная зависимость вклада LTIRA в РНП на $\lambda = 975 \text{ нм}$ в ВС из стекла КС-4В в алюминиевом защитном покрытии описывается экспонентой (рисунок 1.13 а):

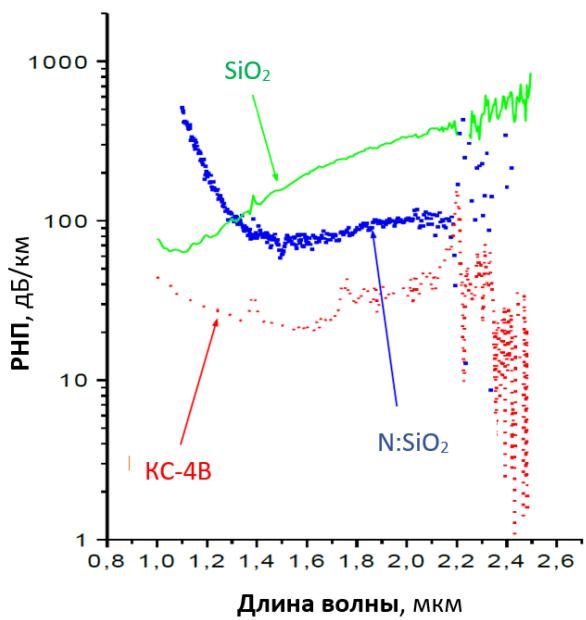


Рисунок 5.13 – Спектры РНП, измеренные через 1-2 часа после завершения γ -облучения до дозы 0,94 МГр (4,0 Гр/с) в трех ВС: нелегированном, полученном с использованием процесса SPCVD (« SiO_2 », зеленый), ВС с сердцевиной из стекла КС-4В, полученным с использованием процесса POD («КС-4В», красный), и в ВС с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного азотом (« $N:SiO_2$ », синий) [197].

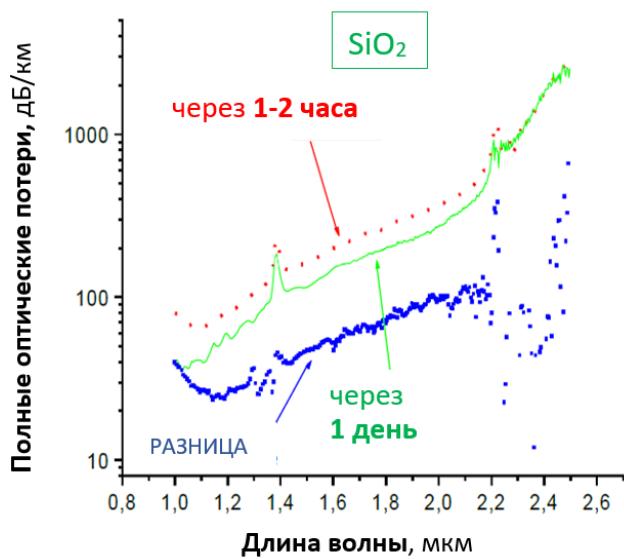


Рисунок 5.14 – Спектры полных оптических потерь, измеренные в ВС с нелегированной сердцевиной (« SiO_2 » на рисунке 5.13) через 1-2 часа (красный) и через день (зеленый) после завершения γ -облучения до дозы 0,94 МГр (4,0 Гр/с) и их разница (синий) [197].

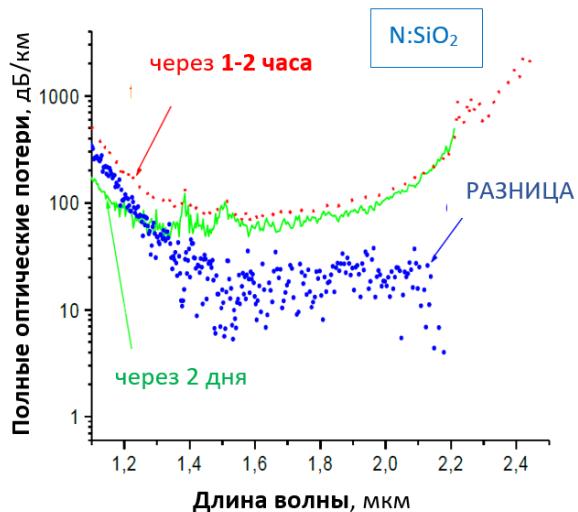


Рисунок 5.15 – Спектры полных оптических потерь, измеренные в ВС с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного азотом, («N:SiO₂» с рисунка 5.13) через 1-2 часа (красный) и через 2 дня (зеленый) после завершения γ-облучения до дозы 0,94 МГр (4,0 Гр/с) и их разница (синий) [197].

$$\text{РНП} \sim \exp\left(-\frac{T}{149}\right) \quad (5.3).$$

При комнатной температуре после облучения до 86 кГр РНП было ~600 дБ/км, а при температуре жидкого азота уже ~2500 дБ/км [26].

Напомним, что температурные зависимости LTIRA и суммарной полосы РНП на $\lambda=550$ нм при изохронном отжиге идентичны, согласно Чернову с соавторами [28]. Поэтому, если верно наше утверждение, что длинноволновое РНП, квазистабильное при комнатной температуре, есть лишь небольшая составная часть LTIRA, проявляющая высокую термостабильность, то должна существовать и квазистабильная часть собственных STH₁ и STH₂ с центрами на 2,60 и 2,16 эВ (477 и 574 нм соответственно). Действительно, на рисунке 3.10 показан спектр РНП ВС из стекла КС-4В, облученного до дозы 1,7 МГр при комнатной температуре. На этом спектре РНП отчетливо видна полоса на ~500 нм, которая есть не что иное как суперпозиция полос собственных STH₁ и STH₂.

5.2.4. STH промежуточного вида с полосами РНП вблизи 1 эВ

Новые STH, впоследствии отнесенные нами к самостоятельному виду («промежуточному»), впервые были обнаружены в 2017 г. в нашей работе [209] в малодозном переходном

РНП нелегированных ВС в самом начале γ -облучения и в РНП в этих ВС при γ -облучении при повышенной температуре +60 °C. Следующее наблюдение было сделано в работах [249] и [250], выполненных при научном руководстве И.С. Азановой. В этих работах путем разложения спектра РНП в нелегированных ВС на гауссовые составляющие удалось впервые с достаточной точностью определить параметры двух полос, составляющих суммарную полосу с центром вблизи 1 эВ (рисунок 5.16).

Центры этих полос оказались на $1,12 \pm 0,02$ и $0,95 \pm 0,01$ эВ; их полные ширины по полувысоте FWHM – $0,60 \pm 0,02$ и $0,34 \pm 0,01$ эВ соответственно. Год спустя, очевидно, те же полосы были обнаружены французскими авторами [251]. Определенные ими параметры полос (центры на 1,20 и 0,93 эВ, FWHM=0,56 и 0,42 эВ соответственно) практически совпали со значениями, полученными в [249]. Интересно отметить, что в работе [251] (рисунок 5.17) эти полосы оказались гораздо лучше различимыми на фоне других полос РНП (полосы деформационных STH в этих ВС практически не проявились) в отличие от сложного спектра РНП, созданного перекрывающимися полосами деформационных STH и самих полос вблизи 1 эВ в спектрах РНП в нашей работе [249] (рисунок 5.16). По этой причине параметры полос могли быть определены в [251] более точно, чем в [249].

Принадлежность полос вблизи 1 эВ к STH доказывается сильной зависимостью их концентрации от мощности дозы [251] и высокой, по сравнению с «классическими» РЦО, типа НВОНС, двух- и трехкоординированного атома кремния, скоростью их термического распада после остановки облучения [249], [251]. Отличие от собственных STH доказывается тем фактом, что после импульсного воздействия тормозного излучения электронов, полосы вблизи 1 эВ проявляют на ~5 порядков большее время жизни, чем собственные STH (1,7 по сравнению с $8,5 \cdot 10^{-6}$ с, как было показано в работе [252], выполненной при решающем вкладе соискателя А.В. Филиппова и при моем научном руководстве).

Из нескольких наблюдений двух новых полос STH вблизи 1 эВ следует, что соотношение амплитуд двух парных полос, как и амплитуда их совокупной полосы, могут серьезно меняться в процессе облучения нелегированного ВС [250] и быть различными в разных нелегированных ВС (ср. [209], [249], [250] и [251]). В некоторых нелегированных ВС полосы STH вблизи 1 эВ не проявляются при комнатной температуре как монотонно увеличивающиеся с дозой, но только как малодозное переходное РНП [209]. При этом, при облучении тех же ВС при +60 °C эти полосы STH вблизи 1 эВ, монотонно растущие с дозой, проявляются [209].

Важнейшей работой, позволившей во многом понять природу полос STH вблизи 1 эВ явилась работа [232], выполненная А.В. Филипповым под моим научным руководством.

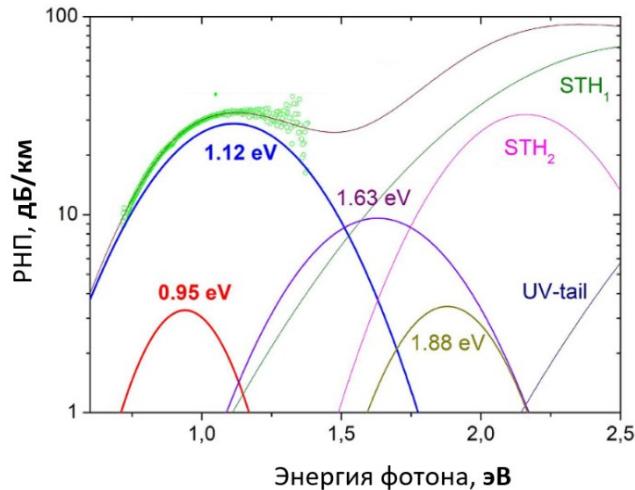


Рисунок 5.16 – Спектр РНП в нелегированном ВС (зеленые символы) при γ -облучении (1 ГР/с, 30 ГР) и его разложение на гауссовые составляющие [249]. Кроме ранее известных полос деформационных STH (“1.63 eV” и “1.88 eV”), собственных STH_1 и STH_2 и УФ-хвоста “UV-tail” от автолокализованного электрона [235], [236], явно видны полосы РНП с центрами на 1,12 эВ ($FWHM=0,60$ эВ) и 0,95 эВ ($FWHM=0,34$ эВ). Бордовая сплошная кривая – сумма гауссовых составляющих. Рисунок взят из [249].

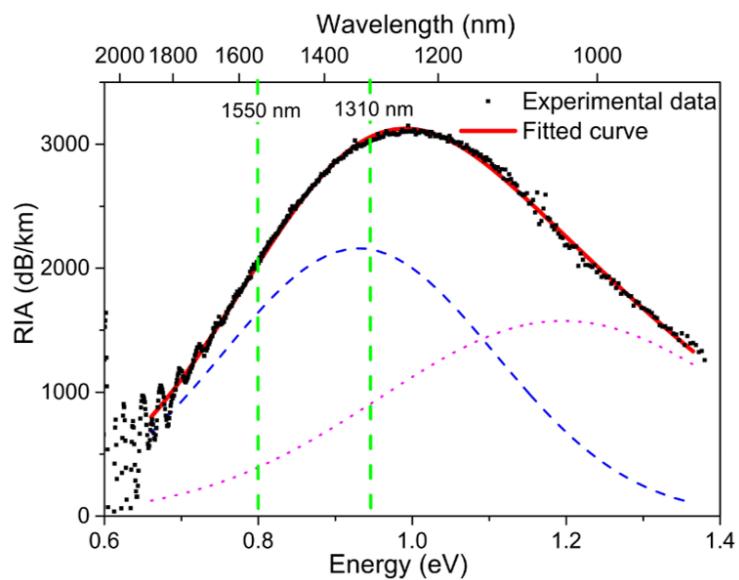


Рисунок 5.17 – Спектр РНП в нелегированном ВС (черные точки) при рентгеновском облучении (доза 2 кГр, 0,175 ГР/с) и его разложение на две полосы с центрами на 1,20 эВ ($FWHM=0,56$ эВ) и 0,93 эВ ($FWHM=0,42$ эВ), данные пунктирной и точечной линиями. Красная сплошная линия – сумма двух полос. По оси X – энергия фотона в эВ; по оси Y – РНП в дБ/км.

Рисунок взят из [251].

В [232] было установлено, что полосы вблизи 1 эВ возникают при распаде деформационных STH с максимумами полос поглощения на 1,63 и 1,88 эВ в ходе радиационно-индуцированной перестройки сетки стекла. Т.е. полосы вблизи 1 эВ принадлежат STH, возникающим на сжатых связях Si–O–Si, но степень сжатия связей меньше, чем у деформационные STH с полосами на 1,63 и 1,88 эВ и больше, чем у собственных STH с полосами на 2,16 и 2,60 эВ. Этим объясняется наше название этого вида STH – «промежуточный». Таким образом, наше представление о превращении собственных STH в деформационные при достижении некоторого критического значения степени деформированности фрагмента сетки (критической длины связи Si-O), данное на рисунке 5.12, требует уточнения. Собственные STH при уменьшении длины связи до критической (в частности, при повышении температуры от -196°C до 0°C [209]) превращаются либо в STH деформационного вида (рисунок 5.5), либо промежуточного вида (напр., при нагреве облучаемого ВС от $+30^{\circ}\text{C}$ до $+60^{\circ}\text{C}$ [209]), что определяется особенностями сетки стекла (т.е. особенностями технологии изготовления ВС). В свою очередь, деформационные STH при увеличении длины связи до критической (в частности, при радиационно-индуцированной перестройке сетки [232], либо при резком снижении температуры до -196°C [26]) превращаются в собственные STH, или в STH промежуточного вида.

5.3. STH – единственный источник РНП в нелегированных ВС на длинах волн оптической связи $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм

Нами было установлено, что РНП в нелегированных ВС с малым содержанием хлора (<100 ppm, а вхождение хлора в стекло может быть подавлено, например, избытком кислорода, Глава 4) на длинах волн оптической связи $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм полностью определяется STH. При малых дозах (<100 Гр), при которых классические РЦО типа немостикового атома кислорода NBOHC еще не набрали достаточной амплитуды (см. [31], [144]), STH полностью определяет РНП во всем видимом и ближнем ИК-диапазонах, начиная, примерно, с зеленой спектральной области.

На рисунке 5.18 показаны все известные полосы STH (в т.ч. установленные в данной работе). Видно, что они, действительно, покрывают весь видимый и ближний ИК-диапазон. На рисунке 5.19 наглядно изображены механизмы взаимопревращений различных видов STH.

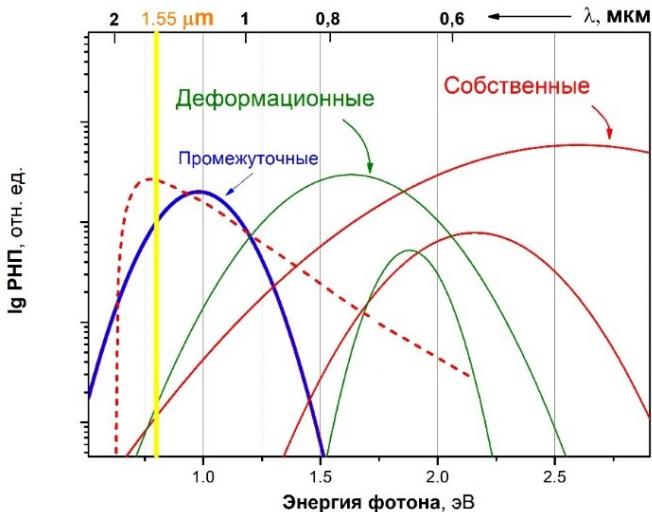


Рисунок 5.18 – Полосы поглощения STH в нелегированных ВС. Сплошными красными и зелеными линиями показаны STH₁ и STH₂ собственного и деформационного видов соответственно. Красный пунктир изображает LTIRA. Для STH промежуточного вида (синяя кривая) указана их совокупная полоса с центром на 1эВ [252].

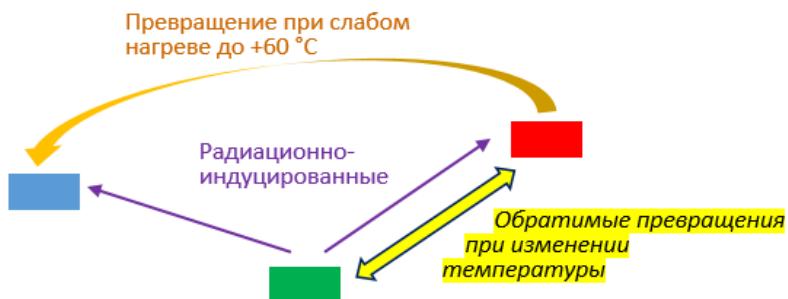


Рисунок 5.19 – Взаимопревращения трех видов STH (красный прямоугольник – собственные, зеленый – деформационные, синий – промежуточные). Обратимые превращения при изменении температуры (стрелка, выделенная желтым) [209]; превращение собственных в промежуточные STH при нагреве от комнатной температуры до +60 °C [209]; радиационно-индукционный распад деформационных STH с образованием собственных и промежуточных [232].

В рамках своей будущей диссертации Е.А. Поспелова изучила закономерности взаимопревращений STH и их зависимость от состояния поляризации зондирующего света. График из ее работы [245] (рисунок 5.20) мы приводим просто в качестве иллюстрации того факта, что все РНП в нелегированных ВС определяется исключительно STH трех различных видов.

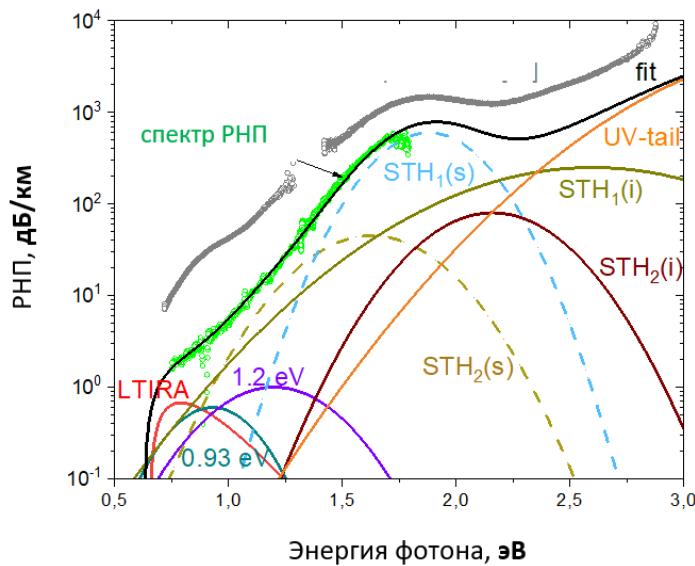


Рисунок 5.20 – Спектр РНП в нелегированном ВС (зеленый) при его γ -облучении дозой 120 Гр (0,8 Гр/с) при комнатной температуре и его разложение на составляющие полосы: УФ-хвост (“UV-tail”, оранжевый), аппроксимированный гауссовой полосой автолокализованного электрона [235], [236] (центр на 3,7 эВ, FWHM=1,2 эВ [236], [245]), собственные STH (“STH_{1,2}(i)”) сплошные бордовые и болотные линии), деформационные STH (“STH_{1,2}(s)” пунктир), STH промежуточного вида с полосами на 0,93 и 1,2 эВ и LTIRA (ее стабильная при комнатной температуре часть). Серая кривая – спектр РНП в другом нелегированном ВС при дозе 130 Гр, взятый из [249]. Рисунок 5.20 заимствован из [245]. В данной диссертационной работе он приводится исключительно в качестве иллюстрации.

Видно, что РНП во всем спектральном диапазоне вплоть до $\sim 2,2$ эВ определяется STH. На важнейшей для подавляющего большинства современных применений длине волны $\lambda=1,55$ мкм (0,8 эВ) РНП определяется пятью полосами, дающими соизмеримый вклад. Эти полосы принадлежат собственным STH первого типа ($STH_1(i)$), деформационным STH второго типа (« $STH_2(s)$ »), обеим полосам STH промежуточного вида и стабильной части длинноволнового поглощения LTIRA (т.е., собственными STH). Интересно отметить, что спектр РНП из работы [249], выполненной под научным руководством И.С. Азановой, лежит выше проанализированного спектра (РНП вблизи $\lambda=1,55$ мкм (0,8 эВ) почти на порядок больше).

Видно, что это обусловлено большим относительным вкладом STH промежуточного вида с полосами на 1,2 и 0,93 эВ. В [249] сделан вывод, что STH промежуточного вида вносят определяющий вклад в РНП на $\lambda=1,55$ мкм, больший, чем деформационные STH.

Таким образом, РНП и на $\lambda=1,55$ и 1,31 мкм и, с оговорками, во всем ближнем ИК и видимом диапазонах определяется исключительно STH. При этом, при дозах менее 1 МГр РНП в наших нелегированных ВС в значительной степени РНП определяется деформационными STH. Что касается определяющей роли STH промежуточного вида (а не деформационного), установленной в [249] и [251], то в зависимости от степени деформированности сетки стекла превалируют либо STH промежуточного вида, либо деформационного, что определяется особенностями получения преформ и вытяжки ВС. Детальное прояснения этого вопроса выходило за рамки данной диссертационной работы. Отметим только, что в работах [249] и [251] исследовались ВС, полученные на промышленных предприятиях (ПНППК и Корнинг) при изготовлении преформ по совершенно различным технологиям (MCVD и OVD соответственно). Общее свойство этих ВС состоит в том, что вытяжка при промышленном производстве традиционно проводится с большей скоростью (на 1-2 порядка), чем в лабораторных условиях НЦВО РАН (см. Главу 4). Поэтому именно в скорости вытяжки следует, по-видимому, искать различие в проявлении деформационных и промежуточных ВС. Это утверждение делается в данной диссертации только как предположение.

В работе [232] мы провели прямую экспериментальную проверку того, определяют ли деформационные STH РНП на $\lambda=1,55$ и 1,31 мкм при дозе 1 кГр (1,0-1,1 Гр/с). Для этого мы воспользовались данными по спектрам РНП в ВС 1224, 1207 и 1306 из Таблицы 5.1 (рисунки 5.4 и 5.5). Исходим из того факта, что РНП на $\lambda=760$ нм (центр полосы STH_2) в этих ВС целиком определяется спадающим фронтом составной полосы деформационных STH_1 и STH_2 (центр этой составной полосы на $\lambda\sim670$ нм), что подтверждается спектрами РНП на рисунке 5.5. Наша задача состоит в том, чтобы проверить предположение, определяется ли хвостом этой полосы также и РНП на $\lambda=1,55$ и 1,31 мкм.

Мы промоделировали составную полосу деформационных STH, взяв данные о соотношении амплитуд этих полос при непрерывном γ -облучении из классической работы [23]. Модельные гауссовые полосы (рисунок 5.21) показывают, что точное соотношение амплитуд полос несущественно, т.к. РНП на $\lambda=1,55$ и 1,31 мкм зависит только от более широкой полосы STH_2 , даже хотя ее амплитуда в ~2 раза меньше, чем у полосы STH_1 (рисунок 5.21). Если бы амплитуда полосы STH_2 была даже раз в сто меньше, чем амплитуда полосы STH_1 , то именно она по-

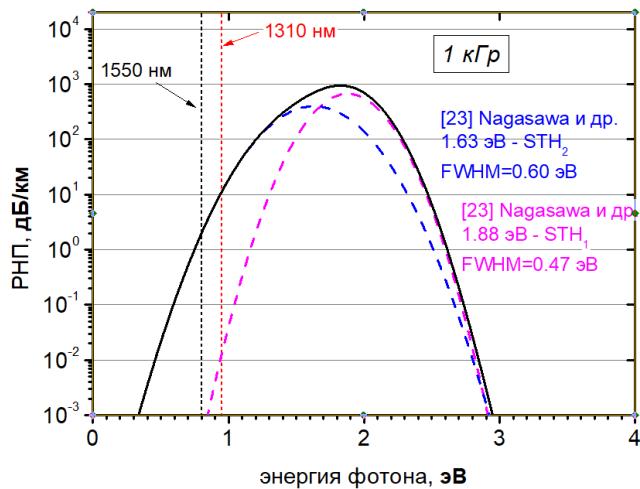


Рисунок 5.21 – Гауссовые полосы РНП деформационных STH с центрами на 1,63 и 1,88 эВ (пунктир) по данным [23] при дозе γ -облучения 1 кГр и их совокупная полоса (сплошная кривая) [232].

прежнему определяла бы РНП на $\lambda=1,55$ и 1,31 мкм (это отчетливо видно из «модельного» рисунка 5.21).

Из сравнения экспериментальных РНП на $\lambda=760$ нм, взятых с рисунка 5.5, на $\lambda=0,76$ мкм и на $\lambda=1,31$ мкм (рисунок 5.4), и расчетных данных РНП на этих длинах (рисунок 5.21) следуют такие выводы (численные сравнения даны в таблице 5.2). Во-первых, расчет совпал с

Таблица 5.2 – Экспериментальные РНП на $\lambda=760$ и 1310 нм при 1 кГр (рисунки 5.5 и 5.4 [209]) расчетные РНП на $\lambda=1310$ нм, точность совпадения расчета и эксперимента и отношение экспериментальных РНП на $\lambda=1550$ и 1310 нм.

ВС	Температура облучения (°C)	Экспериментальное РНП (дБ/км)		Расчетное РНП на $\lambda=1310$ нм (дБ/км)	Ошибка расчета (%)	Отношение экспериментального РНП на $\lambda=1550$ и 1310 нм
		$\lambda=760$ нм	$\lambda=1310$ нм			
1224	+30	654	7,74	10,23	24,3	2,2
	0	945	14,2	14,78	3,9	2,3
1207	+30	3247	77	50,8	-51,6	3,0
	0	7003	86	109,52	21,5	2,8
1306	+30	3184	39	49,8	21,7	2,7
	0	4451	70,5	69,9	-0,9	2,8

экспериментом с точностью до разброса, который лежит вокруг нуля. Следовательно, полосы деформационных STH действительно полностью ответственны за РНП на $\lambda=1310$ нм. Во-вторых, из последнего столбца таблицы 5.2 следует, что РНП на $\lambda=1,55$ мкм во всех случаях больше, чем на $\lambda=1,31$ мкм, чего не должно было бы быть, если бы деформационные STH были основным источником РНП на $\lambda=1,55$ мкм. Следовательно, РНП на $\lambda=1,55$ мкм, в основном, определяется уже не деформационными STH, а длинноволновым хвостом, за который ответственно термостабильное LTIRA, тоже являющееся поглощением STH, но собственного вида.

При мегагрейных и гигагрейных дозах (актуальных для внутриреакторных применений волоконно-оптических датчиков и ВС [105] [138] [253] [254]) деформационные STH перестают существовать и, как следует из экспериментов [34] [122] [205] [239] [248], [255], [256], единственным источником РНП становится длинноволновый хвост – стабильная составляющая LTIRA (рисунки 1.8, 1.11, 1.12, 1.14, 4.7, 5.13-5.15, 5.22). Отметим, что работа [256] выполнена при определяющем вкладе аспирантки Е.А. Поспеловой.

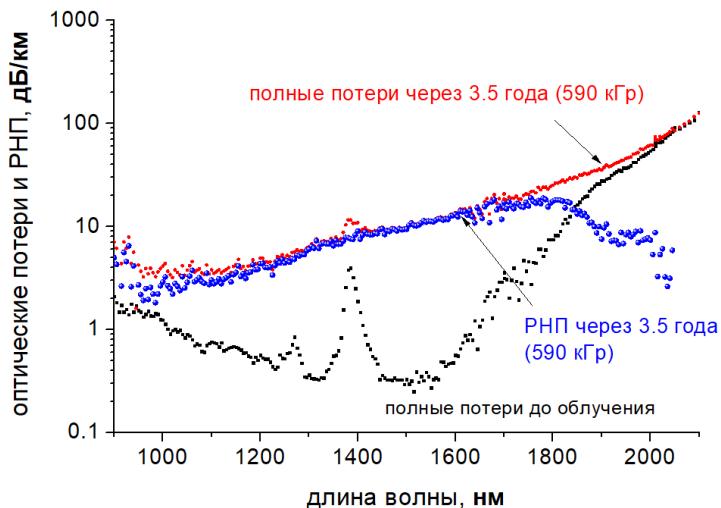


Рисунок 5.22 – Полные начальные оптические потери в нелегированном ВС (черные точки) и 3,5 года после γ -облучения до 590 кГр (красные точки), а также их разница (РНП, синие точки) [256].

В таблице 5.3 собраны данные, уточненные в данной работе, по всем полосам РНП, обусловленным STH трех видов (ср. таблицу 1.1). Деформационные и собственные STH имеют по две полосы, принадлежащие двум различным типам STH с локализацией либо на одном атоме кислорода (STH_1), либо сразу на двух атомах (STH_2) [24, 25, 27, 29, 257]. Собственные STH, в отличие от деформационных, имеют третью полосу, ответственную за длинноволновое РНП даже при комнатной температуре и известную как LTIRA. STH промежуточного вида

Таблица 5.3 – Полосы РНП, обусловленные STH.

Вид	Тип	Центр, эВ	FWHM, эВ	Ссылки, комментарии
Собственные	1	2,60	1,2	[11], [32], [209], [245] (все данные при <u>импульсном</u> рентгеновском облучении)
	2	2,16	0,3-0,6 0,6 0,8	[11], [209], [245] [32] (все данные при <u>импульсном</u> рентгеновском облучении)
	LTIRA	~0,55- 0,8	-	негауссовой формы, хорошо аппроксимируется формулой Кубо-Гринвуда (5.1) [28] (при <u>непрерывном</u> γ -облучении)
Промежуточ- ные	1 ???	1,20	0,56	[251]
		1,20	0,60	[258]
		1,12	0,60	[249] (при <u>непрерывном</u> γ -облучении)
	2 ???	0,93	0,42	[251]
		0,93	0,34	[258]
		0,95	0,34	[249] (при <u>непрерывном</u> γ -облучении)
Деформацион- ные	1	1,88	0,47	[23] (при <u>непрерывном</u> γ - облучении)
			0,66	[237] (при <u>импульсном</u> рентгеновском облучении)
	2	1,63	0,60	[23] (при <u>непрерывном</u> γ - облучении)
			0,51	[237] (при <u>импульсном</u> рентгеновском облучении)

тоже имеют две полосы РНП, которые, вероятно тоже принадлежат двум разным типам. Но обоснование этого предположение требует компьютерного квантово-механического моделирование, которое сильно отстает от эксперимента. В частности, компьютерное моделирование [45, 259] не дает правильного спектрального положения полос поглощения и не может спрогнозировать наличие более одного вида STH [45, 259].

STH различных видов возникают при связи Si–O разной длины: деформационные – при сильно сжатой связи Si–O, промежуточные – при умеренно сжатой, а собственные – при наибольшей длине связи Si–O. Разница в энергии захвата дырки (т.е. энергии автолокализации) видна из сравнения времени жизни STH разных видов: время жизни деформационных STH в ~1,8 раза больше, чем у промежуточных, которое, в свою очередь, в $\sim 10^5$ раз больше, чем у собственных STH.

Интересно отметить, что Ланкри с соавторами в [260] заметили при наблюдении сигнала ЭПР от облученного образца кварцевого стекла при температурах вплоть до 1200 °C, что захват дырки на деформированном (сжатом) фрагменте сетки не требует дополнительной стабилизации за счет притяжения электронных облаков атомов кремния, и в этом смысле, по их мнению, деформационная STH не является «САМОзахваченной» (“self-trapped”), а просто «захваченной» (“trapped”) дыркой.

Интересно и следующее предположение. Известно, что в α -кварце наблюдаются связи Si–O с двумя длинами – 1,614 и 1,605 Å [46]. Можно предположить, что собственные STH локализуются на атомах кислорода при большей длине связи Si–O, а деформационные STH – при меньшей, что и определяет разницу их времени жизни и разницу в положении полос поглощения.

Вышеуказанные длины связи устанавливаются в результате термических колебаний расплава стекла при вытяжке. При этом концентрация связей уменьшенной длины (1,605 Å) растет с ростом температуры вытяжки T_d (этот факт подтверждается зависимостью формы временного хода РНП после импульсного воздействия ИИ от T_d , см. раздел 6.3 ниже).

Скорость вытяжки, в свою очередь, определяет фиктивную температуру T_f стекла ВС и амплитуду полос поглощения STH двух видов.

Промежуточные STH в рамках данной модели есть не что иное как STH, локализованные на немостиковом атоме кислорода Si–O⁺• при меньшей длине связи (1,605 Å). Однако, возможно, что промежуточные STH, как и два другие вида, локализованы на мостиковом атоме кислорода, но при некоторой промежуточной длине связи между 1,614 и 1,605 Å. Также возможно, что две связи Si–O у промежуточной STH просто различной длины: одна 1,614 Å, другая 1605 Å.

Данная модель объясняет и упорядочивает вышеописанные оптические проявления трех видов STH. Однако описание микроструктуры STH выходило за рамки данной диссертационной

работы. На защиту выносится только сам факт того, что в ВС наблюдаются три вида STH, а не один, как считалось ранее, и эти виды STH отличаются 1) спектральным положением полос поглощения и 2) временем жизни.

5.4. Проявления STH в ВС с легированной сердцевиной и сердцевиной, содержащей примеси гидроксила и хлора

Стандартные современные ВС для оптической связи (например, SMF-28 [261] фирмы «Корнинг», США) имеют германосиликатную сердцевину и оболочку из нелегированного кварцевого стекла, при этом концентрация оксида германия GeO_2 составляет $\sim 3,5$ мол.% ($\Delta n \sim 0,005$). STH деформационного и промежуточного вида в таких ВС, как и высоколегированных германием ВС [262] [263], не проявляются. Причина, очевидно, состоит в том, что атомы германия в сетке стекла делают ее менее сжатой, что связано с большим размером атома германия (сильно подавляется возможность образования малозвездных колец в сетке). В то же время, собственные STH в виде длинноволнового РНП (LTIRA), стабильного при комнатной температуре, проявляются [264-266] (см. также кривую РНП для ВС SMF-28 на рисунке 4.7). Короткоживущая LTIRA с максимумом РНП на $\lambda > 1,7$ мкм при $T = -60^\circ\text{C}$ была обнаружена в высоколегированном германием ВС (50 mol.% GeO_2) в [267]. Это РНП оказалось очень близко, по свойствам, к классическому низкотемпературному LTIRA в нелегированных ВС [28]. Таким образом, можно заключить, что в недеформированной (точнее, слабодеформированной) сетке стекла германосиликатных ВС могут наблюдаться только собственные STH. Они действительно наблюдаются, по меньшей мере, в виде длинноволнового РНП LTIRA. Возникновение под облучением собственных STH в сетке стекла любых ВС на основе кварцевого стекла вполне естественно.

В нелегированных ВС с высоким содержанием хлора (в ВС со стеклом F300 в сердцевине из таблицы 2.1, содержащем 1200 ppm хлора [31], [144], и ВС 1220 из таблицы 5.1, содержащем 230 ppm хлора [205], [209]) деформационные STH при непрерывном γ -облучении также не наблюдаются. При пониженной температуре (-60°C) в ВС 1220 наблюдалось малодозное переходное поглощение, обусловленное промежуточными STH (рисунки 5.6 и 5.7) [209]. При импульсном облучении с высокой мощностью дозы ($\sim 10^9$ Гр/с) в этом ВС наблюдались собственные и промежуточные STH [252] (см. Главу 6 ниже).

Другая одновалентная примесь – фтор – в кварцевом стекле сердцевины ВС не приводит к полному подавлению деформационных STH при непрерывном γ -облучении [31], [84], [144], а лишь к частичному подавлению по сравнению с оптимизированными нелегированными ВС с избытком кислорода. При этом содержание фтора в радиационно-стойких ВС фирмы

«Фуджикура» составляет 6000-10000 ppm (0,6-1 вес.%), что в разы больше, чем содержание хлора в стекле F300, в ВС из которого деформационные STH не наблюдаются. Кроме того, в ВС со фтором фирмы «Фуджикура», также как и в «хлорном» ВС 1220, проявляются промежуточные STH в виде малодозного переходного РНП, распадающегося к дозе ~20 Гр, (рисунок 1.26) [84]. Таким образом, добавка хлора приводит к более сильному снижению степени сжатия сетки кварцевого стекла, чем добавка фтора, который имеет меньший размер и, очевидно, поэтому не столь эффективен для подавления сжатий сетки. Необходимо, напомнить, что хлор, в отличие от фтора, создает свой собственный РЦО – Cl⁰-центр (см. раздел 1.2.1) [20], [21], [167], [268], [269] – серьезно повышающий РНП на $\lambda=1,31$ и 1,55 мкм [205].

В ВС из стекла КУ-1 с высоким содержанием гидроксила (800-1000 ppm) деформационные STH при непрерывном γ -облучении или реакторном облучении не наблюдаются [31], [99], [144], [189], [270]. В то же время, нелегированные ВС с содержание гидроксила 100 ppm и даже 800 ppm продемонстрировали полосы деформационных STH при непрерывном γ -облучении в работе [23]; при этом степень подавления деформационных STH росла с ростом концентрации гидроксила. Можно предположить, что степень подавления деформационных STH зависит от того, насколько равномерно распределен гидроксид по сетке стекла.

Таким образом, легирующие добавки (германий и фтор) подавляют образование деформационных STH, являющихся одним из главных факторов РНП на $\lambda=1,31$ и 1,55 мкм; при этом в случае германия деформационные STH подавляются полностью, а в случае фтора – лишь снижается их поглощения. Этого снижения оказалось достаточно для получения ВС с рекордно низким РНП в фирме «Фуджикура» (напомним, что разработанные в данной работе и описанные в Главе 4 нелегированные ВС оказались сопоставимы по радиационной стойкости с японскими). Из одновалентных технологических примесей (хлор и водород) хлор обеспечивает полное подавление деформационных STH при концентрации более ~300 ppm, водород – при концентрации гидроксила 800-1000 ppm (стекло сердцевины КУ-1, либо его аналог фирмы «Гераус» F100 [271]). Собственные STH в виде длинноволнового поглощения LTIRA проявляются во всех ВС на основе кварцевого стекла, но могут быть незаметны на фоне РНП из-за других РЦО (например, в случае ВС с большим содержанием гидроксила LTIRA может быть незаметна из-за длинноволнового поглощения радиационно индуцированных молекул воды в междуузелье, см. выше).

5.5. Выводы из Главы 5

Установлено существование одновременно трех видов STH в нелегированных ВС, которые совершают взаимопревращение (т.е. одновременно увеличивают или уменьшают интенсивность

своих полос поглощения) при изменении температуры облучения и при радиационно-индукционной перестройке сетки стекла. STH различных видов имеют различные полосы поглощения.

Стабильность STH того или иного вида определяется степенью сжатия фрагмента сетки стекла (т.е. длиной связи Si–O).

При наибольшем сжатии связей Si–O возникают деформационные STH – «классические» световодные STH. Они отличаются большими термостабильностью и временем жизни по сравнению с STH двух других видов. Это обусловлено возможностью сетки обеспечить более сильную стабилизацию дырки за счет более близкого расположения атома кремния (точнее, его электронного облака) к атому кислорода (т.е. к дырке).

Деформационные STH в процессе облучения ВС достигают максимальной популяции, а потом плавно исчезают при продолжении облучения в результате радиационно-индукционной перестройки сетки стекла, ведущей к исчезновению сильно сжатых связей. При непрерывном γ -облучении деформационные STH исчезают к дозе $\sim 2\text{--}10$ МГр (тем раньше, чем больше мощность дозы).

Концентрация деформационных STH максимальна при облучении ВС при температуре вблизи 0 °C, при которой максимально сжатие кварцевого стекла. Максимумы полос поглощения деформационных STH – 1,88 и 1,63 эВ.

Следующим видом STH, которые также возникают в условиях сжатия связи Si–O, но меньшей, чем у деформационных STH, являются STH «промежуточного» вида (существование STH этого вида впервые обнаружено в данной работе). Нами установлено, что промежуточные STH появляются, в том числе как результат радиационно-индукционной перестройки сетки стекла, при которой сильно сжатые связи перезамыкаются как менее сжатые, а деформационные STH поэтому перестают существовать. Таким образом, промежуточные STH возникают при связи Si–O, менее сжатой, чем у деформационных STH.

Время жизни промежуточных STH в $\sim 1,8$ раза меньше, чем у деформационных STH, т.е. связь Si–O менее сжата, чем в случае деформационной STH, но разница в степени сжатия незначительна.

Промежуточные STH проявляются также, как малодозное переходное РНП, т.е. ограниченное количество связей с необходимой степенью сжатия для образования промежуточных STH может присутствовать в стекле ВС изначально. Эти связи быстро перезамыкаются как ненапряженные в самом начале облучения, уже при дозах $\sim 1\text{--}10$ Гр.

Промежуточные STH определяют РНП на больших временах после импульсного воздействия ионизирующего излучения (см. Главу 6). Максимумы полос поглощения промежуточных STH – 1,12 и 0,95 эВ.

Третий вид составляют STH, образующиеся на фрагментах сетки с несжатыми или незначительно сжатыми связями Si–O. Условия для стабилизации такой дырки электронным облаком соседнего атома кремния являются в этом случае очень неблагоприятными из-за сравнительно большой длины связей (т.е. удаленности электронов кремния), поэтому такие STH отличаются очень малым временем жизни (<10 мкс при комнатной температуре и милливаттной интенсивности света, а у промежуточных STH при этом 1,7 с, на пять порядков больше, что говорит о крайне малой энергии захвата дырки у STH этого вида [252]). Такие STH не требуют сильного сжатия сетки стекла (и не требуют высокой фиктивной температуры стекла, приобретаемой в процессе вытяжки ВС). Поэтому они наблюдаются в макроскопических образцах стекла, из-за чего и были названы нами «собственные», т.е. присущие облучаемому кварцевому стеклу как таковому. В работе впервые идентифицированы полосы поглощения собственных STH_1 и STH_2 не в стекле, а в ВС [209]. Также показано, что собственные STH существуют в ВС с деформационными STH, имея при этом разный характер температурной зависимости. Максимумы полос поглощения собственных STH – 2,60 и 2,16 эВ.

Таким образом, нами было доказано проявление собственных STH в ВС, впервые обнаружены промежуточные STH и создана концепция трех видов STH, получившая широкое международное признание.

Виды STH отличаются длиной связи Si–O и соответственно энергией автолокализации дырки: собственные и деформационные АД имеют наименьшую и наибольшую энергию автолокализации соответственно, а промежуточные АД – некоторое промежуточное значение энергии автолокализации.

Деформационные и собственные STH имеют по две полосы поглощения, принадлежащие двум различным типам STH с локализацией либо на одном атоме кислорода (STH_1 , максимум полосы поглощения на 1,88 эВ), либо сразу на двух атомах (STH_2 , 1,63 эВ). Собственные STH, в отличие от деформационных, имеют третью полосу, ответственную за длинноволновое РНП и при низкой и при комнатной температуре и известную как LTIRA. STH промежуточного вида тоже имеют две полосы РНП, которые, вероятно, тоже принадлежат двум разным типам АД с локализацией на одном или сразу двух атомах кислорода – STH_1 и STH_2 соответственно.

При изменении температуры облучения происходят обратимые взаимопревращения STH разных видов (т.е. одновременное увеличение интенсивности полос поглощения STH одних видов и уменьшение интенсивности других видов). Так, деформационные STH постепенно

превращаются в собственные по мере снижения температуры от 0 к -196°C (т.е. по мере уменьшения сжатия сетки и затухания тепловых колебаний). При повышении температуры от 0 до $+60^{\circ}\text{C}$ собственные превращаются в STH промежуточного вида (причина – повышение амплитуды тепловых колебаний и давление расширяющейся катушки на ВС).

При радиационно индуцированной перестройке сетки стекла деформационные STH превращаются в собственные и промежуточные.

RНП в нелегированных ВС на $\lambda=1,55$ и $1,31$ мкм определяется исключительно STH. При этом, при мегагрейных и гигагрейных дозах RНП определяется долгоживущими термостабильными STH, ответственными за длинноволновый хвост RНП (LTIRA).

Глава 6 СТОЙКОСТЬ ВС НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА К ИМПУЛЬСНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Основные результаты исследований опубликованы в работах [210], [232], [252], [272], [273].

Интерес к изучению радиационно-оптических эффектов в ВС на основе кварцевого стекла при импульсном воздействии ионизирующего излучения и к изучению стойкости ВС к такому воздействию обусловлен следующими причинами. С точки зрения фундаментального знания, высокая мощность дозы при импульсном воздействии (10^6 - 10^{11} Гр/с) [274] может существенно менять картину возникновения и взаимодействия различных РЦО; можно ожидать проявления новых РЦО, не наблюдающихся при непрерывном γ -излучения из-за малости мощности дозы (~1-10 Гр/с). Такими РЦО, зависящими, в основном, от мощности дозы, а не от дозы, являются STH (см. Главу 5), которые ответственны за все РНП в ближнем ИК-диапазоне, в том числе, на $\lambda=1,31$ - $1,55$ мкм. Также при импульсном воздействии открывается возможность дискриминировать различные РНП по времени возникновения и распада на субсекундных временах после воздействия [275]. С точки зрения применений ВС, стойкость ВС к непрерывному и одновременно импульсному воздействию с большой мощностью дозы очень востребована для применений в термоядерных установках, работающих в квазимпульсном или квазинепрерывном режиме, например, на лазерной термоядерной установке “Laser Megajole” во Франции и реактору National Ignition Facility (NIF) в США [52], [276], [277], [278] [279], [280].

При воздействии импульса рентгеновского излучения на ВС непосредственно во время импульса длительностью в ~20-40 нс [104], [274] или импульса ядерного реактора длительностью ~500 мкс [281] наблюдается радиолюминесценция центров окраски и черенковское излучение [104] [282], вызванное торможением вторичных электронов в кварцевом стекле. Радиолюминесценция и черенковское излучение исчезают к моменту времени $\sim 10^{-8}$ - 10^{-6} с, после которого на выходе ВС наблюдается только ослабленный зондирующий сигнал, по интенсивности которого можно измерить РНП [104], [211], [265], [264], [275], [283], [284], [285].

Предыдущие работы дали неожиданный результат: нелегированные ВС, являющиеся самыми стойкими к непрерывному воздействию γ -излучения, оказались самыми нестойкими к импульсному воздействию ионизирующего излучения [80]: РНП в них на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм на временной шкале $\sim 10^{-6}$ - 100 с оказалось заметно выше, чем в ВС из кварцевого стекла, легированного азотом, германием и даже фосфором. Но на больших

временах (>100 с) все вставало на свои места: РНП в нелегированном ВС становится меньше, чем в вышеуказанных легированных ВС. В работе [80] на всякий случай сравнили РНП в этих ВС при непрерывном γ -облучении. Действительно, РНП в нелегированном ВС было уже в разы меньше, чем у легированных, в полном соответствии с предыдущими знаниями о радиационной стойкости, полученными в многочисленных исследованиях при γ -облучении.

Как нами было установлено, РНП в нелегированных ВС в ближнем ИК диапазоне практически полностью обусловлено радиационно-индуцированными автолокализованными дырками в сетке стекла (STH, см. Главу 5), концентрация которых в ВС аномально резко возрастает с увеличением мощности дозы. Поэтому, размышляя о неожиданном результате, полученном в [80] перед началом собственного исследования по стойкости ВС к импульсному воздействию, мы предположили, что кардинальная разница в радиационном отклике нелегированных ВС на непрерывное и импульсное воздействие связана именно с разницей мощности дозы и соответственно с разницей в концентрации STH. При легировании ВС германием, азотом и фосфором, образование STH сильно подавляется, из-за чего такие ВС и оказываются более стойкими к импульсному воздействию, в отличие от нелегированных ВС.

Действительно, в работах Жирара с соавторами [237], [266], [286] предположение о решающем вкладе STH с полосами поглощения на 1,88 и 1,63 эВ в РНП в нелегированных ВС при импульсном воздействии, как будто, находило подтверждение, по меньшей мере, на временах больше 0,1 с после импульса. Оно было опровергнуто в нашей работе – было установлено, что на самом деле на $\lambda=1,31$ и 1,55 мкм «работают» STH двух других видов – собственного и промежуточного; при этом, на малых временах после воздействия ($<0,01$ -0,1 с) доминируют собственные STH, а на больших – STH промежуточного вида [252]. Нами были выявлены и физически объяснены взаимопревращения STH различных видов при изменении температуры и интенсивности зондирующего света [273] и обоснован оптимальный выбор интенсивности рабочего светового сигнала с целью снижения РНП на субсекундных временах после импульсного воздействия [273]. Выявлены особенности радиационно-индуцированной перестройки сетки стекла при импульсном воздействии и особенности распада деформационных STH, ведущие, как оказалось, к образованию на их месте STH промежуточного и собственного видов [232].

Таким образом нами построена полная физическая картина возникновения, взаимопревращений и распада STH в нелегированных ВС при импульсном воздействии ионизирующего излучения. А кроме того установлено, что нелегированные ВС, оптимизи-

рованные для работы непрерывного γ -излучения, являются оптимальными и для импульсного излучения [272]. Это явилось прорывным результатом в области применения ВС в условиях импульсно-непрерывного воздействия – достаточно одного оптимизированного нелегированного ОВ, а не двух разных ОВ (скажем, нелегированного и германосиликатного), как считалось ранее, работающих по параллельной схеме. В последнем случае один ВС (германосиликатный) обеспечивал стойкость непосредственно к импульсу, а второй (нелегированный) – к «хвосту» ионизирующего излучения, который при импульсно-непрерывном воздействии тянется за импульсом до времен $\sim 100\text{--}1000$ с [277].

6.1. Особенности экспериментального подхода к исследованию РНП после импульсного воздействия в данной работе

В качестве источника рентгеновского излучения использовалось тормозное излучение линейных ускорителей электронов, находящихся во РФЯЦ-ВНИИЭФ: И-3000, ЛИУ-10М и ЛИУ-30М, излучавшие широкий спектр рентгеновского излучения вплоть до максимальной энергии, которая составляла 3, 14 и 40 МэВ соответственно [287], [288], [289]. Длительность импульса составляла 18-20 нс. Т.е. мощность дозы $10^6\text{--}10^{11}$ Гр/с.

Свободная бухта с исследуемым ВС длиной 10-100 м и диаметром до 10 см размещалась за выходным фланцем ускорителя в области равномерной засветки тормозным излучением (рисунок 6.1). Световой сигнал подавался от полупроводникового лазера и принимался быстрым фотоприемником, за которым следовал быстрый осциллограф, синхронизованный с импульсом ускорителя.

В основном, все опыты проведены на важнейшей для практических применений длине волн $\lambda=1,55$ мкм, но в некоторых опытах измерений проводились одновременно на четырех длинах волн $\lambda=1550, 1310, 659$ и 828 нм. Таким образом удалось установить закономерности преобразования полос поглощения STH с центрами на 660, 760 и ~ 1240 нм начиная от ~ 1 мкс, что невозможно было сделать в работах зарубежных авторов, использовавших диодные линейки для приема сигнала на выходе ВС, которые были способны измерять РНП только начиная с 0,1 с.



Рисунок 6.1 – Схема экспериментов по измерению РНП после импульсного воздействия на $\lambda=1,55$ мкм. При измерении на длинах волн $\lambda=659$ и 828 нм использовался кремниевый фотоприемник, а на $\lambda=1310$ и 1550 нм - германиевый [274], [290].

6.2. Временной ход и дозная зависимость РНП в оптимизированных нелегированных ВС – сравнение с ВС других типов

Нелегированные ВС, оптимизированные по стойкости к непрерывному воздействию по параметрам получения преформы (обеспечен избыток кислорода в парогазовой смеси MCVD-процесса при синтезе сердцевины, согласованный с концентрацией фтора в оболочке) и по параметрам вытяжки (минимальная температура, при которой еще несущественен рост напряжения, Глава 4) проявили малое РНП и на субсекундных временах после импульсного воздействия (рисунок 6.1). Более низкое РНП в нелегированных ВС, чем в легированных германием, фосфором и азотом в противоположность наблюдениям французов в [80] доказало, что причина высокого РНП нелегированных ВС при импульсном облучении в предыдущих работах была именно в высокой концентрации STH из-за большой мощности дозы. Подавление STH путем оптимизации технологии в данной работе позволило добиться более низкого РНП в нелегированных ВС, чем в легированных. Это, в свою очередь, означает, что ВС может обладать высокой стойкостью одновременно и к непрерывному и к импульльному воздействию, что является пионерским, практически важным результатом данной работы.

ВС, представленные на рисунке 6.2, были облучены до дозы более 27 Гр. Возникает вопрос, а каково будет соотношение различных ВС при меньших дозах? Исследование дозной зависимости для оптимизированных нелегированных и германосиликатных ВС было нами проведено для времен начиная от 10^{-6} с после импульса и показало [274], что

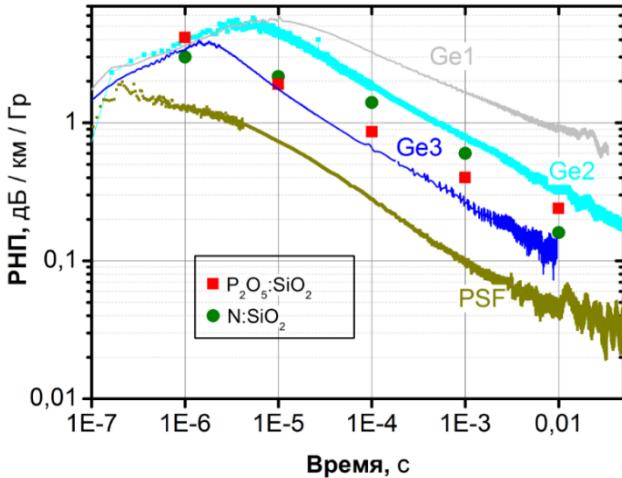


Рисунок 6.2 – Временной ход РНП, нормированного на дозу в импульсе, в оптимизированном нелегированном ВС «PSF» и трех германосиликатных ВС: стандартном ВС для линий связи SMF-28 («Ge1»), радиационно-стойком ВС фирмы “jFiber” («Ge2») и в ВС с повышенным содержанием GeO_2 («Ge3»). Красные и зеленые символы – данные из [80] для двух ВС: легированного фосфором и азотом соответственно [272].

для доз, более некоторого малого значения ~ 2 Гр, оптимизированные нелегированные ВС имеют меньшее РНП.

Рисунок 6.3 дает в качестве примера соотношение РНП на временном срезе 10^{-3} с. Видно, что германосиликатные ВС имеют дозную зависимость, достаточно близкую к линейной, а нелегированные ВС проявляют явную тенденцию к насыщению. Если грубо аппроксимировать эти дозные зависимости степенным законом, то его показатель окажется $\sim 0,2\text{--}0,5$ для нелегированных ВС и $\sim 0,95\text{--}0,98$ [274]. До дозы ~ 2 Гр световоды обоих типов имеют сравнимое РНП, а при больших дозах нелегированные ВС предпочтительнее; при этом, их превосходство только растет с дозой. Качественно различное поведение дозных зависимостей у германосиликатных и нелегированных ВС обусловлено разницей РЦО в этих двух случаях. У нелегированных ВС «работают» STH, которые отличаются сравнительно малым временем жизни, так что конкуренция процессов их нарождения и распада приводят к «насыщению» дозной зависимости РНП (см. Главу 5). РНП в германосиликатных ВС, в основном, обусловлено «классическими» долгоживущими РЦО, связанными с атомами германия [263], [291], [292], а вклад STH пренебрежимо мал даже при импульсном воздействии.

Временной ход РНП мы сравнили в нелегированном ВС, полученном при оптимизированных параметрах MCVD-процесса и вытяжки (Глава 4), и в фотонно-

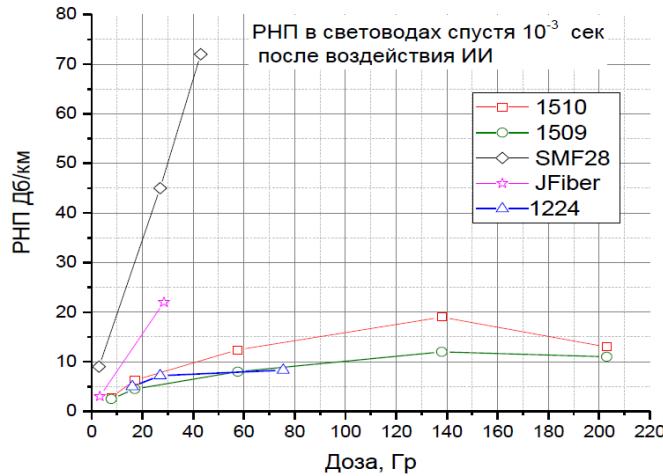


Рисунок 6.3 – Дозная зависимость РНП на $\lambda=1,55 \text{ мкм}$ в момент времени 10^{-3} с после импульса ионизирующего излучения для нелегированных ВС 1224, 1509 и 1510, изготовленных при технологических параметрах, близких к оптимальным, и германосиликатных ВС SMF-28 и радиационно-стойкого ВС фирмы “jFiber” [274].

кристаллических ВС с полой сердцевиной (точки на рисунке 6.4 были взяты из работ [293], [294]).

Неудивительно, что РНП оказалось ниже в ВС с полой сердцевиной (рисунок 6.4.), так как в них всего 2%-3% световой мощности распространяется по стеклу. В то же время, превосходство полых ВС оказалось не столь значительно, как можно было ожидать. Допустим очень приблизительно, что, как и в нелегированных ВС, РНП в полых ВС практически не зависит от дозы в импульсе. Тогда РНП в них должно было бы быть в $\sim 33\text{-}50$ раз меньше, чем в наших сплошных нелегированных ВС. Однако из рисунка 6.4 видно, что на временах $10^{-6}\text{--}10^{-4} \text{ с}$ РНП в нашем ВС всего в 2-6 раз больше, чем в полом ВС, а на временах $10^{-3}\text{--}10^{-2} \text{ с}$ – в 4 раза. Таким образом, за счет оптимизации технологических параметров нам удалось снизить РНП в кварцевом стекле как таковом примерно на порядок величины, так что РНП в полых ВС осталось всего в несколько раз меньше, чем в нашем оптимизированном нелегированном ВС.

6.3. Физическое объяснение формы временной зависимости РНП в нелегированных ВС и подавление РНП путем малодозного предоблучения

Из рисунка 6.4. видно, что временная зависимость РНП нелегированных ВС демонстрирует перегиб в области $\sim 1\text{--}10 \text{ мс}$. Наши исследования показали, что этот перегиб объясняется тем, что на малых временах преимущественный вклад дают более короткоживущие STH, а больших временах – более долгоживущие, причем их времена

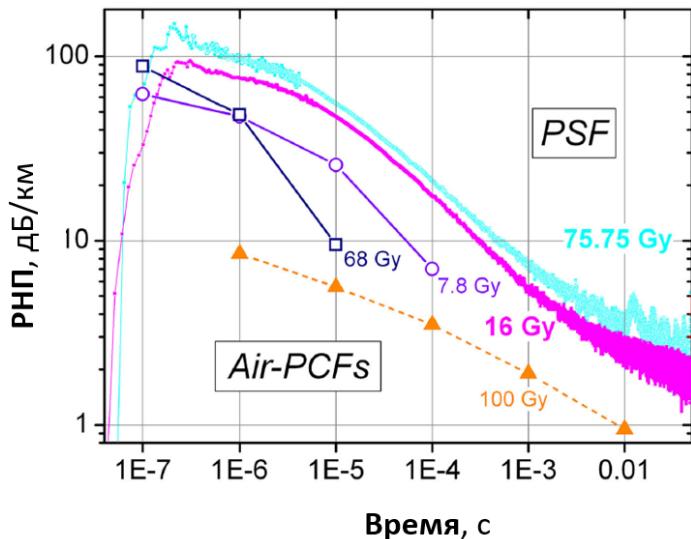


Рисунок 6.4 – Временной ход РНП на $\lambda=1,55$ мкм в оптимизированном нелегированном ВС (“PSF”) – сплошная голубая (75,75 Гр) и малиновая линии (16 Гр) и в фотоннокристаллических ВС с полой сердцевиной (“Air-PCF”) – заполненные треугольные символы [294] и незаполненные круглые и квадратные символы [293]. График опубликован нами в [272].

жизни столь различны, что в момент времени вблизи 1-10 мс, при изменении доминирующего типа STH, образуется перегиб на временной зависимости.

Из исследования Жирара с соавторами [237] следовало, что на больших временах после импульса ($>0,1$ с) РНП в нелегированных ВС определяется деформационными STH с полосами поглощения на 1,88 и 1,63 эВ. Естественно было предположить, что на временах менее 1 мс превалируют радиационно-индукционные собственные STH, действительно, отличающиеся малым временем жизни. Забегая немного вперед, отметим, что нам удалось оценить вклад полосы поглощения собственных STH с центром на 2,60 эВ в РНП на малых временах и убедиться, что именно эта полоса ответственна за РНП на малых временах после импульса [232]. А представление о том, что на больших временах «работают» деформационные STH было нами опровергнуто – как оказалось, это STH промежуточного типа с полосами поглощения вблизи 1 эВ, также обладающие заметно большим временем жизни, чем собственные STH [232] (см. ниже).

Было проведено сравнение формы кривой временного хода РНП после импульса у четырех нелегированных ВС, три из которых были получены при оптимальном соотношении расходов реагентов для $\Delta n=0,0095$: соотношение расходов O_2 и $SiCl_4$ при синтезе сердцевины составило $r=58$ (Глава 4, [205], [252]), но при различных температурах вытяжки

(ВС 6 (1509) – 1860 °C, ВС 5 (1510) – 1880 °C, ВС 4 (1224) – 1890 °C). Один нелегированный ВС $Cl:SiO_2$ имел $r=11,6$ (таблица 4.1) и поэтому большое содержание хлора – 230 ppm [205].

Дозная зависимость этих ВС дана на рисунке 6.5 а на временном срезе 10^{-4} с после импульса. По критерию малости РНП при непрерывном γ -облучении и на больших временах после импульсного облучения (>1 с, рисунок 6.5 б) сравнительно более подходящей являлась температура вытяжки ВС 1509 (1860 °C), а температуры вытяжки ВС 1510 и 1224 (1880-1890 °C) были чересчур высоки, что привело к образованию более сжатой сетки стекла, к ее более высокой фиктивной температуре и, следовательно, к большей концентрации промежуточных и деформационных STH (т.е. к большему РНП на больших временах (рисунок 6.5 б). В то же время, как оказалось, параметры ВС 4 и 5 (1224 и 1510) более точно соответствовали оптимальным для достижения малого РНП на малых субсекундных временах, при этом РНП было минимально во всем диапазоне доз и менялось воспроизведимо при повышении дозы и при последующем возвращении к малой дозе (рисунок 6.5 а, б). У ВС 6 (1509) РНП при последовательности облучений с разными дозами также менялось воспроизведимо (суммарная доза от предыдущих облучений не имела значения), но на субсекундных временах РНП было заметно больше, чем у ВС 5 (1510) (рисунок 6.5 б), в частности, в момент времени 10^{-4} с более чем в 2 раза больше (рисунок 6.5 а).

Физически данный эффект состоит в следующем. От температуры вытяжки зависит деформационное состояние сетки стекла (ее сжатость), которое может благоприятствовать возникновению под облучением либо собственных STH, «работающих» на малых временах после импульса (<1 мс), либо STH промежуточного вида, связанного с большей сжатостью сетки и «работающих» на больших временах. При этом суммарная концентрация STH обоих типов в примерно одинаковых ВС остается примерно одинаковой – количество STH того или иного вида становится больше только за счет уменьшения количества STH другого вида. Таким образом, точным подбором температуры вытяжки нелегированного ВС можно минимизировать РНП либо на малых временах после импульса, либо на больших в зависимости от требуемого времени восстановления ВС после импульсного воздействия.

Интересно, что отклик ВС на импульсное воздействие оказался полезным и одним из немногих возможных экспериментальных инструментов для оценки деформационного состояния сетки стекла ВС!

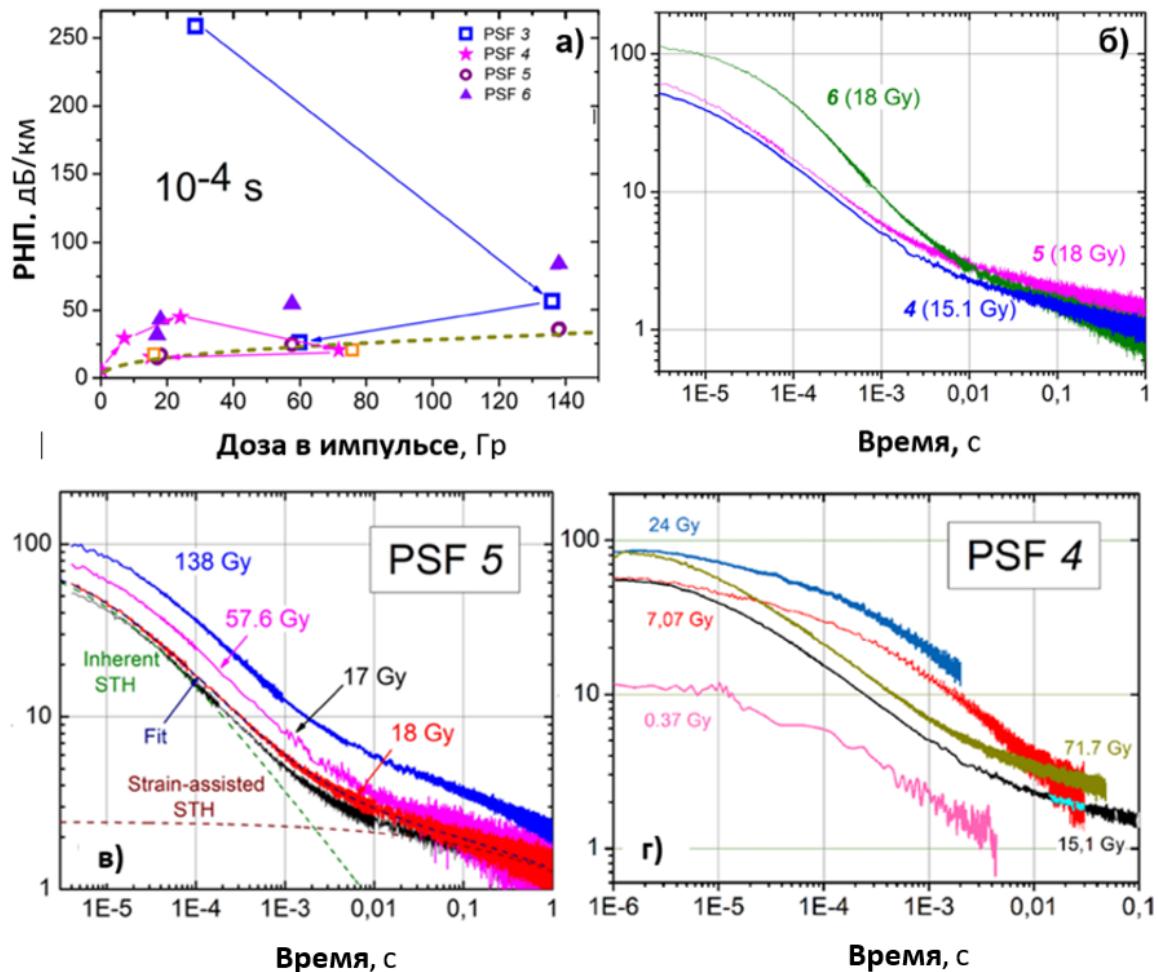


Рисунок 6.5 – Дозные (а) и временные (б, в, г) зависимости РНП в нелегированных ВС («PSF») на $\lambda=1,55$ мкм после импульсного воздействия. ВС 3 – это «Cl:SiO₂» из таблицы 4.1, ВС 4 – это 1224 («O₂:SiO₂» из таблицы 1.4), 5 – 1510, 6 – 1509. Преформы ВС 3 имела недостаточный избыток O₂ для предотвращения вхождения хлора в стекло. Преформы ВС 4-6 оптимизированы (большой избыток O₂, согласованный с концентрацией фтора в оболочке). У ВС 4-6 отличались только температуры вытяжки (1890, 1880 и 1860 °C соответственно). (а) – дозные зависимости всех ВС на временном срезе 10⁻⁴ с. Пунктирная болотная линия обозначает стабильный воспроизводимый уровень РНП у оптимизированных нелегированных ВС. Стрелками показана эволюция РНП в ВС 3 и 4 в ходе первых импульсов до выхода на стабильный уровень. (б) Стабильный временной ход РПН у ВС 4-6 (доза в импульсе указана в скобках). (в), (г) Временной ход РНП у ВС 5 и 4 соответственно. РНП у ВС 5 воспроизведимо и меняется с дозой по степенному закону с выходом на насыщение. РНП у ВС 5 аппроксимировано двумя составляющими с радикально разным временем жизни (пунктир на рисунке в). Ось Y на всех графиках – РНП в dB/km. [252].

Мы аппроксимировали временной ход РНП оптимизированного нелегированного ВС кинетикой второго порядка (соответствующий формализм применительно к распаду РЦО, происходящему с плавно уменьшающейся со временем скоростью, развит в [295], [296]):

$$\alpha(t) = \sum_{i=1}^2 C_i \left[1 + \left(\frac{t}{\tau_i} \right)^{\beta_i} \right]^{-1} \quad (6.1)$$

где $\alpha(t)$ – РНП в момент времени t , C_i – концентрации собственных и деформационных STH в единицах РНП, τ_i – характеристическое время жизни собственных и деформационных STH, β_i – показатель экспоненты ($0 < \beta_i < 1$). Аппроксимация позволила определить характеристические времена жизни τ для STH обоих видов, отличающиеся на пять порядков величины: $8,5 \cdot 10^{-6}$ с у собственных STH и 1,7 с у STH промежуточного вида [252].

При многократном импульсном облучении оптимизированных нелегированных ВС 5 и 6 форма временной зависимости РНП в них хорошо воспроизводится (рисунок 6.5 в), т.е., дозная зависимость концентрация STH обоих видов (собственного и промежуточного) в любой момент времени описывается тем же самым сублинейным степенным законом с показателем заметно меньше единицы, так что РНП проявляет тенденцию к насыщению с ростом дозы (рисунок 6.5 а).

Нами также установлено, что нелегированные ВС с малым отклонением по температуре вытяжки от оптимального значения (напр. ВС 1224, который обозначен как 4 на рисунке 6.5) могут проявить избыточное РНП после импульсного облучения во всем временном диапазоне, которое является нестабильным и полностью устраняется при предварительном малодозном импульсном облучении (рисунки 6.5 а, г). Анализ форм временных зависимостей РНП по мере прохождение предоблучения до ~ 100 Гр показал, что большое РНП при первых импульсах (0,37, 7,07 и 24 Гр, рисунок 6.5 г) было обусловлено STH, «работающими» на малых временах после импульса, т.е., собственными STH. После завершения предоблучения при суммарной дозе ~ 100 Гр в случае ВС 4 (1224) при последующих импульсных воздействиях форма временного хода РНП и дозная зависимость РНП стабильны и полностью совпадает с таковыми у изначально оптимальных ВС, например, ВС 5 (1510).

Таким образом, у нелегированных ВС, полученных при температуре вытяжки немного отличающейся от оптимальной, в сетке стекла присутствуют области с незначительными деформациями, на которых возникают радиационно-индукционные

собственные STH и которые при предварительном малодозном импульсном облучении полностью устраняются (возвращаются в недеформированное состояние). Этот эффект подобен радиационно-индуцированной перестройке сетки стекла при непрерывном γ -облучении, происходящей при больших дозах ($\sim 1\text{-}10$ МГр, см. раздел 4.1.1.3) и ведущей к исчезновению более значительных деформаций, обуславливающих STH деформационного вида. При этом предоблучение дозой ~ 1 МГр не применимо практически, так как приводит к возникновению долгоживущего длинноволнового хвоста РНП (см. рисунок 4.7), из-за которого оптические потери на $\lambda=1,55$ мкм составляют ~ 13 дБ/км, что недопустимо. В то же время малодозное импульсное предоблучение дозой ~ 100 Гр привело было к стабильным оптическим потерям в 100 раз меньшим, т.е. величиной всего $\sim 0,13$ дБ/км. Это пренебрежимо мало по сравнению с РНП на малых и средних временах после импульсного воздействия (оценка сделана в предположении зависимости долгоживущего РНП от дозы в виде корневой зависимости). Поэтому обнаруженный нами эффект снижения РНП путем малодозного импульсного предоблучения применим практически.

Эффект подавления собственных STH путем малодозного предоблучения может проявляться и при других отклонениях технологических параметров. Например, BC 1220, преформа которого изготовлена при сильно недостаточном избытке кислорода, также после первых импульсов демонстрировал значительно РНП из-за собственных STH (PSF 3 на рисунке 6. 5a [252]). Однако после предоблучения суммарной дозой ~ 200 Гр и временной ход и дозная зависимость вернулись на уровень оптимизированных BC. Таким образом, после радиационного упрочнения малодозным импульсным предоблучением, нелегированные BC с высоким содержанием хлора и непригодные из-за этого к применению при непрерывном облучении проявляют столь же малое РНП на субсекундных временах после импульсного воздействия, как и оптимизированные BC с большим избытком кислорода.

6.4. Зависимость РНП после импульсного воздействия от температуры BC и интенсивности зондирующего света

Исследование зависимости РНП в нелегированных BC от температуры и интенсивности зондирующего света представляет большой фундаментальный и практический интерес. Фундаментальный интерес связан с возможностью обогатить представление о взаимопревращении, термическом распаде и фотообесцвечивании

различных видов STH, которые и определяют РНП после импульсного воздействия. Практический интерес вызван, во-первых, тем, что ВС при в датчиках могут столкнуться с импульсным воздействием при различных температурах. Во-вторых, может существовать оптимальный уровень рабочего светового сигнала, позволяющий уменьшить РНП.

В предыдущих исследованиях влияния температуры на РНП при непрерывном γ -облучении [30], [37] было установлено, что при повышении температуры ускоряется термический отжиг РЦО, т. е., уменьшается время жизни РЦО за счет того, что термические колебания решетки при большей температуре с большей вероятностью провоцируют переход РЦО в невозбужденное, основное состояние сетки. Из «классических» РЦО, образованных из-за разрыва связи в сетке, исключением был рост концентрации Р1-центра с температурой в облученных ВС, легированных фосфором [297]. Этот эффект был обусловлен тем, что Р1-центр возникает в результате термического распада РОНС -центра. Первый РЦО ответственен за РНП вблизи $\lambda \sim 1,5\text{--}1,6$ мкм, а второй – за РНП в коротковолновой области, из-за чего в процессе термического отжига облученного ВС, легированного фосфором, в области стыка этих двух РЦО ($\lambda \sim 1,3$ мкм) РНП не меняется, что выгодно использовать для дозиметрии по величине РНП в ВС, легированных фосфором [174]-[177]. Что касается STH, то их поведение при непрерывном γ -облучении было исследовано только в данной работе (Глава 5): снижение температуры вплоть до азотной приводит к превращению деформационных STH в собственные, а ее повышение до $\sim 60\text{--}100$ °C – к превращению собственных STH в STH промежуточного вида [209].

Было известно, что оптическое излучение может приводить к распаду РЦО и соответствующему снижению РНП (эффект фотообесцвечивания РНП) [30], [38], [243], [298], [299]. Подробное теоретическое описание фотообесцвечивания РЦО дано не было, но ясно, что речь идет о взаимодействии электромагнитной волны с электроном РЦО, приводящем к возвращению РЦО в невозбужденное состояние сетки.

Излучение в синей и УФ-области может давать противоположный эффект фотопотемнения ВС [300]-[302], так как уже является ионизирующим для сетки кварцевого стекла с шириной запрещенной зоны ~ 10 эВ. В активных ВС, легированных иттербием, фотопотемнение происходит даже от излучения накачки вблизи $\lambda \sim 1$ мкм [303].

Нами установлено, что только при милливаттной интенсивности зондирующего сигнала наблюдается перегиб на временной зависимости РНП после импульса (рисунок 6.6), а при микроваттной световой мощности временной ход РНП абсолютно гладкий и,

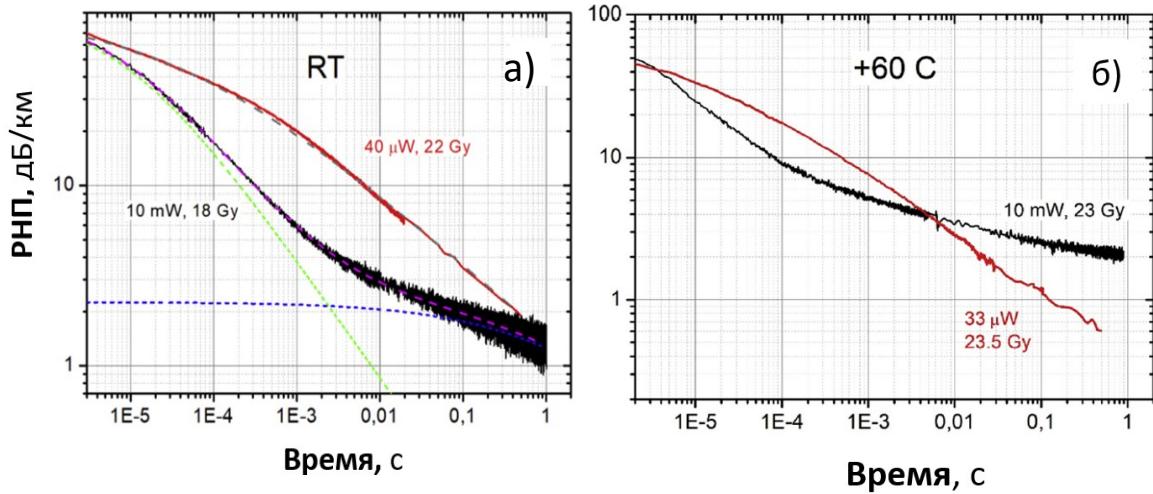


Рисунок 6.6 – Временной ход РНП в ВС 1510 на $\lambda=1,55$ мкм после двух импульсов облучения с близкой дозой в импульсе, но различными интенсивностями света: (а) – при комнатной температуре («RT») с 18 Гр и 10 мВт (черная кривая) и 22 Гр и 40 мкВт (красная). Пунктиром показаны вклады собственных и промежуточных STH, вычисленные по (6.1); (б) – 23 Гр и 10 мВт (черная кривая) и 23,5 Гр и 33 мкВт (красная). Вертикальная ось на обоих графиках – РНП в дБ/км [273].

очевидно, целиком определяется собственными STH (вклада STH промежуточного вида нет).

Таким образом, при большой интенсивности происходит фотообесцвечивание собственных STH с уменьшением их времени жизни и концентрации и рост концентрации STH промежуточного вида, отличающихся большим временем жизни, что приводит к увеличению РНП на больших временах после импульса (рисунок 6.6.). Рост STH промежуточного вида, очевидно, объясняется следующим образом. Интенсивный зондирующий сигнал, частично поглощаясь сеткой стекла, увеличивает амплитуду колебаний сетки, т. е. степень ее деформированности, что благоприятствует возникновению STH промежуточного вида на месте собственных STH. Таким образом, фотообесцвечивание собственных STH, очевидно, протекает по двум каналам: переход данного фрагмента сетки в невозбужденное (основное состояние) и превращение собственной STH в промежуточную.

Эффект зависимости временного хода РНП от интенсивности зондирующего сигнала еще более заметен при большей температуре (рисунок 6.6 б), т.к. влияние температуры качественно такое же (см. ниже) и эффект поэтому усиливается.

Влияние температуры на временной ход РНП носит приблизительно такой же

характер: с увеличением температуры ускоряется термический распад собственных STH, а за счет того, что при большей температуре возрастает амплитуда колебаний и степень деформированности сетки, интенсивность поглощения на больших временах (из-за STH промежуточного вида) увеличивается (рисунок 6.7). Однако это увеличение не столь значительно, как при увеличении интенсивности зондирующего света, т. к. рост температуры облучения приводит к термическому отжигу промежуточных STH, как и собственных. Действительно, на двух нижних кривых на рисунке 6.7, измеренных при близких дозах 23 и 18 Гр, видна зависимость формы кривой от температуры +60 °С

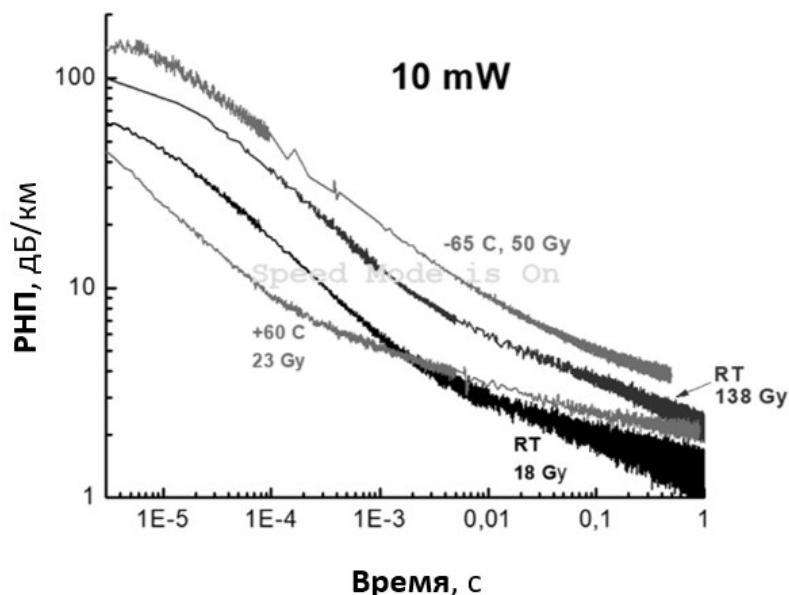


Рисунок 6.7 – Временной ход РНП в ВС 1510 на $\lambda=1,55$ мкм после импульсов облучения, проведенных при одинаковой интенсивности зондирующего светового сигнала 10 мВт, но при разных температурах. На двух нижних кривых, измеренных при близких дозах 23 и 18 Гр, видна зависимость формы кривой от температур +60 °С и комнатной соответственно [273].

и комнатной температуры соответственно. Видно, что при большей температуре снижается РНП на малых и средних временах, но увеличивается на больших временах.

Практически важный вывод из данного анализа следующий. Путем оптимизации интенсивности рабочего светового сигнала можно оптимизировать величину РНП в требуемый момент времени после импульса. Например, если требуется восстановление ВС уже на малых или средних временах, то необходимо максимально увеличивать интенсивность рабочего светового сигнала. Если восстановление ВС допустимо лишь на больших временах после импульса ($>0,1-1$ с), то необходимо снизить интенсивность

рабочего светового сигнала.

Того же эффекта можно достичь и путем оптимизации температуры ВС, но это представляется не столь простым, изящным и технологичным подходом, как оптимизация интенсивности рабочего сигнала.

6.5. Корреляция РНП после импульсного воздействия в ближнем ИК и видимом спектральных диапазонах

Применение диодных линеек для приема сигнала позволяло измерять спектр РНП после импульса начиная только с 0,1 с. Спектральные измерения РНП после импульсного воздействия с использованием диодных линеек в работах зарубежных авторов [43], [237], [241], [264]-[266], [287] имели поэтому ограниченную результативность. В частности, Жираром с соавторами [237] по спектральным измерениям был сделан ошибочный вывод, что РНП после импульсного воздействия определяется STH с полосами на 1,88 и 1,63 эВ.

Для получения информации о спектре РНП мы использовали измерения одновременно на четырех длинах волн видимого и ближнего ИК диапазонов с использованием четырех лазерных диодов на $\lambda=659$, 828, 1310 и 1550 нм [232], [274]. Ограничения на время регистрации РНП при этом снималось, что позволило нам установить особенности радиационно-индукционной перестройки сетки стекла при импульсном облучении.

Было проведено 7 импульсов облучения с суммарной дозой ~440 Гр (Таблица 6.1),

Таблица 6.1 – Дозы в импульсе и суммарная доза в исследовании РНП в ВС 1510 на 4 длинах волн.

Номер опыта (импульса)	Доза в импульсе, Гр	Суммарная доза, Гр
1	8,1	8,1
2	7,9	16
3	21,2	37,2
4	18,8	56
5	64,9	120,9
6	309	429,9
7	9	438,9

при этом дозы в первом (№1) и последнем (№7) опытах были примерно одинаковы (рисунок 6.8). На временном ходе РНП на всех длинах волн был очевиден перегиб на средних временах $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ с в ближнем ИК диапазоне и $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ с в видимом диапазоне (рисунок 6.8). Изменение в РНП после семи импульсов было наиболее заметно после перегиба на средних временах и только в видимом диапазоне, в то время как небольшие количественные изменения в ближнем ИК диапазоне как будто не изменили временную зависимость РНП качественно.

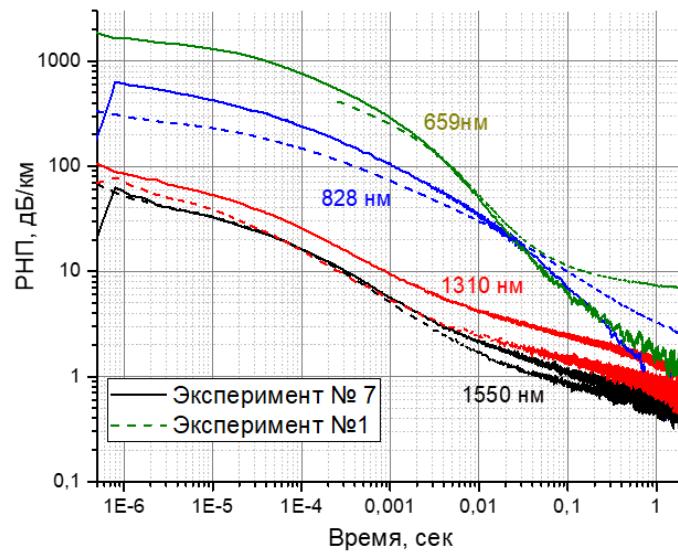


Рисунок 6.8 – РНП в ВС 1510 на длинах волн $\lambda=659, 828, 1310$ и 1550 нм (зеленая синяя, красная и черная кривая соответственно) после 1-го (пунктир) и последнего 7-го импульса ионизирующего излучения [274].

6.5.1. Особенности радиационно-индукционной перестройки сетки кварцевого стекла при импульсном воздействии ионизирующего излучения

Ход радиационно индуцированной перестройки сетки стекла, ведущей к подавлению деформаций сетки [205], [208], [209] (Главы 4 и 5), можно проследить по поведению деформационных STH, концентрация которых в ходе облучения сначала достигает максимума, а потом плавно уменьшается, снижаясь при непрерывном γ -облучении до нуля к дозе $\sim 1\text{--}10$ МГр [23], [26], [240]. Две длины волн в видимом спектральном диапазоне хорошо совпадали с максимумами полос поглощения деформационных STH на 1,88 и 1,63 эВ (760 и 660 нм соответственно). Поэтому мы считали, что РНП на $\lambda=659$ и 828 нм в момент времени 2 с целиком определялось двумя полосами деформационных STH, а никакого влияния собственных STH уже не было. Следовательно, по их изменению с

дозой можно было судить о характере радиационно индуцированной перестройки при импульсном облучении.

Эволюция РНП $\lambda = 659$ и 828 нм по мере набора дозы в ~ 440 Гр после 7 импульсов (рисунок 6.9) однозначно указывает на радиационно индуцированную перестройку сетки. Видно, что амплитуды полос деформационных STH монотонно возрастают примерно до величины ~ 300 - 1000 дБ/км при дозе ~ 300 Гр, после чего также монотонно уменьшаются и практически зануляются при дозе ~ 500 Гр. Для сравнения, максимум в поглощении деформационных STH при непрерывном γ -облучении достигается при дозах на порядок больших (3-5 кГр, рисунок 6.9), а завершение перестройки сетки (исчезновение полос

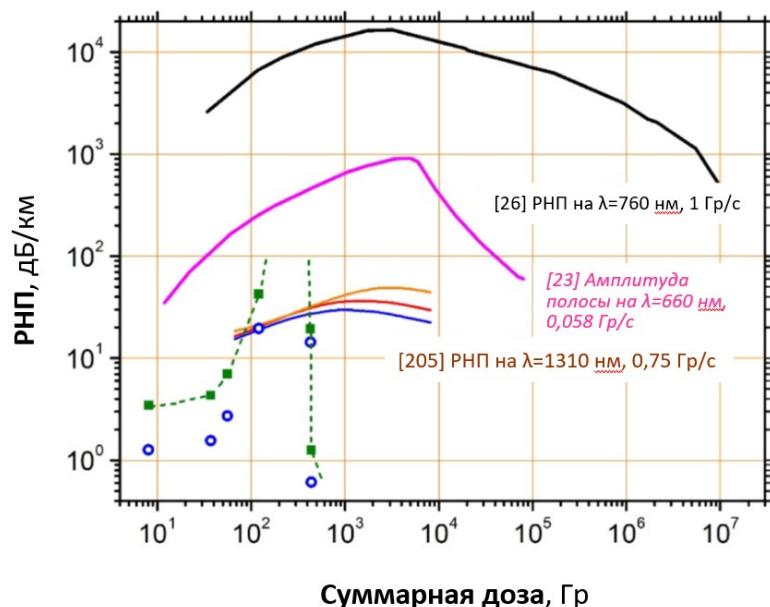


Рисунок 6.9 – Дозные зависимости РНП в различных нелегированных ВС при непрерывном γ -облучении, взятые из литературы, (сплошные линии) и измеренные через 2 с после каждого из семи импульсов излучения (кроме 2-го) в нашем эксперименте (заполненные зеленые символы – на $\lambda = 659$ нм, пустые синие символы – на $\lambda = 838$ нм) [232].

деформационных STH) – при дозах на 3-4 порядка больших. Несравнимо более быстрое протекание радиационно-индукционной перестройки сетки при импульсном воздействии ионизирующего излучения, очевидно, объясняется на как минимум на 8 порядок величины большей мощностью дозы, что ускоряет процесс всего на 3-4 порядка. Физическая картина выглядит следующим образом: при одновременном разрыве нескольких близлежащих химических связей данному фрагменту сетки гораздо удобнее релаксировать в недеформированное состояние, чем в случае разрыва лишь одной связи

(при малой мощности дозы). В последнем случае релаксация после разрыва может вообще не состояться, а сетка вернется в исходное (деформированное) состояние. Либо при разрыве лишь одной связи произойдет релаксация фрагмента сетки в состояние, сохраняющее деформации, но в меньшей мере. Тогда потребуются новые акты разрыва сетки для постепенного достижения состояния с минимальной деформацией.

6.5.2. Природа РНП на больших временах после импульсного воздействия (>0,1 с)

Соотношение РНП на четырех длинах волн видимого и ближнего ИК диапазонов (рисунок 6.8) показывает, что РНП на длинах волн $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм на больших временах (>0,1 с) не может объясняться хвостами полос поглощения деформационных СТН на 1,88 и 1,63 эВ (660 и 760 нм). Соответствующие оценки легко можно сделать исходя из известных из литературы ширин этих полос [23], [237], несмотря на то, что после импульсного воздействия [237] и в процессе непрерывного γ -облучения [23] эти полосы по какой-то причине проявляют различную ширину ($FWHM_{1,88\text{эВ}}=0,47$ эВ и $FWHM_{1,63\text{эВ}}=0,60$ эВ при непрерывном облучении, $FWHM_{1,88\text{эВ}}=0,66$ эВ и $FWHM_{1,63\text{эВ}}=0,51$ эВ после импульсного воздействия). РНП на $\lambda=659$ и 828 нм уменьшилось к 7-му импульсу из-за распада деформационных СТН, а РНП на $\lambda=1310$ и 1550 нм только возросло (рисунок 6.8). Таким образом, нами опровергнуто утверждение зарубежных авторов [237] о том, что на больших временах «работают» деформационные СТН.

Длинноволновый хвост также не может быть причиной РНП на $\lambda=1,31$ и $1,55$ мкм, так как РНП на $\lambda=1,55$ мкм всегда меньше, чем на $\lambda=1,31$ мкм (рисунок 6.8) [232].

Чтобы определить источник РНП, необходимо рассмотреть спектр РНП по измерениям в четырех точках по длине волнны после 1-го и 7-го импульсов (рисунок 6.10), из которого нами установлено, что точки РНП на $\lambda=1,33$ и $1,55$ мкм отлично аппроксимируются полосами поглощения СТН промежуточного вида, которые, следовательно, и являются источником РНП на больших временах после импульса.

Аналогичная аппроксимация РНП на 4 длинах волн на малых временах ($<10^{-4}$ с) показала, что оно определяется широкой полосой поглощения собственных СТН с максимумом на 2,60 эВ и $FWHM=1,2$ эВ. Для РНП на коротких длинах волн после 7-го импульса, когда деформационные СТН уже почти распались, эта полоса продолжает быть доминирующей до, по меньшей мере, 0,1 с (рисунок 6.8). Для РНП на больших длинах волн полоса собственных СТН остается доминирующей до $\sim 5 \cdot 10^{-3}$, после чего доминирующими становятся полосы СТН промежуточного вида. При этом ход РНП на

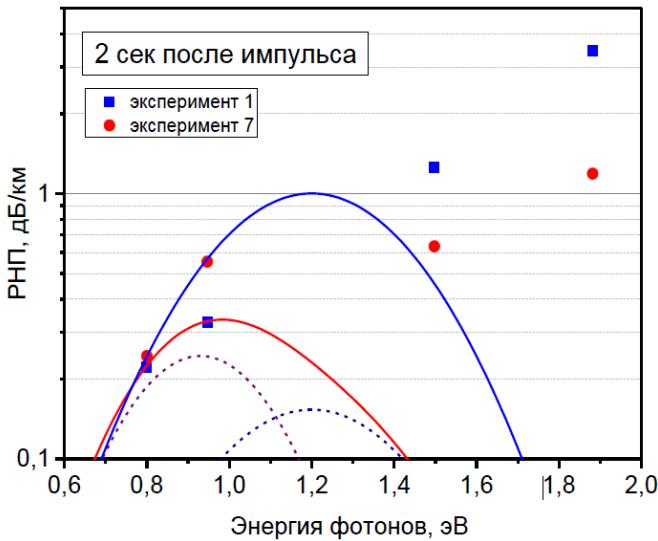


Рисунок 6.10 – РНП на длинах волн, соответствующих энергии фотонов 1,88, 1,50, 1,14 и 1,80 эВ ($\lambda=659, 828, 1310$ и 1550 нм), измеренное в 1-ом (синие символы) и 7-ом (красные символы) опытах через 2 с после импульса. Сплошные линии показывают аппроксимацию с помощью линейной комбинации полос STH промежуточного вида (пунктирные линии) с параметрами, взятыми из [251] (центры на 1,20 и 0,93 эВ, FWHM=0,56 и 0,42 эВ соответственно) [232], [274].

$\lambda=1310$ и 1550 нм и после 1-го импульса, и после 7-го качественно одинаков, так как определяется одними и теми же полосами STH тех же видов (собственного и промежуточного), а полосы распавшихся к 7-му импульсу деформационных STH на этих длинах волн не работают.

6.5.3. Появление собственных и промежуточных STH после распада деформационных STH

Итак, при импульсном воздействии ионизирующего излучения с мощностью дозы $4 \cdot 10^8$ – $2 \cdot 10^{10}$ Гр/с (см. Таблицу 6.1) радиационно индуцированная перестройка сетки стекла с практически полным подавлением деформационных STH завершается к сравнительно небольшой дозе – 440 Гр. Сравнение временных ходов РНП на четырех длинах волн дало также ответ на вопрос, во что превращаются деформационные STH после своего распада.

Мы построили временной ход разности РНП после 7-го и 1-го импульсов на каждой из четырех длин волн (рисунок 6.11). Видно, что после 7-го импульса в сетке стекла образовались дополнительные РЦО, которых не было после 1-го импульса, произведенного с примерно такой же дозой. Из-за малости времени жизни этого

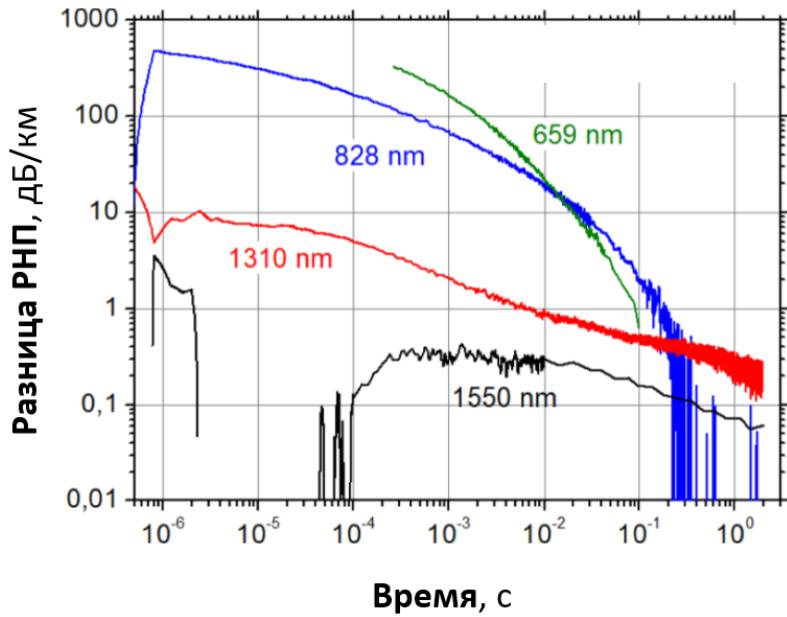


Рисунок 6.11 – Временной ход дополнительного РНП, проявившегося после 7-го импульса (разность РНП, измеренного после 7-го и после 1-го импульсов) на длинах волн 659 нм (зеленая кривая), 825 нм (синяя), 1310 нм (красная) и 1550 (черная) [232].

дополнительного РНП (оно распадается практически полностью за 1 с) можно с уверенностью заключить, что это STH, а так как дополнительное РНП монотонно зависит от длины волны, судя по 4 спектральным точкам (рисунок 6.11, ср. рисунок 6.10), то можно предположить, что мы имеем дело с теми же полосами поглощения, что и раньше (полоса собственных STH на 2,60 эВ и полосы промежуточных STH на 1,20 и 0,93 эВ). Временной ход РНП на $\lambda=659$ нм выглядит как абсолютно гладкая кривая, которая точно была аппроксимирована кинетикой второго порядка (6.1). Это подтвердило, что дополнительное РНП на $\lambda=659$ нм обусловлено одним РЦО – очевидно, широкой полосой собственных STH с центром на 2,60 эВ и FWHM=1,2 эВ (Глава 5, [32], [232]).

Временной ход на $\lambda=828$ нм, казалось бы, такой же гладкий, но он уже не описывается одним РЦО – на малых временах РНП меньше, чем на $\lambda=659$ нм, как и должно быть для хвоста полосы с максимумом на более короткой длине волны $\lambda=477$ нм (2,6 эВ). Но на больших временах картина меняется на противоположную. Это связано с тем, что в игру вступают STH промежуточного вида, влияние которых, как видно из рисунка 6.10, на $\lambda=659$ нм было пренебрежимо мало.

РНП на $\lambda=1310$ и 1550 нм качественно одинаковое. На малых временах – превалирующий эффект от хвоста полосы собственных STH; на больших – от STH

промежуточного вида. При этом вблизи 10 мс наблюдается перегиб на кривой РНП на $\lambda=1310$ нм, что свидетельствует об «переключении» доминирующего STH с короткоживущего на более долгоживущий (с собственных STH на STH промежуточного вида). На $\lambda=1550$ нм перегиб временного хода не заметен из-за большей зашумленности кривой и экспериментальной ошибки в области $\sim 10^{-6} - 10^{-4}$ с которые, в свою очередь, связаны с малостью дополнительного РНП на этой длине волны. Таким образом, полный распад деформационных STH увеличивает РНП на $\lambda=1550$ нм лишь на $\sim 1\%$. Поэтому-то мы выше и сделали вывод, что временной ход РНП в оптимизированных нелегированных ВС (например, 1510) на $\lambda=1550$ нм не меняется при многократных облучениях с увеличивающейся и уменьшающейся дозой в импульсе (зависимость РНП от дозы в любой момент времени после импульса не отклоняется от универсального степенного закона с малым показателем, рисунки 6.5 а, б, в) [252].

Итак, распад деформационных STH при импульсном облучении при суммарной дозе ~ 440 Гр приводит к образованию собственных STH и STH промежуточного вида. Это означает, что на месте сильно деформированных («сжатых») фрагментов сетки стекла образуются фрагменты с меньшей степенью деформированности (сжатия). Вероятно, образуются и фрагменты совсем не сжатые, но они не создают STH и поэтому не проявляются оптически. Собственно, поэтому мы и вправе отнести полосы STH вблизи на 1,20 и 0,93 эВ к некому «промежуточному» виду STH, раз они возникают в результате распада деформационных STH, а значит, характеризуются меньшей степенью деформированности, чем последние. С другой стороны, полосы STH на 1,20 и 0,93 эВ, как нами установлено выше (рисунки 6.5 в, 6.8 и 6.10), отвечают за РНП на больших временах после импульсного воздействия ($>1-10$ мс), которое обладает большим временем жизни, чем РНП от собственных STH на малых временах после воздействия. Значит, они располагаются на более сжатых фрагментах сетки, а следовательно, и относятся к **промежуточному** виду РНП по степени деформированности (сжатия) сетки между деформационными и собственными.

6.6. Выводы из главы 6

Важнейшим практическим результатом работы является то, что нелегированные ВС, полученные по оптимизированной технологии для обеспечения высокой стойкости к непрерывному γ -излучению, проявляют высокую стойкость и к интенсивному импульсному рентгеновскому излучению.

Установлены физические механизмы РНП в нелегированных ВС на субсекундных временах после импульсного воздействия и пути дополнительного снижения РНП 1) оптимизацией технологических режимов получения ВС (включая тонкую подстройку температуры вытяжки),

2) радиационным упрочнением предварительным воздействием самого импульсного облучения на ВС и 3) выбором оптимальной интенсивности рабочего светового сигнала уже при эксплуатации ВС в условиях возможного импульсного воздействия ионизирующего излучения.

Определены особенности радиационно индуцированной перестройки сетки кварцевого стекла ВС под действием интенсивного импульсного излучения.

Более развернуто выводы могут быть сформулированы следующим образом.

Установлено, что дозная зависимость РНП в оптимизированных нелегированных ВС описывается степенным законом с показателем $q \sim 0,2, -0,5$, что означает стремление к насыщению с дозой. В то же время дозная зависимость РНП у германосиликатных ВС близка к линейной ($q \sim 0,7-1,0$). Поэтому РНП в оптимизированных нелегированных ВС меньше, чем у германосиликатных ВС начиная с дозы ~ 2 Гр, при этом превосходство нелегированных ВС только растет с увеличением дозы. Нелегированные ВС, оптимизированные для случая непрерывного γ -излучения, являются и наиболее стойкими к интенсивному импульсному облучению, что опровергает предыдущее представление о невозможности оптимизации ВС одновременно к обоим типам воздействия.

Анализ временного хода РНП оптимизированных нелегированных ВС после воздействия показал, что на малых временах (от $\sim 0,1$ мкс и до $\sim 1-10$ мс) РНП определяется поглощением собственных STH, а на больших временах ($>1-10$ мс) – более долгоживущими STH промежуточного вида. Сделана оценка времени жизни STH обоих видов, которое составило ~ 10 мкс (собственные STH) и $\sim 1-2$ с (промежуточные STH) при комнатной температуре и при световой мощности 10 мВт на $\lambda = 1,55$ мкм.

Повышение температуры импульсного облучения приводит к снижению РНП на малых временах из-за уменьшения времени жизни собственных STH и к некоторому увеличению РНП на больших временах из-за увеличения степени деформированности сетки при ее более сильных термических колебаниях, что благоприятствует возникновению STH промежуточного вида. Повышение интенсивности зондирующего светового сигнала дает сходный эффект: уменьшение РНП на малых временах из-за фотообесцвечивания собственных STH и повышение РНП на больших временах, что вызвано увеличением интенсивности колебаний сетки стекла при поглощении фотонов, повышением степени деформированности сетки, т.е. фактически повышением температуры сердцевины ВС.

Снижение температуры до отрицательных значений (равно как и снижение интенсивности зондирующего света) приводят к столь значительному повышению времени жизни собственных STH, что весь временной ход РНП оказывается обусловленным только ими, а какого-либо влияние STH промежуточного вида на форму временного хода РНП не прослеживается.

Наши результаты по влиянию интенсивности света на временной ход РНП открывает возможность оптимизации рабочего светового сигнала при практических применениях ВС в условиях импульсного воздействия: мы выбираем большую интенсивность света (милливатты), если рассчитываем на возвращение ВС в рабочее состояние уже на малых временах, и малую интенсивность (микроватты), если рассчитываем на работу ВС только на больших временах.

Изменение температуры вытяжки нелегированного ВС на 20-30 °С позволяет снизить РНП при будущем его применении при импульсном воздействии либо на малых временах после импульса, либо на больших. Эффект обусловлен тем, что температура вытяжки влияет на степень деформированности сетки, т.е. на соотношение STH собственного и промежуточного видов, возникающих под воздействием ионизирующего излучения.

Предварительное импульсное облучение дозой ~100-200 Гр нелегированных ВС, полученных при технологических режимах, отклонившихся от оптимальных, приводит к снижение РНП, обусловленного собственными STH, при последующих облучениях. Этот способ радиационного упрочнения ВС практически применим, так как приводит лишь к незначительному повышению постоянных оптических потерь в ВС (на ~0,1-0,2 дБ/км на $\lambda=1,55$ мкм).

Построена физическая картина радиационно индуцированной перестройки сетки стекла нелегированного ВС при импульсном воздействии. Полное разрушение полос поглощения деформационных STH на 1,63 и 1,88 эВ происходит уже при дозе ~440 Гр, что на четыре порядка величины меньше, чем в случае непрерывного γ -облучения. Столь быстрое завершение перестройки происходит в силу огромной мощности дозы импульсного воздействия ($10^8 - 10^{10}$ Гр/с) по сравнению с 1-10 Гр/с при γ -облучении. Зависимость течения перестройки от мощности дозы объясняется тем фактом, что радиационный разрыв одновременно нескольких близлежащих связей благоприятствует релаксации фрагмента сетки в недеформированное состояние.

Установлено, что STH деформационного вида при своем распаде превращаются в STH промежуточного вида, возникающие на менее деформированных (менее сжатых) фрагментах сетки стекла, чем у деформационных STH, и в собственные STH, соответствующее еще менее деформированной сетке. Таким образом, общее направление перестройки такое же, как и при многократно менее интенсивном непрерывном γ -облучении: уменьшение степени сжатия сетки.

Обосновано, что «новые» STH с полосами поглощения на 1,2 и 0,93 эВ образуют отдельный вид STH между собственными и деформационными по длине связи Si–O, необходимой для их появления. Этим и объясняется присвоенное название этому новому виду STH – «промежуточный».

Заключение

Таким образом, в данной работе созданы физические основы получения трех типов радиационно-стойких волоконных световодов (ВС) на основе кварцевого стекла: 1) **многомодовых ВС с большим диаметром сердцевины для применений в видимом спектральном диапазоне**, в частности, в системах оптической диагностики плазмы Международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР, 2) **активных эрбьевых ВС для космических применений**, и 3) **одномодовых ВС для применений на длинах волн оптической связи $\lambda \sim 1,3\text{--}1,55$ мкм** в датчиках и локальных системах связи в атомной энергетике, на экспериментальных термоядерных реакторах и на космических аппаратах.

При этом для радиационно-стойких одномодовых ВС исследованы механизмы радиационно-наведенного поглощения (РНП) и пути их подавления для двух типов воздействия: **1) непрерывное γ -излучение и 2) интенсивное импульсное рентгеновское излучение.**

Получены новые знания о радиационно-индуцированных **автолокализованных дырках** (АД), являющихся, как установлено в работе, основным источником РНП на длинах волн оптической связи $\lambda \sim 1,3\text{--}1,55$ мкм.

Более подробно, результаты работы состоят в следующем.

1. Идентифицированы радиационные центры окраски (РЦО), ответственные за РНП в ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ в видимом спектральном диапазоне. Определены **критерии выбора синтетического кварцевого стекла для сердцевины** радиационно-стойких ВС – для малых доз (<1 МГр) оптимально стекло с большим содержанием гидроксила и малым содержанием хлора, для больших доз (>1 МГр) – стекло с малым содержанием обеих примесей.

Определены механизмы образования и подавления предшественников РЦО в процессе синтеза преформы ВС нанесением фторсиликатной оболочки на стержень из кварцевого стекла и пути оптимизации этого процесса для повышения радиационной стойкости.

Разработаны радиационно-стойкие ВС в алюминиевом покрытии, содержащие молекулярный водород в стекле. По радиационной стойкости в видимом спектральном диапазоне они радикально превзошли зарубежные радиационно-стойкие ВС в сравнительных экспериментах, проведенных в рамках Проекта ИТЭР в России и за рубежом. В НИЦ «Курчатовский институт» планируется использование разработанных нами ВС в системах оптической диагностики плазмы строящегося реактора ИТЭР.

2. Разработаны радиационно-стойкие активные эрбьевые ВС в углеродном покрытии, содержащие молекулярный водород в стекле. Установлено, что при такой конструкции эрбьевые ВС сохраняют генерационные свойства в резонаторе волоконного лазера при дозах в **25-30 раз**

больших; следовательно, можно ожидать соответствующее многократное продление времени жизни эрбьевого ВС в космосе.

3. Продемонстрирована подача молекулярного водорода для подавления РЦО по продольным отверстиям в оболочке микроструктурированного ВС, которая может использоваться *in situ*, непосредственно при работе ВС в радиационном поле.

4. Обнаружены новые виды радиационно-индуцированных **автолокализованных дырок** (АД) в ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ и изучены их оптические свойства. Предложена модель, классифицирующая три вида АД – собственные, деформационные и промежуточные. Виды отличаются длиной связей Si–O, временем жизни и спектральным положением полос поглощения.

Собственные АД характеризуются большой длиной связей Si–O, а деформационные АД – малой длиной связей Si–O. Соответственно, время жизни и энергия автолокализации наименьшие у собственных АД, и наибольшие у деформационных АД.

Установлено, что интенсивность полос поглощения АД всех видов зависит от параметров получения преформы и вытяжки ВС и увеличивается с ростом фиктивной температуры стекла ВС и с увеличением удлинения сердцевины (т.е. с ростом ее поперечного сжатия). Обнаружена и объяснена зависимость интенсивности полос поглощения различных видов АД от температуры облучения и от интенсивности распространяющегося по ВС света.

Обнаружены и объяснены **особенности радиационно-индуцированной перестройки сетки стекла** под действием интенсивного импульсного ионизирующего излучения. При перестройке исчезают сильно сжатые связи Si–O и, соответственно, деформационные АД. Установлено, что вместо деформационных АД возникают промежуточные и собственные АД. Перестройка сетки при этом происходит уже при сравнительно малых дозах, что обусловлено ускорением процесса перестройки при одновременном разрыве нескольких близлежащих связей.

5. Установлены параметры синтеза преформ и параметры вытяжки **радиационно-стойких одномодовых ВС** $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ для применений на длинах волн оптической связи $\lambda \sim 1,31\text{--}1,55$ мкм. При оптимальных параметрах подавляется вхождение хлора в стекло, снижается фиктивная температура стекла и степень сжатия связей Si–O. Как следствие, подавляются оба фактора РНП: Cl⁰-центр и АД.

Установлено, что РНП в оптимизированных ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ сравнимо с РНП в ВС $\text{F:SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ фирмы «Фуджикура», обладающих рекордной радиационной стойкостью.

6. Исследовано РНП в одномодовых ВС на субсекундных временах после **интенсивного импульсного воздействия рентгеновского излучения**.

Установлено, что ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ с оптимизированной стойкостью к непрерывному γ -излучению проявляют **высокую стойкость и к интенсивному импульльному воздействию**, при этом они значительно превосходят по стойкости германосиликатные ВС, считавшиеся ранее более стойкими, чем нелегированные ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$.

Установлены РЦО, определяющие РНП в ВС $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$ на субсекундных временах после интенсивного импульсного воздействия. Это АД двух видов: собственные АД на малых временах (<1 мс) и промежуточные АД на больших временах после воздействия (>10 мс).

Найден и обоснован путь дальнейшего снижения РНП либо на малых, либо на больших временах после импульсного воздействия в зависимости от требуемого момента времени восстановления прозрачности ВС. Это делается выбором 1) температуры вытяжки ВС и/или 2) температуры ВС во время импульсного воздействия и/или 3) интенсивности рабочего светового сигнала в ВС.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

1) Органичным развитием данной работы было бы исследование и оптимизация радиационной стойкости волоконных брэгговских решеток – чувствительного элемента перспективных внутриреакторных датчиков температуры, деформации и давления.

2) В последние годы приобрела актуальность задача создания внутриреакторных волоконных датчиков интенсивности ядерной реакции, использующих эффект радиолюминесценции в ВС на основе легированного кварцевого стекла. Для таких датчиков требуется снижение радиационно индуцированных потерь в люминесцирующем ВС, которого можно добиться, в том числе с использованием методов, разработанных в данной работе.

3) Параллельно с нашим исследованием происходило развитие «револьверных» ВС с полой сердцевиной. Представляется перспективным исследование возможности их применения в качестве транспортных ВС во внутриреакторных датчиках. Также интерес представляет исследование возможности применение полых ВС, наполненных газом, в качестве чувствительного элемента радиолюминесцентных датчиков.

Список сокращений и условных обозначений

АЭС – атомная электростанция

ВБР – волоконная брэгговская решетка показателя преломления

ВОГ – волоконно-оптический гироскоп

ВС – волоконный световод

«нелегированный» ВС – ВС с химическим составом сердцевины/оболочки $\text{SiO}_2/\text{F:SiO}_2$

«азотный» ВС – ВС с химическим составом сердцевины/оболочки $\text{N:SiO}_2/\text{SiO}_2$

«германосиликатный» ВС – ВС с химическим составом сердцевины/оболочки $\text{GeO}_2:\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$

И-3000, ЛИУ-10М, ЛИУ-30М – линейные ускорители электронов во РФЯЦ-ВНИИЭФ

ИИ – ионизирующее излучение

ИТЭР – International Thermonuclear Experimental Reactor ITER, Международный термоядерный экспериментальный реактор ИТЭР

КДЦ-1, SiODC-I – кислорододефицитный центр первого типа, кислородная вакансия в сетке кварцевого стекла, $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$

КДЦ-2, SiODC-II – кислорододефицитный центр второго типа, двухкоординированный атом кремния, $=\text{Si}:$

КС-4В, КУ-1, Suprasil F-300, Suprasil F-100, STU – типы синтетического кварцевого стекла

ЛД – лазерный диод, полупроводниковый лазер

НАК – немостиковый атом кислорода в сетке стекла, $\equiv\text{Si}-\text{O}\bullet$

ПАНДА – тип лвулучепреломляющего ВС, действие которого обеспечивается напрягающими стержнями в оболочке

РЛ – радиолюминесценция

РР – рэлеевское рассеяние

РНП – радиационно наведенное поглощение света

РЦО – радиационный центр окраски

СД, АД – самозахваченная (автлокализованная) дырка в сетке стекла

УФ, ИК – ультрафиолетовый и инфракрасный спектральный диапазоны

ФД – фотодиод

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

E' -центр – трехкоординированный атом кремния, $\equiv\text{Si}\bullet$

E'_β -центр – трехкоординированный атом кремния, модифицированный близлежащим атомом водорода, $\equiv\text{Si}\bullet \dots \text{H}-\text{Si}\equiv$

FWHM – full width at half maximum, полная ширина полосы поглощения на половине ее высоты

H(I)-центр – трехкоординированный атом кремния, одна из связей которого замкнута на атом водорода

LTIRA – low temperature infrared absorption, низкотемпературное РНП с максимумом на ~1,6-2,2 мкм

MCVD – modified chemical vapor deposition, процесс для получения преформ ВС химическим осаждением стекла из парогазовой фазы на внутреннюю поверхность трубы

NA – numerical aperture, числовая апертура

NBOHC – non-bridging oxygen hole center, немостиковый атом кислорода в сетке кварцевого Стекла

OTDR – optical time-domain reflectometry, метод измерение оптических потерь в ВС по величине сигнала обратного рассеяния света в ВС

OVD – outside vapor deposition, метод получения преформ ВС осаждением слоя стекла на опорный стержень

PSF – pure-silica fiber, ВС с химическим составом сердцевины/оболочки SiO₂/F:SiO₂

POD – plasma outside deposition, процесс для получения преформ ВС осаждением слоя фторсиликатного стекла на опорный стержень в плазме СВЧ-разряда

PCVD – plasmachemical vapor deposition, процесс для получения преформ ВС химическим осаждением стекла из парогазовой фазы на внутреннюю поверхность трубы в плазме СВЧ-разряда

rod-in-tube – «штабик в трубке», получение преформы путем размещения сердцевины внутри трубы и их сплавления

SMF-28 – стандартный германосиликтаный ВС для волоконно-оптической связи

SPCVD – surface plasmachemical vapor deposition, разновидность PCVD-процесса, в которой для перемещения зоны осаждения вдоль трубы используются поверхностные плазменные волны

STH – self-trapped hole, самозахваченная (автокализованная) дырка в сетке стекла

VAD – vapor axial deposition, метод получения преформ ВС осевым осаждение стекла из парогазовой фазы на опорный стержень

VB – valence band, валентная зона

Список литературы

1. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
2. Overview of radiation induced point defects in silica-based optical fibers / S. Girard [et al.] // Reviews in Physics. – 2019. – Vol. 4. –100032.
3. Defect-free vitreous networks: the idealized structure of SiO₂ and related glasses / A.C. Wright, L. Skuja // Defects in SiO₂ and related dielectrics: science and technology / Ed. By G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom: NATO Science series. Dodrecht: The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. – 2000. – P. 1-36.
4. Silicon dioxide. Silicon. Class Notes / S. Nagpal // URL: <https://classnotes.org.in/class11/chemistry/p-block-elements/silicon-dioxide-silica/> (дата обращения 06.03.2024).
5. Strained Si-O-Si bonds in amorphous SiO₂ materials: a family member of active centers in radio, photo, and chemical responses / K. Awazu, H. Kawazoe // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, no. 10 – P. 6243-6262.
6. Fictive temperature and the glassy state / J. C. Mauro, R. J. Loucks, P. K. Gupta // Journal of American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92, no. 1 – P. 75–86.
7. Properties and structure of vitreous silica. I / R. Bruckner // Journal of Non-Crystalline Solids. –1970. – Vol. 5. – P. 123-175.
8. Rayleigh scattering and fictive temperature in VAD silica glass with heat treatment / S. Todoroki, S. Sakaguchi // Journal of Ceramic Society of Japan. – 1997. – Vol. 105, no. 1221. – P. 377-380.
9. Analysis of excess scattering in optical fibers / P. Mazumder, S.L. Logunov, S. Raghavan // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 96, no. 8. – P. 4042-4049.
10. Optical properties of defects in silica / L. Skuja // Defects in SiO₂ and related dielectrics: science and technology / Ed. By G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom: NATO Science series. Dodrecht. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. – 2000. – P. 73-116.
11. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide / L. Skuja // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 239. – P. 16-48.
12. A new intrinsic defect in amorphous SiO₂: Twofold coordinated silicon / L.N. Skuja [et al.] // Solid State Communications. – 1984. – Vol. 50, no. 12. – P. 1069-1072.
13. Optical transitions and EPR properties of two-coordinated Si, Ge, Sn and related H(I), H(II) and H(III) centers in pure and doped silica from ab initio calculations / G. Pacchioni, R. Ferrario // Physical Review. – 1996. – Vol. B59. – P 6090-6095.

14. Radiation induced generation of non-bridging oxygen hole center in silica: intrinsic and extrinsic processes / L. Vaccaro [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353, no. 5–7, – P. 586-589.
15. Vacuum ultraviolet optical absorption band of non-bridging oxygen hole centers in SiO₂ glass / H. Hosono [et al.] // Solid State Communications. – 2002. – Vol. 122. – P. 117-120.
16. Gamma radiation tests of potential optical fiber candidates for fibroscopy / O. Deparis [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1996. – Vol. 43, no. 6. – P. 3027-3031.
17. Determination of the visible range optical absorption spectrum of peroxy radiacals in gamma-irradiated fused silica / D.L. Griscom, M. Mizuguchi // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol.239. – P. 66-77.
18. Formation mechanisms of precursors of radiation-induced color centers during fabrication of silica optical fiber preform / A.L. Tomashuk, M.O. Zabezhailov // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109. – 083103.
19. Амосов А.В. Спектроскопические свойства, природа и механизмы образования радиационных парамагнитных центров окраски в кварцевых стеклах: диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, Государственный ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции оптический институт им. С.И. Вавилова. – Ленинград. 1985. – 404 с.
20. Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis / D.L. Griscom // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol. 357, no. 8-9. – P. 1945-1962.
21. Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: atomic chlorine, delocalized E'-center, and a triplet state / D.L. Griscom, E.J. Friebele // Physical Review B. – 1986. – Vol. 34. no. 11. – P. 7524-7533.
22. Gamma-ray induced absorption band at 770 nm in pure silica core optical fibers / K. Nagasawa [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 23. no. 5. – P. 606-611.
23. Gamma-rays-induced absorption bands in pure-silica-core fibers / K. Nagasawa, M. Tanabe, K. Yahagi // Japanese Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 23, no. 12. – P. 1608-1613.
24. Self-trapped holes in amorphous silicon dioxide / D.L. Griscom // Physical Review B. – 1989. – Vol. 40. no.. 6. – P. 4224-4227.
25. Electron spin resonance characterization of self-trapped holes in amorphous silicon dioxide / D.L. Griscom // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1992. – Vol. 149. no. 1-2. – P. 137-160.
26. Radiation hardening of pure-silica-core optical fibers: Reduction of induced absorption bands associated with self-trapped holes / D.L. Griscom // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 71. no. 2. – P. 175-177.

27. γ -ray-induced visible/infrared optical absorption bands in pure and F-doped silica-core fibers: are they due to self-trapped holes? / D.L. Griscom // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 349. – P. 139-147.
28. Spectroscopic manifestations of self -trapped holes in silica: theory and experiment / P.V. Chernov [et al.] // physica status solidi (b). – 1989. – Vol. 155. – P. 663-675.
29. Self-trapped holes in pure-silica glass: a history of their discovery and characterization and an example of their critical significance to industry / D.L. Griscom // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – Vol. 352, no. 23-25. – P. 2601-2617.
30. Радиационно-оптические свойства волоконных световодов на основе кварцевого стекла (обзор). / Е.М. Дианов [и др.] // Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10, № 3. С. 473-496.
31. γ -radiation resistance of aluminum-coated all-silica optical fibers fabricated using different types of silica in the core / D.L. Griscom, K.M. Golant, A.L. Tomashuk [et al.] // Applied Physics. Letters. – 1996. – Vol. 69, no. 3. – P. 322-324.
32. Optical transitions of self-trapped holes in amorphous SiO₂ / Y. Sasajima, K. Tanimura // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – 014204..
33. Влияние лазерного излучения на спектры наведенного поглощения волоконных световодов на основе кварцевого стекла / Дианов Е.М. [и др.] // Квантовая электроника. – 1984. – Т. 11, № 12. – С. 2480-2486.
34. Radiation effect in silica optical fiber exposed to intense mixed neutron–gamma radiation field / B. Brichard [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2001. – Vol. 48, no. 6. – P. 2069-2073.
35. Performance of special radiation-hardened optical fibers intended for use in the telecom spectral windows at a megagray level / A.L. Tomashuk [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science – 1998. – Vol. 45, no. 3, Part 3. – P. 1566-1569.
36. Radiation effects on silica-based optical fibers: recent advances and future challenges / S. Girard [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2013. – Vol. 60, no. 3. – P. 2015-2035.
37. Low-dose radiation-induced attenuation at infrared wavelengths for P-doped, Ge-doped and pure silica-core optical fibres / E. Regnier [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2007. – Vol. 54, no. 4. – P. 1115-1119.
38. Влияние температуры и уровня оптической мощности на наведенное поглощение в стеклянных волоконных световодах на основе чистого кварцевого стекла / Е.М. Дианов [и др.] // Квантовая электроника. – 1981. – Т. 8, № 9. – С. 1935-1944.
39. Обратимое фотообесцвечивание наведенного поглощения в волоконных световодах / Е.М. Дианов [и др.] // Квантовая электроника. – 1979. – Т. 6, № 5. – С. 1082-1083.

40. Optical investigation of the Cu ions diffusion into bulk lithium niobate / D. Sugaka et al. // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133, no. 4. – P. 965-972. DOI: 10.12693/APhysPolA.133.965
41. Photoactivated processes in optical fibers: generation and conversion mechanisms of twofold coordinated Si and Ge atoms / L. Giacomazzi // Nanotechnology. – 2017. – Vol. 28. – 195202. DOI: 10.1088/1361-6528/aa693b
42. *In situ* observation of the generation and annealing kinetics of E' centres induced in amorphous SiO₂ by 4.7 eV laser irradiation / F. Messina, M. Cannas // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 17, no. 25. – 3837. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/25/010> (дата обращения 21.03.2021).
43. Radiation effects on silica-based preforms and optical fibers—I: Experimental study with canonical samples / S. Girard [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Vol. 55, no. 6. – P. 3473-3481. DOI 10.1109/TNS.2008.2007297
44. Origins of radiation-induced attenuation in pure-silica-core and Ge-doped optical fibers under pulsed x-ray irradiation / V. De Michele [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol. 128. – 103101. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0014165> (дата обращения 21.03.2021).
45. Defects on oxide glasses / L. Skuja [et al.] // Physica Status Solidi (c). – 2005. – Vol. 2, no. 1. – P. 15-24. URL: <https://doi.org/10.1002/pssc.200460102> (дата обращения 22.03.2021).
46. Structure and ESR properties of self-trapped holes in pure silica from first-principles density functional calculations / S. Sicolo // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76. – 075121. URL: [10.1103/PhysRevB.76.075121](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075121).
47. Evaluation of distributed OFDR-based sensing performance in mixed neutron/gamma radiation environments / A. Boukenter [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2017. – Vol. 64, no. 1. – P. 61-67. DOI: 10.1109/TNS.2016.2606566.
48. Proton- and Gamma-Induced Effects on Erbium-Doped Optical Fibers / S. Girard [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2007. – Vol. 54, no. 6, Part 1. P. 2426-2434. DOI: 10.1109/TNS.2007.910859.
49. Neutron radiation effects on MOSFETs: theory and experiment / A.A. Witteles // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1968. – Vol 15, no. 6. – P. 126–132.
50. Ямпольский П.А. Нейтроны атомного взрыва // Государственное издательство литературы в области атомной науки и техники. – 1961 – 129 с.
51. ITER Design Description Document. WBS 5.5M. Radiation Effects. Appendix F. – 1998. – P. 146.
52. Brode H.L. A Review of Nuclear Explosion Phenomena Pertinent to Protective Construction. – 1964. URL: <https://www.rand.org/content/dam/rand/pubs/reports/2007/R425.pdf> (дата обращения 14.02.2022).

53. Optical absorption in commercial single mode optical fibers in a high energy physics radiation field / T. Wijnands [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Vol. 55, no. 4. – P. 2216–2222.
54. Absorption induced in optical waveguides by pulsed electrons as a function of temperature, low dose rate gamma and beta rays and 14 MeV neutrons / P.L. Mattern [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1975. – Vol. NS-22, no. 6. – P.2468-2474.
55. An overview of the modified chemical vapor deposition (MCVD) process and performance / S. Nagel, J.B. MacChesney, K. Walker // IEEE Transactions on Microwave Theory and Technics. NIQUES. – 1982. – Vol. MTT-30, no. 4, – P . 305-322.
56. Салганский М.Ю. Получение высоколегированного германосиликатного стекла и волоконных световодов на его основе с низкими оптическими потерями: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, ИХВВ РАН. – Н.-Новгород, 2011. – 136 с.
57. Study on pure silica core optical fibers / Li Jian [et al.] // Science in China. Series E-Technological Sciences. – 2008. – Vol.51, no. 1. – P. 58-64.
58. A new MCVD technique for increased efficiency of dopant incorporation in optical fiber fabrication / J. Kirchhof [et al.] // Crystal Research and Technology. – 1990. –Vol. 25. – P. 29–34.
59. Высокоапertureные световоды на основе кварцевого стекла, легированного фтором / Гурьянов А.Н. [и др.] // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, no. 7. – P. 887–891.
60. Легирование заготовок волоконных световодов методом пропитки пористого слоя / В.Ф. Хопин [и др.] // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 3. – С 363-368.
61. Synthesis of fluorine-doped silica glass by means of an outside deposition technique using a microwave plasma torch / A.S. Biriukov [et al.] // Soviet Lightwave Communications. – 1993. – Vol. 3, no. 1. – P. 1-12. URL: <https://www.researchgate.net/publication/233388085> (дата обращения 04.04.2021).
62. Холодков А.В. Люминесцентные свойства ионов Er^{3+} в аморфных силикатах, полученных методом плазмохимического осаждения: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, НЦВО РАН. – М., 2007. – 21 с.
63. UV absorption and luminescence in silicon oxynitride prepared by hydrogen-free SPCVD-process / E.M. Dianov et al. // Optical Materials. – 1996. –Vol.5, no. 3. – P. 169-173.
64. Голант К.М. Волоконные световоды с малыми потерями, сформированные плазмохимическим осаждением кварцевого стекла с СВЧ-разрядах: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук», Научный центр волоконной оптики при ИОФ РАН. – М., 1996. – 54 с.

65. Low-hydrogen silicon oxynitride optical fibres prepared by SPCVD / E.M. Dianov [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 1995. – Vol. 13, no. 7. – P. 1471-1474.
66. Получение заготовок волоконных световодов с фторсиликатной оболочкой и кварцевой сердцевиной в плазме высокочастотного индукционного разряда атмосферного давления / Л.М. Блинов [и др.] // Высокочистые вещества. – 1989. – № 5 – С. 229-236.
67. Получение легированных фтором слоев кварцевого стекла в СВЧ-разряде пониженного давления / Л.М. Блинов [и др.]// Письма в ЖТФ. – 1991. – Т. 17, № 19. – С. 87-91.
68. Corning specialty optical fibers / V. Kozlov // Всероссийская конференция по волоконной оптике. BKBO, RFOC. Пермь 12-14 октября 2011. – URL: <http://www.fibopt.ru/rfo2011/presentation/B9-1.pdf> (дата обращения 19.03.2024).
69. The outside vapor deposition method of fabricating optical waveguide fibers / M.G. Blankenship, C.W. Deneka // IEEE Journal of Quantum Electromics. – 1982. – Vol. QE-18, no. 10. – P. 1418–1423.
70. Технология изготовления волоконных световодов / О. Голодюк // Интернет-издание «DOKUMEN.TIPS». – 21614. URL: <https://dokumen.tips/documents/-5681578e550346895dc521c7.html> (дата обращения 23.04.2021).
71. Recent developments in vapor phase axial deposition / H. Murata // Journal of Lightwave Technology. – 1986. – Vol. 4, no. 8. – P. 1026-1033.
72. Бубнов М.М. Физические основы процесса вытяжки волоконных световодов с малыми потерями: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Научный центр волоконной оптики РАН. – М., 2009. – 321 с.
73. Strength improvement and fusion splicing for carbon-coated optical fiber / N. Yoshizawa, H. Tada, Y. Katsuyama // Journal of Lightwave Technology. – 1991, Vol. 9, no. 4. – P. 417-421. DOI: 10.1109/50.76652.
74. Моделирование метода намораживания металлического покрытия на волоконные световоды / А.С. Бирюков, В.А. Богатырев, А.Г. Хитун // Журнал технической физики. –1997. –Т. 67, № 1. – С. 100-109.
75. Fluorine-doping concentration and fictive temperature dependence of self-trapped holes in SiO₂ glasses / R.P. Wang [et al.]// Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98. – 023701. DOI: 10.1063/1.1980536.
76. Super-high-strength metal-coated low-hydroxyl low-chlorine all-silica optical fibers / V.A. Bogatyryov [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1996. – Vol. 43, no. 3. P. 1057-1060.
77. Silica fibres with silicon oxynitride core fabricated by plasmachemical technology / V.A. Bogatyryov [et al.] // Optical Fiber Communication. OFC'95. San Diego, CA, USA. Technical Digest. – 1995. – P. 266-268.

78. Nitrogen doped silica core fibres: a new type of radiation-resistant fibre / E.M. Dianov [et al.] // Electronics Letters. – 1995. – Vol. 31, no. 17. – P. 1490-1491.
79. Low-loss nitrogen-doped silica fibers: the prospects for applications in radiation environments / E.M. Dianov [et al.] // Optical Fiber Communication. OFC'96, 25 Feb.- 1 March, San Jose, USA. Technical Digest. – 1996. – TuL5.
80. Gamma-rays and pulsed X-ray radiation responses of nitrogen-, germanium-doped and pure silica core optical fibers / S. Girard [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2004. – Vol. 215. – P. 187–195.
81. Radiation resistant single-mode optical fibers / K. Aikawa [et al.] // Fujikura Technical Review. – 2008. URL:
https://www.fujikura.co.jp/eng/rd/gihou/backnumber/pages/_icsFiles/afieldfile/2008/08/29/37e_03.pdf
 (дата обращения 19.03.2024).
82. Matthijsse P. et al. Fluorine-doped optical fiber // U.S. Patent 7689093, Mar. 30, 2010.
83. Optical absorption in commercial single mode optical fibers in a high energy physics radiation field / T. Wijnands [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Vol. 55, no. 4. – P. 2216–2222. DOI 10.1109/TNS.2008.2001859
84. Radiation tolerant optical fibers: From sample testing to large series production / T. Wijnands [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 2011. – Vol. 29, no. 22. – P. 3393–3400. DOI: 10.1109/JLT.2011.2168512
85. ^{60}Co γ -ray-induced intrinsic defect processes in fluorine-doped synthetic SiO_2 glasses of different fluorine concentrations / K. Kajihara [et al.] // Material Science and Engineering B. – 2009. – Vol. 161. – P. 96–99. DOI:10.1016/j.mseb.2008.11.002
86. Urbach rule in solid state physics / I. Studenyak, M. Kranjčec, M. Kurik // International Journal of Optics and Applications. – 2014. – Vol. 4, no. 3. – P. 76-83. DOI: 10.5923/j.optics.20140403.02
87. Radiation trap centers in vitreous silica / A.V. Amosov, I.M. Vasserman, D.M. Yudin // Proceedings of the 9th International Congress on Glass. Versailles, France. – 1971. – Vol. 1. – P. 707-719.
88. Radiation effects in hydrogen impregnated vitreous silica / G.E. Shelby // Journal of Applied Physics. – 1979. – Vol. 50, no. 5. – P. 3701-3706.
89. Пострадиационные фото- и термостимулированные процессы образования центров H(I) и H(II) в кварцевых стеклах / А.В. Амосов [и др.] // Физика и химия стекла. 1986. – Т. 12, № 2. – С. 216-221.
90. Interaction of hydrogen and deuterium with silica optical fibers: a review / J. Stone // Journal of Lightwave Technology. – 1987. – Vol. 5, no. 5. P. 712-733.

91. Роль технологических примесей водорода и хлора в процессах образования РЦО / А.В. Амосов [и др.] // Физика и химия стекла. – 1983. – Т. 9, № 6. – С. 741-743.
92. Парамагнитные центры на поверхности раскола кварца. Взаимодействие с молекулами H₂ и D₂ / В.А. Радциг // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 2, № 2. – С. 456-464.
93. Взаимодействие водорода с собственными дефектами кварцевого стекла / Е.М. Дианов, В.О. Соколов, В.Б. Сулимов // Препринт № 260 Института общей физики АН СССР, Москва, 1986. 23 с.
94. Cause of the radiation-induced 2 eV absorption in pure-silica core fibers and hydrogen-treatment to suppress the absorption / K. Nagasawa, R. Tohmon, Y. Ohki // 4th International Conference on Optical Fiber Sensors. Tokyo. Technical Digest. – 1986. – P. 335-338.
95. Improvement of radiation resistance of pure silica core fibers by hydrogen treatment / K. Nagasawa [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 24. – P. 1224-1228.
96. The role of hydrogen as a radiation protection agent at low temperature in a low-OH, pure silica optical fiber / B.D. Evans // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1988. – Vol. 35. – P. 1215-1220.
97. Radiation-hardened optical fibers for high dosage space applications / A.E. Miller [et al.] // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1992. – Vol. 244. – P. 3-8.
98. Enhanced radiation resistance of high-OH silica optical fibers / P.B. Lyons, L.D. Looney // Proceedings of the SPIE. – 1992. – Vol. 1791. – P. 286-296.
99. γ -radiation-induced absorption in pure-silica-core fibers in the visible spectral region: the effect of H₂-loading / A.L. Tomashuk [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1998. – Vol. 45, no. 3, Part 3. – P. 1576-1579.
100. Radiation induced absorption of hydrogen-loaded pure silica optical fibers with carbon coating for ITER diagnostics / A. Gusarov [et al.] // Fusion Engineering and Design. – 2020. – Vol. 151. – 111356. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2019.111356.
101. Fluoride glasses as materials for radiation optics / V.A. Stepanov [et al.] // Proc. XIII Int. Symp. Non-Oxide Glasses. Pardubice, Czech Republic). – 2002. – Part II. – P. 674-677.
102. Gamma irradiation effect on Rayleigh scattering in low water peak single-mode optical fibers / J. Wen [et al.] // Optics Express. – 2011. – Vol. 19, no. 23. – 23271.
103. Quantitative measurement of γ -ray and e-beam effects on fiber Rayleigh scattering coefficient / Y. Chen [et al.] // Photonic Sensors. – 2020. – Vol. 11. – P. 298–304. DOI: 10.1007/s13320-020-0580-7
104. Radiation effects on silica-based optical fibers: recent advances and future challenges / S. Girard [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2013. – Vol. 60, no. 3. – P. 2015-2035.
105. Fibers and sensors for monitoring nuclear power plants operation / O.V. Butov [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 2014. – Vol. 9157. – 91570X. DOI: 10.1117/12.2059041.

106. Overview of prototype fiber optic sensors for future application in nuclear environment / III J.W. Berthold // Proceedings of the SPIE. – 1994. – Vol. 2425. – P. 74-83.
107. Potential benefit of fibre optics in nuclear applications: the case of decommissioning and waste storage activities / M. Decreton [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 1994. – Vol. 2425. – P. 2-10 (1994).
108. Specific features of fiber optics application in ITER / K. Yu. Vukolov et al. // Physics of Atomic Nuclei. – 2018. – Vol. 81, no. 7. – P. 1008-1014.
109. Radiation monitoring in mixed environments at CERN: from the IRRAD6 facility to the LHC experiments / F. Ravotti [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2007. – Vol. 54. – P. 1170–1177.
110. Diagnostic experience during deuterium–tritium experiments in JET, techniques and measurements / A.C. Maas et al. // Fusion Engineering and Design. – 1999. – Vol. 47, no. 2-3. – P. 247–265.
111. Effect of high-energy neutron flux on fiber optics in an active diagnostic on TFTR / S.F. Paul [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 1995. – Vol 66, no. 2. – P. 1252-1255.
112. The Laser MegaJoule: LMJ & PETAL status and program overview / J.-L. Miquel [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2016 – Vol. 688. – 012067.
113. The National Ignition Facility: enabling fusion ignition for the 21st century / G.H. Miller, E.I. Moses, C.R. Wuest // Nuclear Fusion. – 2004. – Vol. 44. – P. 228–38.
114. Overview of fiber optics in the natural space environment / C. Barnes [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 1990. – Vol. 1366. – P. 9-16.
115. Development for optical components for in-vessel viewing systems used for fusion experimental reactor / K. Obara [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 1994. – Vol. 2425. – P. 115-122.
- 116.. Fiber optic and television endoscopes for nuclear power engineering / Y.A Tarabrin, A.R. Matevosov, A.V. Teplenichev // Proceedings of the SPIE. 1994. – Vol. 2425. – P. 123-128.
117. Fibre-optic gamma-flux monitoring in a fission reactor by means of Cerenkov radiation / B. Brichard [et al.] // Measurement Science and Technology. – 2007. – Vol. 18. –P. 3257–3262. DOI: 10.1088/0957-0233/18/10/S32.
118. Quartz fiber calorimetry / P. Gorodetzky [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1995. – Vol. 361, no. 1–2. – P. 161-179. URL: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(95\)00295-2](https://doi.org/10.1016/0168-9002(95)00295-2) (дата обращения 21.08.2022).
119. Distributed optical fiber sensors / J.P. Dakin // Proceedings of the SPIE. – 1993. – Vol. 1797. – 179733. URL <https://doi.org/10.1117/12.141304> (дата обращения 01.08.2022).
120. Radiation-tolerant Raman distributed temperature monitoring system for large nuclear infrastructures / A. Fernandez Fernandez [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2005. – Vol. 52. – P. 2689–2694. DOI: 10.1109/TNS.2005.860736

121. Distributed temperature sensing using stimulated Brillouin scattering in optical silica fibers / T. Kurashima [et al.] // Optics Letters. – 1990. – Vol. 15. – P. 1038–1040.
122. Radiation resistance of single-mode optical fibres with view to in-reactor applications / P.F. Kashaykin [et al.] // Nuclear Materials and Energy. – 2021. – Vol. 27. – 100981. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.100981> (дата обращения 19.03.2024).
123. Fibre gratings and devices for sensors and lasers / J. Canning // Laser and Photonics Reviews. – 2008. – Vol. 2. – P. 275–289. DOI: 10.1002/lpor.200810010
124. Performance of Bragg and long-period gratings written in N- and Ge-doped silica fibers under γ -radiation / S.A. Vasiliev [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1998. – Vol. 45. – P. 1580–1583.
125. Fundamentals of the interferometric fiber-optic gyroscope / H.C. Lefevre // Optical Review. – 1997. – Vol. 4, no. 1A. – P. 20-27.
126. Enhanced radiation resistance of pure-silica-core polarization-maintaining PANDA optical fibers / A.L. Tomashuk [et al.] // Photonics Technology Letters. – 2019. – Vol. 31, no. 17. – P. 1413-1416. DOI: 10.1109/LPT.2019.2929656
127. Pulsed-X-ray-irradiation of radiation-resistant panda fibers: dependence on dose, probe light power, and temperature / A.L. Tomashuk [et al.] // Optical Materials. – 2020. – Vol. 109. – 110384. URL: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110384> (дата обращения 19.03.2024).
128. Radiation-resistant optical fiber amplifiers for satellite communications / L. Stampoulidis [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 2017. – Vol. 10096. – 100960H. URL: <https://doi.org/10.1117/12.2252086> (дата обращения 19.03.2024).
129. The European project HIPPO high-power photonics for satellite laser communications and on-board optical processing / E. Kehayas et al. // Proceedings of the SPIE. – 2017. – Vol. 10563. – 105635C. URL: <https://doi.org/10.1117/12.2304118> (дата обращения 10.01.2024).
130. Functional materials for tokamak in-vessel systems – status and developments / S.M. González de Vicente, E.R. Hodgson, T. Shikama // Nuclear Fusion. – 2017. – Vol. 57, no. 9. – 092009. URL: <https://doi.org/10.1088/1741-4326/aa6a5dNucl> (дата обращения 10.01.2024).
131. Diagnostic experience during deuterium–tritium experiments in JET, techniques and measurements / A.C. Maas et al. // Fusion Engineering and Design. – 1999. – Vol. 47, no. 2-3. – P. 247-265.
132. Performance of functional materials and components in a fusion reactor: the issue of radiation effects in ceramics and glass materials for diagnostics / M. Decreton, T. Shikama, E. Hodgson // Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 329-333. – P. 125–132.
133. Mechanism of dissolution of nuclear fuel in nitric acid relevant to nuclear fuel reprocessing / N. Desigan [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Vol. 312. – P. 141–149. DOI: 10.1007/s10967-017-5208-z

134. Applications for radiation processing of materials / M.R. Cleland, L.A. Parks, S. Cheng // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2003. – Vol. 208. – P. 66-73.
135. Core Conversion of VVR-K Research Reactors / F.M. Arinkin [et al.] // Atomic Energy. – 2017. – Vol. 123. P. 17–24.
136. Inertial confinement fusion: Review and perspective / T.H. Johnson // Proceedings of the IEEE. – 1984. – Vol. 72, no. 5. – P. 548 – 594. DOI: 10.1109/PROC.1984.12897
137. Generic diagnostic issues for a burning plasma experiment / G. Vayakis [et al.] // Fusion Science and Technology. – 2008. – Vol. 53, no. 2. – P. 699-750. URL: <https://doi.org/10.13182/FST08-A1684> (дата обращения 11.01.2024).
138. Бутов О.В. Физические свойства волоконных брэгговских решеток и устройств на их основе: диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, Московский физико-технический институт. – М., 2020. – 292 с.
139. Optical fiber sensor for deformation monitoring of fuel channels in industrial nuclear reactors / O.V. Butov [et al.] // 26th International Conference on Optical Fiber Sensors (OFS). Lausanne Vaud, Switzerland. – 2018. – TuE103.
140. Recent progress in applications of in-fibre Bragg grating sensors / Y.J. Rao // Optics and Lasers in Engineering. – 1999. – Vol. 31. – P. 297–324.
141. Dependence of the damage and transmission properties of fused silica fibers on the excimer laser wavelength / R.S. Taylor [et al.] // Applied Optics. – 1988. – Vol. 27, no.15. – P. 333124.
142. Fused silica fibers for the delivery of high power UV radiation / A.G. Artjushenko [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 1991. – Vol. 1420. – P. 149-156.
143. Improved all silica fibers for deep UV-application / J. Vydra, G. Schötz // Proceedings of the SPIE. – 1999. – Vol. 3596. – pp.165-175.
144. Radiation-resistant and radiation-sensitive silica optical fibers / A.L. Tomashuk, K.M. Golant // Proceedings of the SPIE. – 2000. – Vol. 4083. – P. 188-201.
145. Rad-hard optical fibres for diagnostics of experimental fusion reactors // Diagnostics for experimental thermonuclear fusion reactors. 2. Chapter / O. Deparis [et al.] / Ed. by Peter E. Stott, Giuseppe Gorini, Paolo Prandoni, Elio Sindoni. – Springer, Plenum Press, New York, 1998. – P. 291-295. // URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-5353-3_35 (дата обращения 08.09.2023).
146. Principle of operation of fibre optic dosimeter / A.L. Tomashuk [et al.] // Electronics Letters. –1999. – Vol. 35, no. 2. – P. 170-171.
147. Патент № 2133486 Российской Федерации, МПК G01T 1/00 (1995.01), G01T 1/06 (1995.01), G02B 6/00 (1995.01). Способ определения дозы ионизирующего излучения и волоконно-оптический датчик (его варианты): № 98104621/25 : заявл. 19.02.1998: опубл. 20.07.1999 / Бубнов М.М.,

- Голант К.М., Дианов Е.М., Николин И.В., Семенов С.Л., Томашук А.Л., Храпко Р.Р., Щебуняев А.Г. : заявитель Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики РАН // URL: https://www.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet (дата обращения 07.09.2023).
148. Round-robin evaluation of optical fibres for plasma diagnostics / B. Brichard [et al.] // Fusion Engineering and Design. – 2001. – Vol. 56-57. – P. 917 – 921.
 149. Round-robin irradiation test of radiation resistant optical fibers for ITER diagnostic applications / T. Kakuta [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – Vol. 307-311, Part 2. – P. 1277-1281. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01277-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01277-1)
 150. The role of fluorine-doped cladding in radiation-induced absorption of silica optical fibers / M.O. Zabekhailov [et al.]// IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2002. – Vol. 49, no.3. – P. 1410-1413.
 151. Радиационно наведенное поглощение света в заготовках для волоконных световодов на основе высокочистого кварцевого стекла / М.О. Забежайлов [и др.] // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 377-384.
 152. Механизмы поглощения света в гамма-облученных заготовках для волоконных световодов на основе высокочистого кварцевого стекла / М.О. Забежайлов [и др.] // Письма в ЖТФ – 2005. – Том 31, №. 12, – С. 16-20.
 153. Modified rod-in-tube method for low- loss step-index optical fiber / A. Utsumi [et al.] // Optical Fiber Communication Conference. OFC. Technical Digest. – 1979. – WF1. URL: <https://doi.org/10.1364/OFC.1979.WF1> (дата обращения 07.09.2023).
 154. Безгидроксильное кварцевое стекло для волоконных световодов с малыми потерями и его сравнительные радиационно-оптические свойства / А.Г. Боганов [и др.] // Квантовая электроника. – 1977. – Т. 4, №. 5. – С. 996–1003.
 155. Radiation-hard KS-4V glass and optical fiber, manufactured on its basis, for plasma diagnostics in ITER / I.I. Cheremisin et al.// Plasma Devices and Operations. – 2004. – Vol. 12, no. 1. – P. 1-9.
 156. The effect of temperature on transmission properties of super-high strength aluminium-coated optical fibres / V.A. Bogatyryov, S.D. Rumyantsev, C.R. Kurkjian // Soviet Lightwave Communications. – 1992. – Vol. 2. – P. 339–345.
 157. Microdeformation losses of single-mode fibers / D. Marcuse // Applied Optics. – 1984. – Vol. 23, no. 7. – P. 1082-1091.
 158. Влияние металлического покрытия на оптические потери при отжиге волоконных световодов / B.B. Волошин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, №. 8. – С. 41-47.
 159. Loss factors in optical fibres / K. Yoshida [et al.] // Optical and Quantum Electronics. – 1981. – Vol. 13, no. 1. – P. 85–89.

160. Metallization of silica optical fibers / R.W. Filas // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1998. – Vol. 531. – P. 263-272 (1998).
161. Кашайкин П.Ф. Радиационная стойкость волоконных световодов с сердцевиной из нелегированного и легированного германием кварцевого стекла в ближнем ИК-диапазоне: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, НЦВО РАН. – М., 2019. – 147 с.
162. UV-VUV laser induced phenomena in SiO₂ glass / K. Kajihara [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2004. – Vol. 218. – P. 323-331.
163. Optical fiber for deep ultraviolet light / M. Oto [et al.] // IEEE Photonics Technology Letters. – 2001. – Vol. 13. – P. 978-980.
164. Effect of cladding material on 2-eV optical absorption in pure-silica core fibers and method to suppress the absorption / K. Nagasawa, R. Tohmon, Y. Ohki // Japanese Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 26. – P. 148-151.
165. Radiation hardening of pure-silica-core optical fibers by ultra-high-dose γ -ray pre-irradiation / D.L. Griscom // Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 77. – P. 5008-5013.
166. Effects of H₂ impregnation on excimer-laser-induced oxygen-deficient center formation in synthetic SiO₂ glass / Y. Ikuta [et al.] // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 80. – P. 3916-3918.
167. Radiation color center formation in silica glasses: a review of photo- and thermochemical aspects of the problem / A.V. Amossov, A.O. Rybaltovsky // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1997. – Vol. 179. – P. 226-234.
168. On the origin of the 5.0 and 7.6 eV absorption bands in oxygen deficient α -quartz and amorphous silica. A first principles quantum-chemical study / G. Pacchioni, G. Ierano // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1997. – Vol. 216. – P. 1-9.
169. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica / I.H. Malitson // Journal of Optical Society of America. – 1965. – Vol. 55. – P. 1205-1209.
170. Модификация полей оболочечных мод при растворении H₂ в волоконных световодах и ее влияние на спектральные характеристики длиннопериодных решеток / С.А. Васильев [и др.] // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36, № 1. – С. 61-66.
171. The role of hydrogen in excimer-laser-induced damage of fused silica / D.H. Levy [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1993. – Vol. 73. – P. 2809-2815.
172. Hydrogen and photostructural processes in silica and germanosilicate glass / E.M. Dianov, V.O. Sokolov, V.B. Sulimov // Proceedings of the SPIE. – 2000. – Vol. 4083. – P. 173-187.
173. Забежайлов М.О. Радиационно наведенное поглощение света в волоконных световодах на основе высокочистого кварцевого стекла: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат.

- наук, Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН. – М., 2005. – 131 с.
174. Dedicated optical fibres for dosimetry based on radiation-induced attenuation: experimental results / B. Brichard [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 1999. – Vol. 3872. – P. 36-42.
 175. On-line gamma dosimetry with phosphorus and germanium co-doped optical fibres / P. Borgermans [et al.] // Proceedings of 5th European Conference on Radiation and Its Effects on Components and Systems. RADECS'99. – 1999. – P. 477-482.
 176. Dosimetry with optical fibers: results for pure silica, phosphorus, erbium doped samples / P. Borgermans [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 2001. – Vol. 4204. – P. 151–160.
 177. Dosimetry through radiation induced attenuation in Er-doped optical fibres: photobleaching and temperature dependencies / P. Borgermans [et al.] // Proceedings of the RADECS 2000 Workshop. – 2001. – P. 205-209.
 178. Fiber-optic dosimeter based on radiation-induced attenuation in P-doped fiber: suppression of post-irradiation fading by using two working wavelengths in visible range / A.L. Tomashuk [et al.] // Optics Express. – 2014. – Vol. 22, no. 14. – P. 16778-16783.
 179. Hermetically metal coated H₂-containing radiation-resistant optical fibers / Tomashuk A.L [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 2002. – Vol. 4547. – P. 69-73.
 180. Патент № 2222032 Российская Федерация, МПК G02B 6/16 (2000.01), C03C 25/60 (2000.01), C03B 37/01 (2000.01). Волоконный световод (варианты) и способ его получения : но. 2000116833 : заявл. 29.06.2000 : опубл. 27.04.2002 / Томашук А.Л., Голант К.М., Дианов Е.М., Клямкин С.Н., Бубнов М.М., Семенов С.Л. : заявитель Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики РАН // URL: https://www.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet (дата обращения 07.09.2023).
 181. Radiation-hardening techniques of dedicated optical fibres used in plasma diagnostic systems in ITER / B. Brichard [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 329-333. – P. 1456-1460.
 182. Исследование радиационной стойкости оптических волокон из кварцевого стекла в условиях реакторного облучения / А.В. Бондаренко [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2006. – № 2. – С. 49-58.
 183. Reduction of the radiation-induced absorption in hydrogenated pure silica core fibres irradiated in situ with γ -rays / B. Brichard [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 466-472.
 184. Radiation assessment of hydrogen-loaded aluminium-coated pure silica core fibres for ITER plasma diagnostic applications / B. Brichard [et al.] // Fusion Engineering and Design. – 2007. – Vol. 82. – P. 2451-2455.

185. Патент № 2337385 Российской Федерации, МПК G02B 6/02 (2006.01). Волоконный световод, стойкий к ядерному и/или ионизирующему излучению (варианты), микроструктурный волоконный световод, стойкий к ядерному и/или ионизирующему излучению, и способ регулирования концентрации молекулярного водорода или дейтерия в волоконном световоде : no. 2005129181 : заявл. 19.09.2005 : опубл. 27.10.2007 / Дианов Е.М., Томашук А.Л., Семенов С.Л., Косолапов А.Ф. : заявитель Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН // URL: https://www.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet (дата обращения 07.09.2023).
186. Radiation hardness of Er-doped fiber amplifiers for space telecommunication systems / A. Gusalov [et al.] // 14th International Conference "Laser Optics 2010". St. Petersburg. Russia. – 2010. – FrW3-28.
187. Loss increase for optical fibers exposed to hydrogen atmosphere / K. Noguchi [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 1985. – Vol. 3, no. 2. – P. 236-243.
188. Solubility of gases in glass II. He, Ne, and H, in fused silica / J.F. Shackelford, P.L. Studt, R.M. Fulrath // Journal of Applied Physics. – 1972. – Vol. 43. – P. 1619-1626.
189. Radiation-induced absorption and luminescence in specially hardened large-core silica optical fibers / A.L. Tomashuk [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2000. – Vol. 47, no. 3, Part 1. – P. 693-698.
190. Радиационно-стойкий волоконный световод на основе кварцевого стекла, легированного эрбием / К.В. Зотов [и др.]// Квантовая электроника.– 2007.– Т. 37, № 10.– С. 946-949.
191. Radiation-resistant Er-doped fibers: optimization of pump wavelength / K.V. Zotov [et al.] // IEEE Photonics Technology Letters. – 2008. – Vol. 20, no. 17. – P. 1476-1478.
192. Zotov K.V. et al. Radiation-resistant erbium-doped fiber for spacecraft applications // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Vol. 55, no. 4. – P. 2213-2215.
193. Paveau A. et al. Robustness of Astrix fiber optic gyros in space radiative environment // CEAS Space Journal. – 2019. Vol. 11. – P. 219–227. URL: <https://doi.org/10.1007/s12567-018-0231-7> (дата обращения 11.11.2023.)
194. Strength improvement and fusion splicing for carbon-coated optical fiber / N. Yoshizawa, H. Tada, Y. Katsuyama // Journal of Lightwave. Technology. – 1991.– Vol. 9, no. 4. – P. 417-421.
195. Hermetically coated optical fibers: Hydrogen permeation and fatigue properties / K.S. Kranz [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 1988. – Vol. 992. – P. 218–222.
196. Radiation-hardened Erbium-doped optical fibers and amplifiers for future high-dose space missions / S. Girard [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 2014 – Vol. 8971. – 89710E. URL: <https://doi.org/10.1117/12.2039847>. (дата обращения 12.11.2023.)

197. Radiation-induced absorption in optical fibers in the near-infrared region: The effect of H₂- and D₂-loading / M.O. Zabekhailov et al. // Proceedings of 6th European Conference on Radiation and its Effects on components and systems. Grenoble, France. RADECS'01. – 2001. – P. 192-194.
DOI: 10.1109/RADECS.2001.1159279
198. H₂-loaded carbon-coated Er-doped fibre with enhanced radiation resistance / A.L. Tomashuk [et al.] // Proceedings of the European Conference on Optical Communication. ECOC'2006. Cannes, France. – 2006. – Vol. 1. – Paper Mo4.3.6. – P. 79 – 80.
199. Radiation resistance of Er-doped silica fibers: effect of host glass composition / M.E. Likhachev [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 2013. Vol. 31, no. 5. – P. 749-755.
200. Progress in microstructured optical fibers / T.M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem // Annual Review of Materials Research. – 2006. – Vol. 36. – P. 467-495.
URL: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.36.111904.135316> (дата обращения 15.06.2023).
201. Improvement of radiation resistance of multimode silica-core holey fibers / A.F. Kosolapov, S.L. Semjonov, A.L. Tomashuk // Proceedings of the SPIE. – 2006. – Vol. 6193. – 61931E.
202. Robin Th., Laurent A. Method of manufacturing a radiation-resistant optical fiber, radiation-resistant optical fiber and device including such a fiber // патент США US 9 291 770 B2. – 22.03.2016.
203. Gowling WLG (International) Inc. Validity analysis of US patent no. 9,291,770. Ref. MM MM807277. – 25.09.2018.
204. Broadband wavelength conversion in a germanosilicate-core photonic crystal fiber / Yu.P. Yatsenko [et al.] // Optics Letters. – 2009. – Vol. 34, no. 17. – P. 2581-2583.
205. Enhanced radiation resistance of silica optical fibers fabricated in high O₂ excess conditions / A.L. Tomashuk [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 2014. – Vol. 32, no. 2. – P. 213-219.
206. Патент № 2537523 Российская Федерация, МПК G02B 6/028 (2006.01). Радиационно-стойкий волоконный световод, способ его изготовления и способ повышения радиационной стойкости волоконного световода (варианты) no. 2013141980/28 : заявл. 13.09.2013 : опубл. 10.01.2015 / Томашук А.Л., Салганский М.Ю., Кашайкин П.Ф., Хопин В.Ф, Пнев А.Б., Карасик В.Е., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. : Патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации // URL: https://www.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet (дата обращения 07.09.2023).
207. Silica optical fibers with high oxygen excess in the core: a new type of radiation-resistant fiber / P.F. Kashaykin [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 2015. – Vol. 9507. – 950705.
208. Radiation-induced attenuation in silica optical fibers fabricated in high O₂ excess conditions / P.F. Kashaykin [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 2015. – Vol. 33, no. 9. –P. 1788-1793.

209. Anomalies and peculiarities of radiation-induced light absorption in pure silica optical fibers at different temperatures / P.F. Kashaykin [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – 213104.
210. Inherent and strain-assisted radiation-induced self-trapped holes in pure-silica optical fibers / A.L. Tomashuk // OSA Advanced Photonics Congress. Zurich, Switzerland. – 2018. – BM2A.6.
211. Радиационно-стойкие одномодовые оптические волокна с кварцевой сердцевиной / И.И. Долгов [и др.] // Фотон-Экспресс. – 2005. – № 6(46). – С. 4-10.
212. Raman spectra and oxygen-related absorption bands in pure silica core fibers / W. Carvalho [et al.] // Journal of Raman Spectroscopy. – 1985. – Vol. 16, no. 5. – P. 330-331.
213. Прогнозирование радиационно-наведенного поглощения света в волоконных световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла в космических применениях / П.Ф. Кашайкин [и др.] // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89, № 5. – С. 752-758.
214. Comparison study of radiation-resistant polarization-maintaining PANDA fibers with undoped- and N-doped-silica core / A.L. Tomashuk [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 2020. – Vol. 38, no. 2. – P. 5817-5824.
215. Успехи химии в MCVD технологии радиационно-стойких одномодовых изотропных и анизотропных световодов / М.А. Ероньян [и др.] // Фотон-Экспресс. – 2021. – № 6. – С. 22-23.
216. Патент на изобретение № 2639560 Российской Федерации, МПК G02B 6/24(2006.01) C03B 37/025(2006.01). MCVD способ изготовления одномодовых световодов с сердцевиной из чистого кварцевого стекла № 2017105171 : заявл. 16.02.2017 : опубл. 21.12.2017 / Ероньян М.А. : Патентообладатель Ероньян М.А. // URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2639560C1_20171221 (дата обращения 18.03.2024).
217. Патент РФ на изобретение № 2764038 Российской Федерации, МПК G02B 6/024(2006.01) C03B 37/01(2006.01). Способ изготовления радиационно-стойких волоконных световодов 2021114225 : заявл. 20.05.2021 : опубл. 12.01.2022 / Ероньян М.А. и др. : Патентообладатель Акционерное общество "Концерн "Центральный научно-исследовательский институт "Электроприбор" // URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2764038C1_20220112 (дата обращения 18.03.2024).
218. Radiation-resistant optical fiber with oxygen-deficient silica glass core / M.A. Eronyan [et al.] // Materials Letters. – 2021. – Vol. 292. – 129628.
219. Сопоставительный анализ радиационной стойкости световодов АО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор» и фирмы «Fujikura» / Д.Р. Деветьяров, П.Ф. Кашайкин // Труды Конференции «Прикладная оптика 2020», С.-Петербург, 15-18 декабря 2020 г. – 2020. URL: <http://valentin.davydov.spb.su/PO2020/Devetyarov2.pdf> (дата обращения 07.06.2022).
220. Влияние параметров MCVD-процесса на радиационную стойкость волоконных световодов с сердцевиной из чистого кварцевого стекла / Е.А. Поспелова [и др.] // Тезисы докладов XVII

Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 7-9 июня 2022 г. – 2022. – С. 126. URL: https://www.ihvv.org/_files/ugd/9cf4e2_38d4e4693d06444f83a9752decf78bc4.pdf (дата обращения 18.03.2024).

221. Influence of drawing conditions on radiation-induced attenuation of pure-silica-core fibers in the near-IR range / P.F. Kashaykin [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 2018. – Vol. 10681. – 1068110.
222. Microscopic mechanisms of radiation-induced light attenuation in pure silica-core fibers: influence of heat treatment in the process of metal and polyimide coating application / P.F. Kashaykin [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 2019. – Vol. 11029. – 110290U.
223. Радиационно наведенное поглощение в световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла в ближнем ИК-диапазоне: влияние условий вытяжки / П.Ф. Кашайкин [и др.] // Краткие сообщения по физики ФИАН. – 2019. – Т. 46, № 11. – С. 14-19.
224. Радиационно наведенное поглощение в световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла в ближнем ИК-диапазоне: влияние условий вытяжки / П.Ф. Кашайкин [и др.] // Фотон-Экспресс. – 2019. – № 6 (158). С. 362-363.
225. Defect structure and formation mechanism of drawing-induced absorption at 630 nm in silica optical fibers / Y. Hibino, H. Hanafusa // Journal of Applied Physics. – 1986. –Vol. 60, no. 5. – P. 1797-1801 (1986).
226. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. 512 с. – С. 29-48. URL: https://www.studmed.ru/fabelinskiy-il-molekulyarnoe-rasseyanie-sveta_abb923a790e.html (дата обращения 15.03.2024).
227. Fundamental optical attenuation limits in the liquid and glassy state with application to fiber optical waveguide materials / D.A. Pinnow [et al.] // Applied Physics Letters. – 1973. – Vol. 22, no. 10. – P. 527– 529. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1654495> (дата обращения 15.03.2024).
228. Intrinsic loss of optical fibers / K.Tsujikawa, K.Tajima, J. Zhou // Optical Fiber Technology. – 2005. – Vol. 11, no. 4. – P. 319-331.
229. Aikawa K. et al. Radiation resistant single-mode optical fiber and method of manufacturing thereof // U.S. Patent 7440673 (Oct. 21, 2008).
230. Hydrogen-induced losses and their effects on optical fiber reliability / P.J. Lemaire // Fiber Optics Reliability and Testing: A Critical Review. International Society for Optics and Photonics. – 1993. – Vol. 10272. – 1027207.
231. Drawing- and radiation-induced color centers in pure-silica-core optical fibers in the near-IR range / P.F. Kashaykin [et al.] // Optical Fiber Technology. – 2022. – Vol. 73. – 103005.

232. Behavior of strain-assisted self-trapped holes in pure-silica optical fibers upon pulsed-X-ray irradiation / Tomashuk A.L. et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 566. – 120880.
233. Self-trapped excitons in silicon dioxide: mechanism and properties / S. Ismail-Beigi, S.G. Louie // Physical Review Letters. – 2005. – Vol. 95, no. 15. – 156401.
234. Excitons in crystalline and amorphous SiO₂: formation, relaxation and conversion to Frenkel pairs / N. Itoh, T. Shimizu-Iwayama, T. Fujita // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – Vol. 179. – P. 194-201.
235. Nature of intrinsic and extrinsic electron trapping in SiO₂ / El-Sayed A.M. [et al.] // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89, no. 12. – 125201.
236. Optical signatures of intrinsic electron localization in amorphous SiO₂ / A.M. El-Sayed, K.Tanimura, A.L. Shluger // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – Vol. 27, no. 26. – 265501.
237. Transient optical absorption in pulsed-X-ray-irradiated pure-silica-core optical fibers: Influence of self-trapped holes / S. Girard [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – Vol. 352. – P. 2637-2642.
238. Properties and structure of vitreous silica. I / R. Brukner // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1970. – Vol. 5, no. 2. – P. 123-175.
239. Radiation resistance of single-mode optical fibers at $\lambda=1.55 \mu\text{m}$ under irradiation at IVG.1M nuclear reactor / P.F. Kashaykin [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2020. – Vol. 67, no. 10. – P. 2162-2171.
240. Evolution of the 660 nm radiation induced band in a low OH low Cl optical fibre / O. Deparis [et al.] – Electronics Letters. – 1996. – Vol. 32, no 15. – P. 1392-1393.
241. Pulsed X-ray radiation response of ultra-low loss pure-silica-core optical fiber / V. De Michele [et al.] // Phisica Status Solidi A. – 2022. – Vol. 219, no. 2. – 2100519.
242. Steady-state X-ray radiation-induced attenuation in canonical optical fibers / V. De Michele [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2020. – Vol. 67, no. 7. – P. 1650–1657.
243. Влияние лазерного излучения на спектры наведенного поглощения волоконных световодов на основе чистого кварцевого стекла / Е.М. Дианов [и др.] // Квантовая электроника. – 1984. – Т. 11, №.12. – С. 2480-2486.
244. Термостимулированные переходы радиационных центров окраски в волоконных световодах на основе чистого кварцевого стекла / А.В. Абрамов [и др.] // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – С. 226-230.
245. Temperature and polarization dependence of radiation-induced attenuation in pure-silica-core PANDA optical fiber / P.F. Kashaykin [et al.] // Optical Materials. – 2022. – Vol. 131. – 112510.

246. Origin of the radiation-induced OH vibration band in polymer-coated optical fibres irradiated in a nuclear fission reactor / B. Brichard [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2002. – Vol. 49, no. 6. – P. 2852–2856.
247. Behavior of optical fibers under heavy irradiation / T. Kakuta [et al.] // Fusion Engineering and Design. – 1998. – Vol. 41, no. 1-4. – P. 201–205.
248. High level gamma and neutron irradiation of silica optical fibres in CEA OSIRIS nuclear reactor / G. Cheymol [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Vol. 55, no. 4. – P. 2252–2258.
249. Radiation induced attenuation in pure silica polarization maintaining fibers / Kashaykin P.F. [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 508. – P. 26-32.
250. Gamma-radiation-induced attenuation of light in polarization-maintaining pure-silica-core PANDA fibers / P.F. Kashaykin [et al.] // Proceedings of the SPIE. – 2019. – Vol. 11029. – 110290V.
251. Extreme radiation sensitivity of ultra-low loss pure-silica-core optical fibers at low dose levels and infrared wavelengths / A. Morana [et al.] // Sensors. – 2020. – Vol. 20. – 7254.
252. Role of inherent radiation-induced self-trapped holes in pulsed-radiation effect on pure-silica-core optical fibers / A.L. Tomashuk [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 2019. – Vol. 37, no. 3. – P. 956-963.
253. Optical properties in fibers during irradiation in a fission reactor / T. Shikama [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 1995. – Vol. 225. – P. 324-327.
254. Experimental device design justification for radiation resistance tests of single-mode optical fibers and FBG-based sensors at the IVG.1M reactor / V. Gnyrya [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Vol. 2155. – 012019.
255. Optical absorption of neutron-irradiated silica fibers / D.W. Cooke, B.L. Bennett, E.H. Farnum // Journal of Nuclear Materials. – 1996. – Vol. 232. – P. 214-218.
256. Gamma-radiation-induced attenuation of light in pure-silica core optical fiber in long-wavelength region / P.F. Kashaykin et al. // International Journal of Mathematics and Physics. – 2022. – Vol. 13, no. 1. – P. 73-78.
257. A minireview of the natures of radiation-induced point defects in pure and doped silica glasses and their visible/near-IR absorption bands, with emphasis on self-trapped holes and how they can be controlled / Griscom D.L. // Physics Research International. – 2013. – Vol. 2013. – 379041. URL: <https://doi.org/10.1155/2013/379041> (дата обращения 19.03.2024).
258. Radiation responses of ultra-low-loss pure-silica-core optical fibers in the visible to infrared domains / S. Girard [et al.] // Optical Materials. – 2022. – Vol. X 16. – 100191.
259. Calculated spectral properties of self-trapped holes in pure and Ge-doped SiO₂ / Pacchioni G., Basile A. // Physical Review B. – 1999. – Vol. 60, no. 14. – P. 9990-9998.

260. EPR reversible signature of self-trapped holes in fictive temperature-treated silica glass / M. Lancry [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 123. – 113101.
261. Corning® SMF-28™ Optical Fiber. Product Information. – 2002: URL <http://www.photonics.byu.edu/FiberOpticConnectors.parts/images/smf28.pdf>. (дата обращения: 19.10.2022).
262. Germania-based core optical fibers / E.M. Dianov, V.M. Mashinsky // Journal of Lightwave Technology. – 2005. – Vol. 23, no. 11. – P. 3500-3508.
263. Colour centres in germanosilicate glass and optical fibres / V.B. Neustruev // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Vol. 6. – P. 6901-6936.
264. γ -rays and pulsed X-ray radiation responses of germanosilicate single-mode optical fibers: influence of cladding codopants / S. Girard [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 2004. – Vol. 22, no. 8. – P. 1915-1922.
265. Transient radiation responses of optical fibers: influence of MCVD process parameters / S. Girard [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2012. – Vol. 59, no. 6. – P. 2894-2901.
- 266 Transient radiation-induced effects on solid core microstructured optical fibers / S. Girard [et al.] // Optics Express. – 2011. – Vol. 19, no. 22. – P. 21760-21767.
267. Observation of radiation-induced absorption of self-trapped holes in Ge-doped silica fiber in near infrared range at reduced temperature / P.F. Kashaykin et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 496. – P. 24-28.
268. Радиационные парамагнитные центры, связанные с хлором, в чистых кварцевых стеклах / А.В. Абрамов [и др.] // Высокочистые вещества. – 1988. – Т. 2, № 2. – С. 204-208.
269. Влияние примесей хлора и фтора на оптические и радиационно-оптические свойства нелегированных кварцевых стекол / А.В. Абрамов [и др.] // Труды ИОФАН. М.: «Наука», 1990. – Т. 23. – С. 113-121.
270. γ and fission-reactor radiation effects on the visible-range transparency of aluminum-jacketed, all-silica optical fibers / D.L. Griscom // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 80, no. 4. – P. 2142-2155.
271. Heraeus. – 2007: URL: https://www.wisag.ch/images/stories/quarzglas/hqs_tailored_solutions_en_wisag_1.pdf (дата обращения: 21.10.2022).
272. Pulsed-bremsstrahlung-radiation effect on undoped- and Ge-doped-silica-core optical fibers at wavelength of 1.55 μm / A.L. Tomashuk [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 2017. – Vol. 35, no. 11. – P. 2143-2149.

273. 1.55- μ m-light absorption induced by pulsed-X-ray radiation in pure-silica core fiber: Effects of light power and temperature / A.L. Tomashuk et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 521. – 119504.
274. Филиппов А.В. Радиационно наведенное поглощение света в оптических волокнах на основе кварцевого стекла при воздействии мощного импульсного тормозного излучения: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ-мат. наук, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». – Саров, 2022. – 98 с.
275. Absorption induced in optical waveguides by pulsed electrons as a function of temperature, low dose rate gamma and beta rays, and 14 MeV neutrons / P.L. Mattern [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1975. – Vol. NS-22, no. 6. – P. 2468-2474.
276. Initial Nuclear Radiation: URL:
https://www.fourmilab.ch/etexts/www/effects/eonw_8.pdf (Дата обращения: 01.07.2022).
277. Лоборев М.В. Физика ядерного взрыва в 2 т. Том 1: Развитие ядерного взрыва / Министерство обороны Российской Федерации. Центральный физико-технический институт. – М. Наука. Физматлит. 1997, 528 с. URL: https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_61809#1
278. Reliable fiber optics for the adverse nuclear environment / R.A. Greenwell // Optical Engineering. – 1991. – Vol. 30, no. 6. – P. 802–807.
279. New constraints for plasma diagnostics development due to the harsh environment of MJ class laser / J.L. Bourgade [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2004. – Vol. 75. – P. 4204-4212.
280. Effect of high dose rate irradiations on COTS optical fibres / S. Girard, J. Baggio, M. Martinez // Proceedings of the SPIE. – 2005. – Vol. 5855. – P. 519–522.
281. Optical phenomena in KU-1 silica core fiber waveguide under pulsed reactor irradiation / P.V. Demenkov [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2001. – Vol. 297. – P. 1-6.
282. Transient radiation induced attenuation and luminescence in optical fibers / C.C. Harrington, C.G. Askins, E.J. Friebele // Proceedings of the SPIE. – 1988. – Vol. 992. – P. 15-23.
283. Induced loss after pulsed and continuous irradiation of single mode and graded index fibres / H. Henschel, O. Kohn, H.U. Schmidt // Proceedings of the SPIE. – 1988. – Vol. 992. – P. 96-109.
284. Interlaboratory comparison of radiation-induced attenuation in optical fibers. Part III: Transient exposures / E.J. Friebele [et al.] // Journal of Lightwave Technology. – 1990. – Vol. 8, no. 1. – P. 877-989.
285. Radiation-induced transient absorption in single mode optical fibers / L.D. Looney, Lyons P.B. // Proceedings of the SPIE. – 1988. – Vol. 992. – P. 84-91.
286. Comparative study of pulsed X-ray and y-ray radiation-induced effects in pure-silica-core optical fibers / S. Girard [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2006. – Vol. 53, no. 4. – P. 1756–1763.

287. РФЯЦ-ВНИИЭФ. Центры коллективного пользования. Радиационные исследования и испытания. URL:
<http://vniief.ru/partnership/ckp/Rad/696c4f004e9873debce5bf01408a5e54> (дата обращения 24.01.2023).
288. Key ideas and main milestones of research and development of microwave generators with virtual cathode in RFNC-VNIIEF / V.D. Selemir [et al.] // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2020. – Vol. 48, no. 6. – P. 1860-1867.
289. Мощный линейный импульсный ускоритель пучка электронов на радиальных линиях ЛИУ-30 / А.И. Павловский, В.С. Босамыкин, А.И. Герасимов // Приборы и техника эксперимента. – 1998. – № 2. – С. 13-25.
290. Рекордно высокая стойкость к импульсному воздействию ионизирующего излучения волоконного световода с сердцевиной из нелегированного SiO₂ / А.Л. Томашук [и др.] // Фотон-Экспресс. – 2017. – № 6(142). – С. 117-118.
291. Новый радиационный центр окраски в световодах из германосиликатного стекла / П.Ф Кашайкин. [и др.] // Квантовая электроника. – 2018. – Т. 48, № 12. – С. 1143-1146.
292. Ultraviolet radiation- and γ -radiation-induced color centers in germanium-doped silica glass and fibers / V.B. Neustruev [et al.] // Fiber and Integrated Optics. – 1989. – Vol. 8. – P.143-156.
293. Radiation-induced effects in a new class of optical waveguides: The air-guiding photonic crystal fibers / S. Girard, J. Baggio, J.-L. Leray // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2005. – Vol. 52, no. 6. – P. 2683–2688.
294. High radiation hardness of a hollow core photonic bandgap fiber / H. Henschel, J. Kuhnhenn, U. Weinand // Proceedings of the 8th European Conference of Radiation and its Effects on Components and Systems. RADECS'2005. Palais des Congr`es du Cap d'Agde, France. – 2005. – LN-4.
295. Model for the dose, dose-rate and temperature dependence of radiation-induced loss in optical fibers / D.L. Griscom, M.E. Gingerich, E.J. Friebele // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1994. – Vol. 41, no. 3. – P. 523–527.
296. Fractal kinetics of radiation-induced point-defect formation and decay in amorphous insulators: Application to color centers in silica-based optical fibers / D.L. Griscom // Physical Review B. – 2001. – Vol. 64. – 174201.
- 297 Fundamental defect centers in glass: electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers / D.L. Griscom [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1983. – Vol. 54. – P. 3743-3762.
298. An analysis of photobleaching techniques for the radiation hardening of fiber optic data links / G.H. Sigel [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1981. – Vol. 28, no. 6. – P. 4095-4101.

299. Photobleaching effect on infrared radiation-induced attenuation of germanosilicate optical fibers at MGy dose levels / C. Campanella [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2021. – Vol. 68, no. 8. – P. 1688-1693.
300. Photodegradation and nonlinear effects in optical fibers induced by pulsed UV-laser radiation / P. Karlitschek, G. Hillrichs, K.-F. Klein // Optics Communications. – 1995. – Vol. 116, nos. 1–3. – P. 219-230.
301. Improved deep UV fiber for medical and spectroscopy applications / V. Khalilov [et al.] // – Proceedings of the SPIE. – 2015. – Vol. 9317. – P. 57-64.
302. Improved all-silica fibers for deep-UV applications / J. Vydra, G. F. Schoetz // Proceedings of the SPIE. – 1999. – Vol. 3596. – P. 165-175.
303. Preventing photodarkening in ytterbium-doped high power fiber lasers; correlation to the UV-transparency of the core glass / M. Engholm, L. Norin // Optics Express. – 2008. – Vol. 16, no. 2. – P. 1260-1268.

Список публикаций автора по теме диссертации

- A1. γ -Radiation resistance of aluminum-coated all-silica optical fibers fabricated using different types of silica in the core / D.L. Griscom, K.M. Golant, **A.L. Tomashuk**, D.V. Pavlov, Y.A. Tarabrin // Applied Physics Letters. – 1996. – Vol. 69, no. 3. – P. 322-324. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.118047>
- A2. Super-high-strength metal-coated low-hydroxyl low-chlorine all-silica optical fibers / V.A.Bogatyrjov, I.I. Cheremisin, E.M. Dianov, K.M. Golant, **A.L. Tomashuk** // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1996. – Vol. 43, no. 3. – P. 1057-1060. DOI: 10.1109/23.510755
- A3. Performance of special radiation-hardened optical fibers intended for use in the telecom spectral windows at a megagray level / **A.L Tomashuk**, E.M. Dianov, K.M. Golant, R.R. Khrapko, D.E. Spinov // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1998. – Vol. 45, no. 3. – P. 1566-1569. DOI: 10.1109/23.685240
- A4. γ -radiation-induced absorption in pure-silica-core fibers in the visible spectral region: the effect of H₂-loading / **A.L. Tomashuk**, E.M. Dianov, K.M. Golant, A.O. Rybaltovskii // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1998. – Vol. 45, no. 3. – P. 1576-1579. DOI: 10.1109/23.685242
- A5. Principle of operation of fibre optic dosimeter / **A.L. Tomashuk**, K.M. Golant, E.M. Dianov, I.V. Nikolin, R.R. Khrapko // Electronics Letters. – 1999. – Vol. 35, no. 2. – P. 170-171. DOI: 10.1049/el:19990070
- A6. Round-robin evaluation of optical fibres for plasma diagnostics / B. Brichard, M. Van Uffelen, A.F. Fernandez, F. Berghmans, M. Decreton, E. Hodgson, T. Shikama, T. Kakuta, **A. Tomashuk**, K. Golant, A. Krasilnikov // Fusion Engineering and Design. – 2001. – Vol. 56-57 – P. 917-921. DOI: 10.1016/S0920-3796(01)00418-5
- A7. The role of fluorine-doped cladding in radiation-induced absorption of silica optical fibers / M.O. Zabezhailov, **A.L. Tomashuk**, I.V. Nikolin, K.M. Golant // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2002. – Vol. 49, no. 3 – P. 1410-1413. DOI: 10.1109/TNS.2002.1039675
- A8. Round-robin irradiation test of radiation resistant optical fibers for ITER diagnostic application / T. Kakuta, T. Shikama, T. Nishitani, D. Brichard, A. Krassilnikov, **A. Tomashuk**, S. Yamamoto, S. Kassai // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – Vol. 307-311, Part 2. – P 1277-1281. DOI: 10.1016/S0022-3115(02)01277-1
- A9. Radiation-hardening techniques of dedicated optical fibres used in plasma diagnostic systems in ITER / B. Brichard, A. Fernandez Fernandez, H. Ooms, F. Berghmans, M. Decreton, **A. Tomashuk**, S. Klyamkin, M. Zabezhailov, I. Nikolin, V. Bogatyrjov, E. Hodgson. T. Kakuta, T.

- Shikama, T. Nishitani, A. Costley, G. Vayakis // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 329-333. – P. 1456-1460. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.159
- A10. Optical losses in as-prepared and gamma-irradiated microstructured silica-core optical fibers / A.F. Kosolapov, I.V. Nikolin, **A.L. Tomashuk**, S.L. Semjonov, M.O. Zabezhailov // Inorganic Materials. – 2004. – Vol. 40, no. 11. – P. 1229-1232.
DOI: 10.1023/B:INMA.0000048228.05607.5d
- A11. Radiation-induced absorption in high-purity silica fiber preforms / M.O. Zabezhailov, **A.L. Tomashuk**, I.V. Nikolin, V.G. Plotnichenko // Inorganic Materials. – 2005. – Vol. 41, no. 3. – P. 315-321. DOI: 10.1007/s10789-005-0130-0
- A12. Механизмы поглощения света в гамма-облученных заготовках для волоконных световодов на основе высокочистого кварцевого стекла / М.О. Забежайлов, **А.Л. Томашук**, И.В. Николин, В.Г. Плотниченко, Е.Б. Крюкова, В.В. Колташев // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, № 12. – С. 16-20. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/11602>. (Mechanisms of light absorption in gamma-irradiated blanks for optical fibers based on high-purity quartz glass / M.O. Zabezhailov, **A.L. Tomashuk**, I.V. Nikolin, V.G. Plotnichenko, T.B. Kryukova, V.V. Koltashev // Technical Physics Letters. – 2005. – Vol. 31, no. 6. – P. 498-499. DOI: 10.1134/1.1969778)
- A13. Исследование радиационной стойкости оптических волокон из кварцевого стекла в условиях реакторного облучения / А.В. Бондаренко, А.П. Дядькин., Ю.А. Кащук, А.В. Красильников, Г.А. Поляков, И.Н. Растворяев, Д.А. Скопинцев, С.Н. Тугаринов, В.П. Ярцев, В.А. Богатырев, **А.Л. Томашук**, С.Н. Клямкин, С.Е. Бендер // Приборы и техника эксперимента. – 2006. – №2. – С. 49-58. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9199087> (A study of radiation resistance of silica optical fibers under conditions of reactor irradiation / A.V. Bondarenko, A.P. Dyad'kin, Yu.A. Kashchuk, A.V. Krasil'nikov, G.A. Polyakov, I.N. Rastyagaev, D.A. Skopintsev, S.N. Tugarinov, V.P. Yartsev, V.A. Bogatyrev, **A.L. Tomashuk**, S.N. Klyamkin, S.E. Bender // Instruments and Experimental Techniques. – 2006. – Vol. 49, no. 2. – P. 190-198. DOI: 10.1134/S0020441206020060)
- A14. Reduction of the radiation-induced absorption in hydrogenated pure silica core fibres irradiated in situ with γ -rays / B. Brichard, **A.L. Tomashuk**, V.A. Bogatyrjov, A.F. Fernandez, S.N. Klyamkin, S. Girard, F. Berghmans // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353 – P. 466-472.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.039
- A15. Radiation assessment of hydrogen-loaded aluminium-coated pure silica core fibres for ITER plasma diagnostic applications / B. Brichard, **A.L. Tomashuk**, H. Ooms, V.A. Bogatyrjov, S.N. Klyamkin, A.F. Fernandez, F. Berghmans, M. Decreton // Fusion Engineering and Design. – 2007. – Vol. 82, no. 15-24. – P. 2451-2455. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2007.04.045

- A16. Радиационно-стойкий волоконный световод на основе кварцевого стекла, легированного эрбием / К.В. Зотов, М.Е. Лихачев, **А.Л. Томашук**, М.М. Бубнов, М.В. Яшков, А.Н. Гурьянов // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37. – № 10. – С. 946-949. URL: <https://quantum-electronics.ru/wp-content/uploads/2007/1/13660.pdf>
 (Radiation-resistant erbium-doped silica fibre / K.V. Zotov, M.E. Likhachev, **A.L. Tomashuk**, M.M. Bubnov, M.V. Yashkov, A.N. Guryanov // Quantum Electronics. – 2007. – Vol. 37, no. 10. – P. 946-949. DOI: 10.1070/QE2007v037n10ABEH013660)
- A17. Radiation-resistant erbium-doped fiber for spacecraft applications / K.V. Zotov, M.E. Likhachev, **A.L. Tomashuk**, M.M. Bubnov, M.V. Yashkov, A.N. Guryanov, S.N. Klyamkin // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Vol. 55, no. 4. – P. 2213-2215. DOI: 10.1109/TNS.2008.2001834
- A18. Radiation resistant Er-doped fibers: optimization of pump wavelength / K.V. Zotov, M.E. Likhachev, **A.L. Tomashuk**, A.F. Kosolapov, M.M. Bubnov, M.V. Yashkov, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // IEEE Photonics Technology Letters. – 2008. – Vol. 20, no. 17. – P. 1476-1478. DOI: 10.1109/LPT.2008.927909
- A19. Formation mechanisms of precursors of radiation-induced color centers during fabrication of silica optical fiber preform / **A.L. Tomashuk**, M.O. Zabeshailov // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109 – 083103. DOI: 10.1063/1.3561435
- A20. Radiation resistance of Er-doped silica fibers: effect of host glass composition / M.E. Likhachev, M.M. Bubnov, K.V. Zotov, **A.L. Tomashuk**, D.S. Lipatov, M.V. Yashkov, A.N. Guryanov // Journal of Lightwave Technology. – 2013. – Vol. 31, no. 5. – P. 749-755.
 DOI: 10.1109/JLT.2012.2233196
- A21. Enhanced radiation resistance of silica optical fibers fabricated in high O₂ excess conditions / **A.L. Tomashuk**, M.Yu. Salgansky, P.F. Kashaykin, V.F. Khopin, A.I. Sultangulova, K.N. Nishchev, S.E. Borisovsky, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // Journal of Lightwave Technology. – 2014. – Vol. 32, no. 2. – P. 213-219. DOI: 10.1109/JLT.2013.2285157
- A22. Fiber-optic dosimeter based on radiation-induced attenuation in P-doped fiber: suppression of post-irradiation fading by using two working wavelengths in visible range / **A.L. Tomashuk**, M.V. Grekov, S.A. Vasiliev, V.V. Svetukhin // Optics Express. – 2014. – Vol. 22, no. 14 – P. 16778-16783. DOI: 10.1364/OE.22.016778
- A23. Radiation-induced attenuation in silica optical fibers fabricated in high O₂ excess conditions / P.F. Kashaykin, **A.L. Tomashuk**, M.Yu. Salgansky, A.N. Abramov, K.N. Nishchev, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // Journal of Lightwave Technology. – 2015. – Vol. 33, no. 9. – P. 1788-1793. DOI: 10.1109/JLT.2015.2394806

- A24. Pulsed-bremsstrahlung-radiation effect on undoped- and Ge-doped-silica-core optical fibers at wavelength of 1.55 μm / **A.L. Tomashuk**, A.V. Filippov, A.N. Moiseenko, E.A. Bychkova, O.M. Tatsenko, N.V. Zavialov, A.N. Grunin, E.T. Batova, M.Yu. Salgansky, P.F. Kashaykin, I.S. Azanova, M.K. Tsibinogina, A.E Levchenko, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // Journal of Lightwave Technology. – 2017. – Vol. 35, no. 11. – P. 2143-2149.
DOI: 10.1109/JLT.2016.2623359
- A25. Anomalies and peculiarities of radiation-induced light absorption in pure silica optical fibers at different temperatures / P.F. Kashaykin, **A.L. Tomashuk**, M.Yu. Salgansky, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – 213104. DOI: 10.1063/1.4984601
- A26. Observation of radiation-induced absorption of self-trapped holes in Ge-doped silica fiber in near infrared range at reduced temperature / P.F. Kashaykin, **A.L. Tomashuk**, V.F. Khopin, S.V. Firstov, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 496 – P. 24-28. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.023
- A27. Role of inherent radiation-induced self-trapped holes in pulsed-radiation effect on pure-silica-core optical fibers / **A.L. Tomashuk**, A.V. Filippov, P.F. Kashaykin, E.A. Bychkova, S.V. Galanova, O.M. Tatsenko, N.S. Kuzyakina, O.V. Zverev, M.Yu. Salgansky, A.N. Abramov, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // Journal of Lightwave Technology. – 2019. – Vol. 37, no. 3. – P. 956-963. DOI: 10.1109/JLT.2018.2884078
- A28. 1.55- μm -light absorption induced by pulsed-X-ray radiation in pure-silica core fiber: Effects of light power and temperature / **A.L. Tomashuk**, A.V. Filippov, P.F. Kashaykin, M.Yu. Salgansky, S.L. Glushkov, O.M. Tatsenko, A.N. Guryanov, S.L. Semjonov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 521. – 119504. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119504
- A29. Радиационно наведенное поглощение в световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла в ближнем ИК-диапазоне: влияние условий вытяжки / П.Ф. Кашайкин, **А.Л. Томашук**, М.Ю. Салганский, Н.Н. Вечканов, А.Н. Гурьянов, А.Ф. Косолапов, С.Л. Семенов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2019. – № 11. – С. 14-19. (Radiation-induced absorption of light in undoped-silica-core optical fibers in the near-infrared range: effect of drawing conditions / P.F. Kashaykin, **A.L. Tomashuk**, M.Yu. Salgansky, N.N. Vechkanov, A.N. Guryanov, A.F. Kosolapov, S.L. Semjonov // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2019. – vol. 46. – P. 340-346. DOI: 10.3103/S1068335619110034)
- A30 Radiation resistance of singlemode optical fibers at $\lambda=1.55 \mu\text{m}$ under irradiation at IVG.1M nuclear reactor / P.F. Kashaykin, **A.L. Tomashuk**, S.A. Vasiliev, V.A. Britskiy, A.D. Ignatyev, Yu.V. Ponkratov, T.V. Kulsartov, K.K. Samarkhanov, V.S. Gnyrya, A.V. Zarenbin, S.L. Semjonov //

- IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2020. – Vol. 67, no. 10. – P. 2162-2171. DOI 10.1109/TNS.2020.3019404
- A31. Behavior of strain-assisted self-trapped holes in pure-silica optical fibers upon pulsed-X-ray irradiation / **A.L. Tomashuk**, A.V. Filippov, P.F. Kashaykin, M.Yu. Salgansky, S.A. Vasiliev, O.V. Zverev, A.N. Guryanov, S.L. Semjonov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 566. – 120880. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120880>
- A32. Radiation resistance of single-mode optical fibres with view to in-reactor applications / P.F. Kashaykin, **A.L. Tomashuk**, S.A. Vasiliev, A.D. Ignatyev, A.A. Shaimerdenov, Yu.V. Ponkratov, T.V. Kulsartov, Y.A. Kenzhin, Sh. Kh. Gizatulin, T.K. Zholdybayev, Y.V. Chikhray, S.L. Semjonov // Nuclear Materials and Energy. – 2021. – Vol. 27. – 100981.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.100981>
- A33. Radiation-induced attenuation in single-mode pure-silica-core optical fibers two years after high-fluence reactor irradiation / I.E. Kenzhina, P.F. Kashaykin, S.A. Vasiliev, Zh.A. Zaurbekova, S.K. Askerbekov, A.U. Tolenova, K.K. Samarkhanov, A.M. Akhanov, T.V. Kulsartov, A.A. Shaimerdenov, **A.L. Tomashuk** // Optical Fiber Technology. – 2023. – Vol. 80. – 103441.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2023.103441>
- A34. Optical spectra in pure-silica-core single mode optical fibers after high-fluence reactor irradiation / I.E. Kenzhina, P.F. Kashaykin, S.A. Vasiliev, Zh.A. Zaurbekova, S.K. Askerbekov, A.U. Tolenova, K.K. Samarkhanov, T.V. Kulsartov, A.A. Shaimerdenov, **A.L. Tomashuk** // Nuclear Materials and Energy. – 2024. – Vol. 39 – 101669.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2024.101669>
- A35. Low-loss nitrogen-doped silica fibers: the prospects for applications in radiation environments / E.M. Dianov, K.M. Golant, R.R. Khrapko, **A.L. Tomashuk** // Optical Fiber Communication, OFC'96 (25 Feb. - 1 March, San Jose). Technical Digest. Vol. 2. – Optical Society of America, 1996. – TuL5 – P. 61-62. DOI: 10.1109/OFC.1996.907642.
- A36. Rad-hard optical fibres for diagnostics of experimental fusion reactors / O. Deparis, P. Megret, M. Decreton, M. Blondel, K.M. Golant, **A.L. Tomashuk** // Diagnostics for experimental thermonuclear fusion reactors 2. / Ed. by Peter E. Stott, Giuseppe Gorini, Paolo Prandoni, Elio Sindoni. – Springer, Plenum Press, New York, 1998. – P. 291-295. // URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-5353-3_35 (дата обращения 08.09.2023).
- A37. Radiation-resistant and radiation-sensitive silica optical fibers / **A.L. Tomashuk**, K.M. Golant // Proceedings of the SPIE. – 2000. – Vol. 4083. – P. 188-201. DOI: 10.1117/12.385646
- A38. Radiation-induced absorption in optical fibers in the near-infrared region: the effect of H₂- and D₂-loading / M.O. Zabekhailov, **A.L. Tomashuk**, I.V. Nikolin, K.M. Golant // Proceedings of the 6th

European Conference on Radiation and Its Effects on Components and Systems, RADECS'2001, (Grenoble, France, 10-14 Sept). – IEEE, 2001 – P. 192-194.

DOI: 10.1109/RADECS.2001.1159279

- A39. Hermetically coated H₂-containing radiation-resistant optical fibers / **A.L. Tomashuk**, V.A. Bogatyrjov, E.M. Dianov, K.M. Golant, S.N. Klyamkin, I.V. Nikolin, M.O. Zabeshailov // Proceedings of the SPIE. – 2002. – Vol. 4547. – P. 69-73. DOI: 10.1117/12.454378
- A40. Improvement of radiation resistance of multimode silica-core holey fibers / A.F. Kosolapov, S.L. Semjonov, **A.L. Tomashuk** // Proceedings of the SPIE. – 2006. – Vol. 6193. – 61931E. DOI: 10.1117/12.662429
- A41. H₂-loaded carbon-coated Er-doped fibre with enhanced radiation resistance / **A.L. Tomashuk**, M.E. Likhachev, K.V. Zotov, M.M. Bubnov, S.L. Semjonov, M.V. Yashkov, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // Proceedings of the European Conference on Optical Communication, ECOC'2006, (Cannes, France, 24-28 Sept) – IEEE, 2006. – Vol. 1. – P. 79-80. DOI: 10.1109/ECOC.2006.4800905
- A42. Silica optical fibers with high oxygen excess in the core: a new type of radiation-resistant fiber / P.F. Kashaykin, **A.L. Tomashuk**, M.Yu. Salgansky, A.N. Abramov, L.D. Iskhakova, N.S. Lobanov, K.N. Nishchev, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // Proceedings of the SPIE. – 2015. – Vol. 9507. – 950705. DOI: 10.1117/12.2087317
- A43. Inherent and strain-assisted radiation-induced self-trapped holes in pure-silica optical fibers / **A.L. Tomashuk** // Proceedings of the OSA Advanced Photonics Congress (2-5 July, 2018, Zurich, Switzerland). – 2018. – BM2A.6. DOI: 10.1364/BGPPM.2018.BM2A.6
- A44. Influence of drawing conditions on radiation-induced attenuation of pure-silica-core fibers in the near-IR range / P.F. Kashaykin, **A.L. Tomashuk**, M.Yu. Salgansky, A.N. Guryanov, E.M. Dianov // Proceedings of the SPIE. – 2018. – Vol. 10681. – 1068110. DOI: 10.1117/12.2306420
- A45. Патент № 2133486 Российской Федерации, МПК G01T 1/00 (1995.01), G01T 1/06 (1995.01), G02B 6/00 (1995.01). Способ определения дозы ионизирующего излучения и волоконно-оптический датчик (его варианты): № 98104621/25: заявл. 19.02.1998: опубл. 20.07.1999 / М.М. Бубнов, К.М. Голант, Е.М. Дианов, И.В. Николин, С.Л. Семенов, **А.Л. Томашук**, Храпко Р.Р., Щебуняев А.Г.: заявитель Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики РАН // URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2133486> (дата обращения 18.10.2024).
- A46. Патент № 2222032 Российской Федерации, МПК G02B 6/16 (2000.01), C03C 25/60 (2000.01), C03B 37/01 (2000.01). Волоконный световод (варианты) и способ его получения : № 2000116833 : заявл. 29.06.2000: опубл. 20.01.2004 / **А.Л. Томашук**, К.М. Голант, Е.М.

Дианов, С.Н. Клямкин, М.М. Бубнов, С.Л. Семенов : заявитель Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики РАН // URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2222032> (дата обращения 18.10.2024).

- A47. Патент № 2337385 Российская Федерация, МПК G02B 6/02 (2006.01). Волоконный световод, стойкий к ядерному и/или ионизирующему излучению (варианты), микроструктурный волоконный световод, стойкий к ядерному и/или ионизирующему излучению, и способ регулирования концентрации молекулярного водорода или дейтерия в волоконном световоде: № 2005129181: заявл. 19.09.2005: опубл. 27.10.2008 / Е.М. Дианов, А.Л. Томашук, С.Л. Семенов, А.Ф. Косолапов : заявитель Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН // URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2337385> (дата обращения 18.10.2024).
- A48. Патент № 2537523 Российская Федерация, МПК G02B 6/028 (2006.01). Радиационно-стойкий волоконный световод, способ его изготовления и способ повышения радиационной стойкости волоконного световода (варианты) № 2013141980/28: заявл. 13.09.2013: опубл. 10.01.2015 / А.Л. Томашук, М.Ю. Салганский, П.Ф. Кашайкин, В.Ф. Хопин, А.Б. Пнев, В.Е. Карасик, А.Н. Гурьянов, Е.М. Дианов: Патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации // URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2537523> (дата обращения 18.10.2024).

Благодарности

Я благодарен академику Е.М. Дианову, создавшему лучший научный центр России, в котором посчастливилось работать, проф. К.М. Голанту, инициировавшему данную работу и внесшему в нее огромный вклад, М.А. Ероньяну, вдохновившего меня на написание диссертации, В.М. Машинскому и В.Г. Плотникову, оказавшим огромную помощь в научном редактировании текста, моим коллегам, сотрудникам НЦВО РАН и других институтов страны, и зарубежным ученым, проводившим исследования данной работы, создававшим преформы, осуществлявшим вытяжку ВС и их насыщение газом H_2 , давшим ценнейшие советы и внесшим вклад в постановку экспериментов, в получение и обсуждение результатов и в формулировку выводов: П.Ф. Кашайкину, М.О. Забежайлову, В.А. Богатыреву, И.В. Николину, В.С. Коржавину, А.Ф. Косолапову, М.Е. Лихачеву, С.А. Васильеву, С.Л. Семенову, М.М Бубнову, А.К. Михайлову, А.В. Лобызову, К.В. Зотову, А.С. Бирюкову, В.В. Колташеву, В.М. Машинскому, О.И. Медведкову, Р.Р. Храпко, Л.Д. Исхаковой, В.Г. Плотникову (все НЦВО РАН), М.Ю. Салганскому, А.Н. Гурьянову, В.Ф. Хопину (ИХВВ РАН), С.Н. Клямкину (Химфак МГУ), А.О. Рыбалтовскому (НИИЯФ МГУ), А.В. Филиппову, О.М. Таценко (РФЯЦ-ВНИИЭФ), А.В. Красильникову (ТРИНИТИ), С.Е. Бендеру (НИИЭФА), К.Ю. Вуколову (НИЦ «Курчатовский институт»), D.L. Griscom (Naval Research Laboratory), O. Deparis, B. Brichard (SCK*CEN Belgian Nuclear Research Center), S. Girard, V. de Michele (Université de Lyon) и всем-всем отечественным и зарубежным соавторам и всем сотрудникам НЦВО РАН, с кем посчастливилось работать бок о бок и учиться друг у другу.