

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

На правах рукописи

.....

КАШАЙКИН ПАВЕЛ ФЕДОРОВИЧ

**РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С  
СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ НЕЛЕГИРОВАННОГО И ЛЕГИРОВАННОГО  
ГЕРМАНИЕМ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Томашук А. Л.

Москва 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С НЕЛЕГИРОВАННОЙ И ЛЕГИРОВАННОЙ ГЕРМАНИЕМ СЕРДЦЕВИНОЙ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	16
1.1 Взаимодействие ионизирующего и ядерного излучения с кварцевым стеклом	16
1.2 Механизмы радиационно наведенного поглощения (РНП) в волоконных световодах из кварцевого стекла с нелегированной и легированной германием сердцевиной	18
1.3 Влияние технологических параметров изготовления волоконных световодов на РНП	29
1.4 Зависимость РНП в волоконных световодах из кварцевого стекла с нелегированной и легированной германием сердцевиной от температуры при облучении	35
1.5 Выводы по главе	42
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРЕФОРМ, ВЫТЯЖКИ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1 Изготовление преформ волоконных световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой методом MCVD	44
2.2 Вытяжка волоконных световодов из преформ	46
2.3 Методика и установка для исследования спектров оптических потерь в волоконных световодах	49

2.4 Гамма-облучение волоконных световодов и исследование их спектральных характеристик	51
ГЛАВА 3. ЗАВИСИМОСТЬ РНП В ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ С СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ НЕЛЕГИРОВАННОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ	57
3.1 Зависимость РНП волоконных световодов с сердцевинной из нелегированного кварцевого стекла от соотношения расходов реагентов при синтезе сердцевинной в MCVD-процессе	57
3.2 Зависимость РНП волоконных световодов с сердцевинной из нелегированного кварцевого стекла от условий вытяжки	76
3.3 Сравнение РНП разработанных волоконных световодов с отечественными и зарубежными аналогами.	90
3.4 Выводы по главе	93
ГЛАВА 4. ЗАВИСИМОСТЬ РНП ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С НЕЛЕГИРОВАННОЙ И ЛЕГИРОВАННОЙ ГЕРМАНИЕМ СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ	95
4.1 Исследование температурной зависимости РНП волоконных световодов с нелегированной сердцевинной из кварцевого стекла	95
4.2 Исследование температурной зависимости РНП волоконных световодов с сердцевинной из кварцевого стекла, легированного германием	108
4.3 РНП волоконных световодов с нелегированной и легированной германием сердцевинной из кварцевого стекла в перспективе космических применений	123
4.4 Выводы по главе	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129

БЛАГОДАРНОСТИ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	132
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	143

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВС – волоконный световод;

ИК – инфракрасный;

КТР – коэффициент термического расширения;

ПП – показатель преломления;

РНП – радиационно-наведенное поглощение;

РЦО – радиационный центр окраски;

УФ – ультрафиолетовый;

LTIRA – low temperature infrared absorption, низкотемпературное инфракрасное поглощение (пер. с англ.);

MCVD – modified chemical vapor deposition, модифицированный метод химического осаждения из газовой фазы (пер. с англ.);

OVD – outside vapor deposition, внешнее осаждение из газовой фазы (пер. с англ.);

PCVD – plasma chemical vapor deposition, плазменно-химическое осаждение из газовой фазы (пер. с англ.);

STE – self-trapped electron, самозахваченный электрон (пер. с англ.);

STH – self-trapped hole, самозахваченная дырка (пер. с англ.);

STX – self-trapped exciton, самозахваченный экситон (пер. с англ.);

$T_f$  – фиктивная температура;

$T_g$  – температура стеклования;

VAD – vapor axial deposition, осевое осаждение из газовой фазы (пер. с англ.);

OVD – outside vapor deposition, внешнее осаждение из газовой фазы (пер. с англ.).

## ВВЕДЕНИЕ

Для ряда перспективных применений волоконных световодов (ВС) их важнейшей характеристикой является радиационная стойкость. Это относится к использованию ВС в атомной энергетике, космическом пространстве, к военным применениям.

В условиях воздействия на ВС ионизирующего излучения (в данной работе изучается случай  $\gamma$ -излучения) в сетке стекла возникают точечные дефекты (радиационные центры окраски, РЦО), поглощающие световой сигнал, в том числе, в спектральном окне для оптической связи в ближнем ИК диапазоне (~1310–1550 нм). Данное явление известно, как радиационно-наведенное поглощение (РНП) света. Обеспечение радиационной стойкости ВС означает подавление РНП до приемлемого для данного применения уровня.

Ранее утверждалось, что, рекордно высокой радиационной стойкостью обладают ВС с сердцевиной и оболочкой из кварцевого стекла, легированного фтором («фторированные» ВС) [1]. Заготовки (преформы) таких ВС изготавливаются по технологии PCVD [2] (фирма «Draka», Нидерланды) или при последовательном применении двух технологий: технологии VAD для синтеза сердцевины, и технологии OVD для синтеза оболочки (фирма «Fujikura», Япония) [3]. ВС со фторсиликатной сердцевиной «RRSMFB» фирмы «Fujikura» в некоторых работах рассматриваются как мировые лидеры по радиационной стойкости [1, 3].

В России наиболее распространённой технологией изготовления преформ (заготовок) и единственной, освоенной на промышленном уровне, является MCVD («modified chemical vapor deposition» – химическое осаждение из газовой фазы) [4]. Однако, введение фтора в сердцевину в MCVD-процессе приводит к возникновению дополнительных оптических потерь в ВС из-за «вытекания» света. Поэтому актуальной задачей данной работы являлось достижение высокой радиационной стойкости ВС с нелегированной сердцевиной из кварцевого

стекла и фторсиликатной оболочкой («нелегированные» ВС) в технологии MCVD.

Известно, что стандартные ВС с легированной германием сердцевиной и нелегированной оболочкой («германосиликатные» ВС) уступают по радиационной стойкости нелегированным ВС. Тем не менее, в фирме «j-fiber» (Германия) промышленно производятся номинально радиационно стойкие германосиликатные ВС. Они известны как «j-fiber-MIL-PRF-49291/7c» и даже были аттестованы в армии США как пригодные для военных применений [5]. Эти световоды не отличаются рекордной радиационной стойкостью, но имеют малую стоимость, что и делает их привлекательными для применений в малоинтенсивных радиационных полях.

Таким образом, в данной работе представляло интерес исследование радиационной стойкости обоих вышеуказанных типов ВС (нелегированных и германосиликатных), при этом акцент делался на наиболее перспективные нелегированные ВС.

Предыдущие «классические» работы по исследованию механизмов РНП в нелегированных ВС были проведены, в основном, в видимом и УФ-диапазонах, так как именно там располагаются максимумы полос поглощения основных РЦО [6, 7]. До настоящей работы детального исследования механизмов РНП в терминах конкретных РЦО, ограничивающих радиационную стойкость нелегированных ВС в ближнем ИК-диапазоне, проведено не было. Ранее не изучалось и влияние на радиационную стойкость таких технологических факторов как соотношение расходов реагентов в MCVD-процессе. Это не позволяло целенаправленно оптимизировать радиационную стойкость ВС.

На радиационную стойкость могут влиять и условия вытяжки ВС из преформы. Закалочные условия в процессе вытяжки приводят к «вмораживанию» различного рода структурных дефектов, деформаций и напряжений, которые могут стать предшественниками РЦО. Однако, к началу данной работы не было понимания механизмов влияния условий вытяжки на

образование РЦО в нелегированных ВС, а существующие исследования носили феноменологический характер и в значительной степени противоречили друг другу [3, 8, 9].

Отечественные нелегированные MCVD-световоды с относительно высокой радиационной стойкостью в ближнем ИК-диапазоне были ранее разработаны в Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (ИРЭ РАН) [10]. Однако использованные технологические пути достижения радиационной стойкости описаны не были. Было неясно, является ли радиационная стойкость этих ВС предельной для MCVD-технологии, либо можно добиться ее повышения за счет изучения закономерностей возникновения РЦО и соответствующей оптимизации режимов MCVD-процесса и вытяжки ВС.

Несмотря на то, что германосиликатные ВС являются наиболее распространенными, РЦО, проявляющие себя в таких ВС в ближнем ИК-диапазоне, были также исследованы крайне недостаточно. В частности, не был установлен основной РЦО, определяющий РНП в спектральном диапазоне для оптической связи и ответственный за недостаточную радиационную стойкость таких ВС. Это сделано в данной работе.

Для ряда важных применений необходима работа ВС в широком температурном диапазоне [11], однако влияние температуры в процессе облучения на РНП к началу данной работы было изучено недостаточно. Было известно, что для стандартных германосиликатных ВС РНП в ближнем ИК-диапазоне монотонно возрастает с уменьшением температуры, однако, для нелегированных ВС имелись достаточно противоречивые данные, из которых нельзя было сделать однозначные выводы о характере зависимости РНП от температуры в процессе облучения.

## Цель работы

Таким образом, целью данной работы было определение зависимости РНП в ближнем ИК-диапазоне в нелегированных ВС от условий MCVD-процесса синтеза стекла преформы, условий вытяжки ВС и от температуры последующего  $\gamma$ -облучения, а также поиск возможностей снижения РНП в таких ВС путем оптимизации технологических режимов. Также целью работы был поиск и исследование новых РЦО в нелегированных и германосиликатных ВС.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи. Первые четыре задачи относятся к нелегированным ВС, пятая задача – к германосиликатным ВС:

1. Определение механизмов РНП в ближнем ИК-диапазоне.
2. Исследование зависимости РНП от технологических режимов MCVD-процесса и их оптимизация.
3. Исследование зависимости РНП от условий вытяжки (температура, скорость, натяжение) и их оптимизация.
4. Исследование зависимости РНП от температуры  $\gamma$ -облучения.
5. Исследование зависимости спектров РНП в германосиликатных ВС от концентрации германия в сердцевине и температуры  $\gamma$ -облучения.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. В световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла впервые обнаружены полосы РНП с максимумами на длинах волн 477 и 574 нм (2.6 и 2.16 эВ), принадлежащие двум различным типам samozaxваченных дырок на немостиковых *p*-орбиталях атомах кислорода сетки стекла («self-trapped holes», STH), которые ранее наблюдались только в объемных образцах кварцевого стекла. Предложена и обоснована классификация STH на «собственные» и «деформационные». Первые отличаются крайне малым временем жизни; они присутствуют как в

объемных образцах кварцевого стекла, так и в световодах. «Деформационные» СТН, присутствуют только в световодах, т.е. образцах с более напряженной сеткой стекла из-за деформаций, «вмороженных» при вытяжке.

2. Впервые выявлено и дано объяснение аномальному увеличению РНП в световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла при температуре  $T \sim 0$  °С, которое обусловлено ростом полос РНП «деформационных» СТН с максимумами на длинах волн 660 и 760 нм из-за аномального сжатия кварцевого стекла при этой температуре. В этих же световодах обнаружена и исследована ранее неизвестная полоса РНП с центром на  $\lambda \sim 1250$  нм ( $E \sim 1$  эВ), которая более интенсивна при низких температурах ( $T < -30$  °С) и может в значительной степени ограничивать радиационную стойкость в ближнем ИК-диапазоне.
3. Впервые в ВС с высоколегированной германосиликатной сердцевиной (50 мол %  $\text{GeO}_2$ ) обнаружена полоса РНП с центром на  $E \leq 0.8$  эВ негауссовой формы, обусловленная поглощением «собственных» СТН. В световодах со слаболегированной германосиликатной сердцевиной (3.5 мол.%  $\text{GeO}_2$ ) обнаружена сравнительно долгоживущая полоса РНП гауссовой формы с максимумом на 1.38 эВ, с шириной на полувысоте 0.71 эВ и энергией активации 0.15 эВ. Установлено, что данная полоса является основным механизмом, ограничивающим радиационную стойкость стандартных германосиликатных ВС для оптической связи в ближнем ИК-диапазоне.
4. Впервые установлено, что РНП световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой зависит от соотношения расходов молярного кислорода и тетрахлорида кремния в процессе синтеза сердцевины преформы в MCVD-процессе. Выявлено, что для максимального подавления РНП в таких световодах необходимо, во-первых, использовать большой избыток кислорода над тетрахлоридом кремния. Это требуется для подавления вхождения хлора в сетку стекла.

Во-вторых, необходимо, чтобы этот избыток был строго сбалансирован с количеством фтора в оболочке для выравнивания физико-химических свойств сердцевины и оболочки и, как следствие, предотвращения «вмораживания» деформаций в сетку стекла световода при вытяжке.

5. Впервые выявлено, что РНП световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторированной оболочкой, преформы которых изготовленные по технологии MCVD, в значительной степени зависит от условий вытяжки. РНП в ближнем ИК-диапазоне возрастает с увеличением температуры вытяжки. С натяжением и скоростью РНП в ближнем ИК-диапазоне также увеличивается, но в гораздо меньшей степени, чем с увеличением температуры.

**Практическая ценность работы** заключается в следующем:

1. Оптимизация процессов изготовления заготовки и вытяжки световода позволила более чем на порядок снизить РНП световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла в лабораторной технологии НЦВО-ИХВВ РАН (при дозе до 1 кГр и мощности дозы в интервале и 1.1-1.6 Гр/с) на длине волны 1550 нм. При этих условиях достигнутое в работе РНП совпало со средним значением в серии радиационно стойких световодов «RRSMFB» фирмы «Fujikura», считающихся мировыми лидерами по радиационной стойкости.
2. Сделаны оценки величины РНП в разработанных радиационно стойких световодах, ожидаемые в космических условиях.
3. Созданные экспериментальные методики измерения РНП в процессе  $\gamma$ -облучения при различных температурах, мощностях дозы и интенсивностях зондирующего светового сигнала были использованы при разработке радиационно стойких изотропных и анизотропных световодов

в Пермской научно-производственной приборостроительной компании (ПНППК).

### **Защищаемые положения**

1. В спектрах РНП световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла присутствуют полосы с максимумами на 2.6, 2.16 и ~1 эВ.
2. В световодах с нелегированной сердцевиной существуют два касса СТН – «собственные» и «деформационные», отличающиеся термостабильностью.
3. Существует аномалия зависимости РНП от температуры в световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла при температуре около 0° С, вызванная экстремальным сжатием кварцевого стекла и соответствующим ростом РНП «деформационных» СТН.
4. В световоде с высоколегированной германосиликатной сердцевиной (50 мол.% GeO<sub>2</sub>) присутствуют «собственные» СТН с РНП в длинноволновой области ( $E \leq 0.8$  эВ).
5. В световодах с германосиликатной сердцевиной существует полоса РНП с максимумом на 1.38 эВ, с шириной на полувысоте 0.71 эВ и с интенсивностью, растущей с уменьшением концентрации германия. Эта полоса является основным механизмом, ограничивающим радиационную стойкость стандартных световодов для оптической связи.
6. РНП в световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой достигает минимума при обеспечении большого избытка O<sub>2</sub> над SiCl<sub>4</sub> в парогазовой смеси при синтезе стекла сердцевины, при этом степень избытка O<sub>2</sub> должна быть согласована с концентрацией фтора в оболочке.

7. При вытяжке световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой увеличение РНП происходит, в основном, из-за высокой температуры печи.
8. РНП в ВС с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла за счет оптимизации процессов изготовления преформы и вытяжки световодов может быть снижено до мирового рекордного уровня.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Диссертационный материал представлен на 147 печатных страницах, включая 59 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 106 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, определены основные цели и задачи исследований, кратко изложено содержание материала по главам.

В первой главе сделан обзор литературный данных по радиационным центрам окраски, ограничивающим радиационную стойкость в ближнем ИК-диапазоне в нелегированных и германосиликатных ВС. Обобщены работы по влиянию процесса изготовления волоконного световода на РНП нелегированных ВС. Также приведен обзор исследований по влиянию температуры в процессе облучения на РНП.

Во второй главе описаны особенности технологии изготовления заготовок одномодовых ВС с нелегированной сердцевиной и фторсиликатной светоотражающей оболочкой. Описаны методики  $\gamma$ -облучения и исследования спектров РНП. Также описана разработанная в рамках данной работы методика исследования зависимости РНП от температуры при облучении.

В третьей главе представлены результаты исследований зависимости РНП нелегированных ВС в ближнем ИК-диапазоне от соотношения расходов

реагентов при синтезе сердцевины в MCVD процессе, а также от влияния условий вытяжки. В конце главы представлено сравнение РНП разработанных в данной работе оптимизированных ВС с зарубежными аналогами.

В четвертой главе представлены результаты исследования зависимости спектров РНП в видимом и ближнем ИК-диапазонах от температуры при облучении для нелегированных и германосиликатных ВС. Также представлены результаты исследований зависимости РНП в германосиликатных ВС от концентрации диоксида германия в сердцевине. Осуществлены оценки применимости нелегированных и германосиликатных ВС в космических условиях.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях и симпозиумах:

- Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (МНКШ, Россия, г. Саранск, 2013, 2014, 2015 г);
- Всероссийская конференция по волоконной оптике (ВКВО, Россия, г. Пермь, 2013, 2015 и 2017 г);
- II симпозиум VII школа молодых учёных «Новые высокочистые материалы» (Россия, г. Нижний Новгород, 2013 г);
- VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014». (Россия, г. Санкт-Петербург, 2014 г);
- «International Symposium on Optics and Optoelectronics» Society of Photo-optical Instrumentation Engineers (SPIE, Чехия, г. Прага, 2015 г);

- Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ применения» (Россия, г. Нижний Новгород, 2015, 2018 г);
- IV Международная конференция по химии и химической технологии, (Армения, г. Ереван, 2015 г);
- «Photonics Europe» Society of Photo-optical Instrumentation Engineers (SPIE, Франция, г. Страсбург, 2018 г);
- «Advanced Photonics Congress» The Optical Society of America (Швейцария, г. Цюрих, 2018 г).

Также основные результаты работы неоднократно докладывались на семинарах и конкурсах молодых сотрудников НЦВО РАН.

### **Публикации**

Результаты диссертации опубликованы в 23 научных работах, 9 из которых – в изданиях, содержащихся в базах данных Web of Science или Scopus, 1 работа – в журнале из списка ВАК, 1 – в патенте РФ на изобретение. Кроме того, опубликованы 12 работ в других изданиях.

### **Личный вклад**

Диссертационная работа является результатом работы автора в Научном центре волоконной оптики РАН с 2012 года и представляет собой обобщение исследований автора, выполненных совместно с сотрудниками НЦВО РАН (Москва, Россия) и ИХВВ РАН (Нижний Новгород, Россия). Все основные результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии.

# **ГЛАВА 1. РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С НЕЛЕГИРОВАННОЙ И ЛЕГИРОВАННОЙ ГЕРМАНИЕМ СЕРДЦЕВИНОЙ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)**

Данный обзор литературы включает в себя сведения об известных механизмах радиационно-наведенного поглощения (РНП) света в кварцевых волоконных световодах (ВС) с нелегированной и легированной германием сердцевиной в ближнем ИК-диапазоне. Рассмотрены результаты работ по исследованию зависимости РНП от технологических параметров изготовления нелегированных ВС, а также от температуры при облучении для нелегированных и легированных германием ВС.

## **1.1. Взаимодействие ионизирующего и ядерного излучения с кварцевым стеклом**

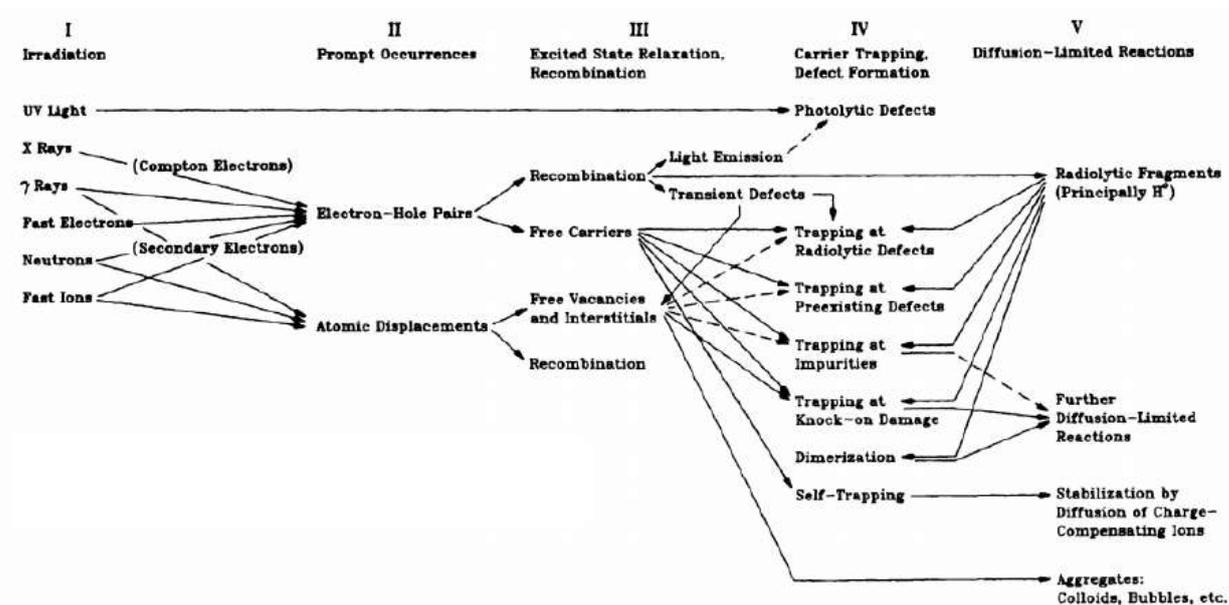
Под действием ядерного и ионизирующего излучения в сетке стекла кварцевого ВС происходит образование структурных дефектов. Если эти дефекты являются оптически активными, то их называют радиационными центрами окраски (РЦО). Универсальными механизмами дефектообразования является радиолиз (разрушение химических связей под действием ионизирующего излучения) и смещение атомов при упругих столкновениях с бомбардирующими частицами [12, 13].

При корпускулярном облучении (нейтронами, протонами и т.д.) для образования дефекта необходимо, чтобы энергия налетающей частицы была больше определенной пороговой энергии, которая необходима для разрыва её связей и смещения. Для твердого диоксида кремния энергия смещения для

атомов кислорода равна 16.5 эВ, а для атомов кремния – 33 эВ [12], по другим данным [13] эти энергии равны 18.8 и 37.6 эВ соответственно.

Дефекты по механизму ударного смещения могут образоваться и при облучении электронами высоких энергий. Для образования вакансии кислорода минимальная энергия электрона должна быть ~110 кэВ и для кремния ~320 кэВ [12].

Аналогичные воздействию электронов эффекты может вызывать и гамма облучение. Энергия гамма квантов передается электронам вещества в основном за счет комптоновского рассеяния (при энергии  $\gamma$ -квантов  $\sim 10^5$ – $10^7$  эВ [14, 15]). Максимальная энергия, которую приобретает электрон при комптоновском рассеянии  $\gamma$ -кванта с энергией 1.25 МэВ (типичная средняя энергия для источников излучения на основе изотопа  $^{60}\text{Co}$ ), равна 1.04 МэВ. Этой энергии достаточно для образования дефектов по ударному механизму [12].



**Рис. 1.1.** Механизмы воздействия ионизирующего и ядерного излучения с кварцевым стеклом. Взято из [13].

В случае рассеяния  $\gamma$ -кванта на электроном, участвующем в химической связи, происходит её разрушение (данное явление называется радиолизом), и, если эта связь не восстанавливается, происходит образование РЦО типа

«разрыва связи», например, как в случае образования радиационного дефекта немостикового кислорода при разрыве регулярной связи Si-O [16].

Таким образом, первичный  $\gamma$ -квант рождает лавину электронов, которые создают множество электронно-дырочных пар, а затем и центров окраски, поглощающих световой сигнал [13]. Более подробно механизмы взаимодействия ионизирующего излучения с кварцевым стеклом представлены на рис. 1.1, взятого из обзора [13].

## 1.2. Механизмы радиационно наведенного поглощения (РНП) в волоконных световодах из кварцевого стекла с нелегированной и легированной германием сердцевиной

### 1.2.1. РНП в кварцевых ВС с сердцевиной, легированной диоксидом германия

РНП в ВС в значительной степени зависит от компонентов, входящих в состав сердцевины. Легирование сердцевины ВС диоксидом германия, который используется для формирования световедущего профиля, существенно повышает РНП. Причиной этого является поглощение РЦО, связанных с этой добавкой. Основными РЦО, связанными с атомами германия, в кварцевом стекле являются: ГКДЦ, Ge-NBOHC, Ge E', Ge(1)-, Ge(2)-, GeX-центры [6, 17-19] (рис. 1.2).

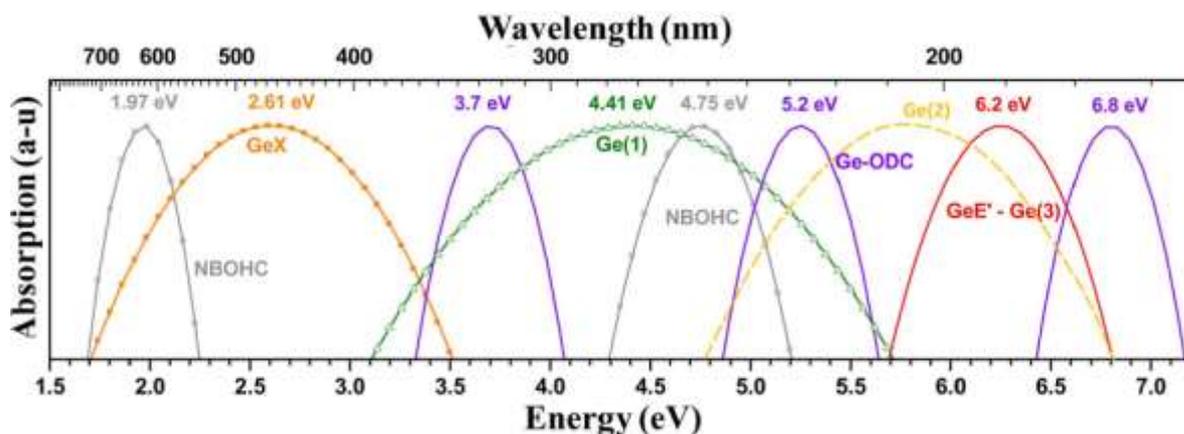


Рис.1.2. Спектральное положение полос РНП, связанных с германием. Взято из [11].

ГКДЦ (германиевый кислородно-дефицитный центр, GeOGC-germanium oxygen deficient center, GLPC- germanium lone pair center) – это незаряженный двухкоординированный атом германия с максимумом полосы поглощения на  $\sim 5.12$  эВ и  $\sim 3.3$  эВ [6].

GeE'-центр является аналогом E'-центра в нелегированном кварцевом стекле и представляет собой трехкоординированный атом германия с одним неспаренным электроном. Максимум полосы поглощения находится на длине волны  $\sim 6.2$  эВ. Ge(1)-центр - это четырехкоординированный кислородом атом кремния с захваченным электроном с максимумом полосы поглощения на  $\sim 4.4$  эВ. Структура Ge(2)-центром до сих пор остается под вопросом. Наиболее распространённой является модель ионизованного (без одного электрона) ГКДЦ. Однако в более ранних работах [17], была предложена модель аналога Ge(1)-центра с замещением атома кремния на атом германий во второй координационной сфере. Полосу поглощения с максимумом на  $\sim 5.8$  эВ обычно присваивают Ge(2)-центру [19]. Также достоверно неизвестна структура GeX-центра, имеющего полосу поглощения с максимумом на длине волны  $\sim 2.61$  эВ [6, 21].

В недавних работах С. Жирард с соавторами показал, что возможно существование еще одного РЦО в германосиликатных ВС, имеющего малое время жизни и возникающего сразу после импульсного рентгеновского облучения [9, 22]. Центр полосы поглощения этого РЦО (авторы назвали его “transient defect”) находится на длине волны 3.26 эВ.

Таким образом, основная часть центров окраски (кроме GeX-центра), связанных с германием поглощает в УФ-диапазоне. В видимом и ближнем ИК-диапазоне РНП монотонно уменьшается с увеличением длины волны [6, 21].

Кроме коротковолнового хвоста РНП существенную роль в уменьшении радиационной стойкости германосиликатных ВС может играть ещё длинноволновый хвост РНП неизвестной природы [6, 21, 23]. Центр полосы

поглощения данного РЦО точно не определен и находится в длинноволновом диапазоне ( $\lambda > 1700$  нм).

В ближнем ИК-диапазоне длинноволновый хвост, по данным работы [24], может на 40-80 % определять общее РНП в германосиликаных световодах. Исследованное в работах [21, 23] длинноволновое РНП обладает высокой термостабильностью при комнатной температуре и растет практически линейно до доз  $\sim 1$  МГр без насыщения [23]. Некоторые исследователи [23, 24] выдвигали предположения, что стабильное длинноволновое РНП в германосиликатных ВС обусловлено поглощением самозахваченных дырок – STH («self-trapped hole», их структура и характеристики обсуждаются в разделе 1.3), свойства которых были впервые исследованы в работах [25-27]. В работе [24] авторы предположили, что стабильное длинноволновое РНП в германосиликатных световодах обусловлено STH, связанными с германием (Ge-STH), свойства которых могут слегка отличаться от обычных STH. В пионерских работах [28, 29], где впервые авторы наблюдали ЭПР-сигнал и оптическое поглощение от Ge-STH в кристалле кварца, легированного германием, их называли “small polaron” (Ge(SP)). Однако, центр полосы поглощения Ge(SP) в кристаллах находится на 2.25 эВ, и, кроме того, данный центр окраски является стабильным только при низких температурах [27, 29], а у длинноволнового РНП в германосиликатных ВС центр полосы поглощения находится на длинах волн  $\lambda > 1700$  нм ( $E < 0.8$  эВ) и это РНП является высокостабильным при комнатной температуре [6, 21].

Стоит отметить, что описанными выше полосами поглощения РЦО в ближнем ИК-диапазоне, по данным работы [9], оказалось невозможным аппроксимировать спектр РНП облученного германосиликатного световода. Одной из возможных причин этого, по мнению авторов, может являться существование еще одного или нескольких РЦО неизвестной природы, дающих значительный вклад в спектр РНП в ближнем ИК-диапазоне [9].

### *1.2.2. РНП в ВС из кварцевого стекла с нелегированной сердцевиной*

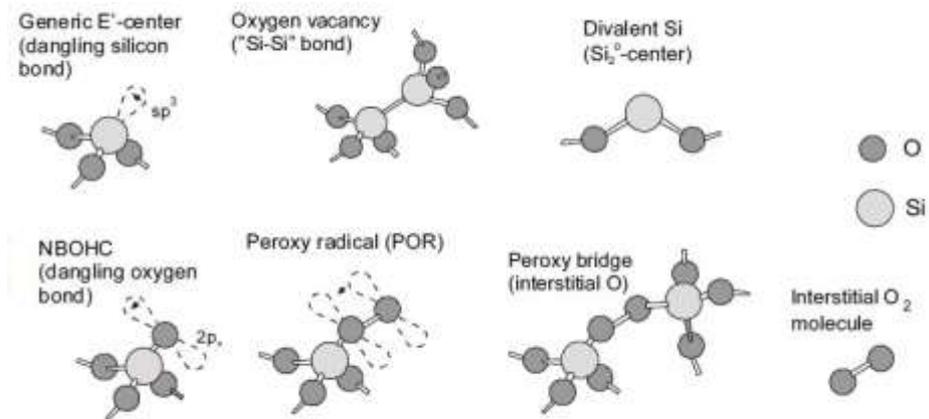
Известно, что практически все легирующие добавки (кроме фтора), как правило, приводят к увеличению РНП. Отдельно стоит отметить влияние на РНП технологической примеси хлора, входящего в состав стекла в процессе синтеза заготовки из-за использования в качестве исходных реагентов тетрахлоридов кремния и германия ( $\text{SiCl}_4$  и  $\text{GeCl}_4$  соответственно). При облучении кварцевого стекла, содержащего хлор, происходит разрыв химических связей  $\text{Si-Cl}$  и возможен выход атома или молекулы хлора в междоузлие и образование хлорных центров окраски  $\text{Cl}^0$  и  $\text{Cl}_2^-$ , которые имеют полосы поглощения с максимумами на 3.26 и 3.68 эВ (300 и 330 нм) соответственно [9]. Из работы [30] известно, что в световодах с сердцевиной из  $\text{SiO}_2$  с содержанием хлора 1200 ppm под действием  $\gamma$ -излучения происходит значительное увеличение РНП в видимом диапазоне из-за полосы поглощения с центром  $\lambda < 500$  нм, которая, по мнению авторов, обусловлена поглощением  $\text{Cl}^0$ -центра. В работах [9] авторы показали, что в ВС из нелегированного кварцевого стекла, хлорные дефекты могут в значительной степени определять РНП во всем видимом диапазоне [9, 11].

Кроме дефектов, связанных с примесными добавками, в световодах с нелегированной сердцевиной основными центрами окраски являются собственные РЦО, которые образуются при разрыве регулярных связей  $\text{Si-O}$  сетки кварцевого стекла [31-33]. Так, например, при разрушении связи  $\text{Si-O}$  происходит образование двух комплементарных дефектов: немостикового атома кислорода (non-bridging oxygen hole center – НВОНС) и трехкоординированного атома кремния ( $E'$ -центр). Однако, не из каждой разорванной связи может образоваться РЦО, для этого связь должна быть слабой, как в случае пероксидных связей  $-\text{Si-O-O-Si}-$ , либо связь должна быть напряженной, например, как в случае малозвенных колец  $-\text{Si-O}-$  [34, 35].

По классификации, предложенной Л. Скуей [31-33] собственные РЦО в чистом кварцевом стекле можно разделить на кислородно-дефицитные и кислородно-избыточные.

К кислородно-дефицитным относят: семейство трехкоординированных атомов кремния с оборванной четвертой связью (E'-центры), кислородно-дефицитные центры I и II типа (ODC(I) и ODC(II) – oxygen deficient center) (рис.1.3 сверху)

К кислородно-избыточным относят: немостиковый кислород (NBOHC – non-bridging oxygen hole center), пероксирадикал (POR – peroxy radical), пероксидные связи и междуузельные молекулы кислорода –  $O_2$  и озона –  $O_3$ . На рис. 1.3 приведены структуры основных дефектов, связанных с избытком или недостатком кислорода.



**Рис.1.3.** Структура кислородно-дефицитных (сверху) и кислородно-избыточных (снизу) РЦО из [34]

Помимо РЦО, образованных путем разрыва регулярных связей сетки стекла, можно выделить еще один важный класс короткоживущих РЦО, которые образуются самозахватом (автолокализацией) элементарных возбуждений: электронов, дырок, экситонов. В отличие от дефектов, связанных с нарушением пространственной структуры сетки (разрыв связи) стекла автолокализация может происходить и в регулярной структуре кварцевого стекла, однако при

этом может происходить изменение длин химических связей и валентных углов между атомами. Характерными особенностями для самозахваченных носителей заряда являются короткое время жизни и малая термостабильность.

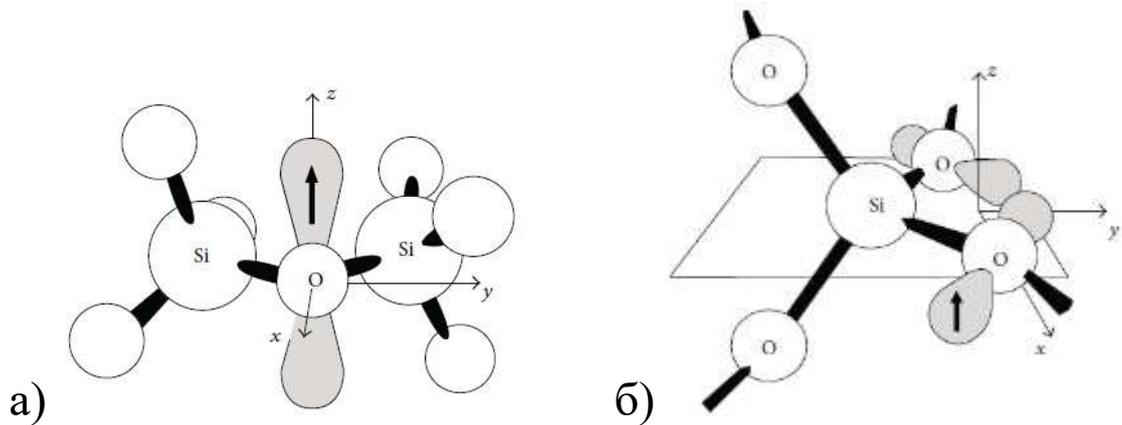
Наиболее значимыми с точки зрения РНП в ближнем ИК-диапазоне является поглощение самозахваченных дырок (STH – self-trapped holes). Простейший механизм появления STH под действием  $\gamma$ -облучения можно представить следующим образом. Гамма квант при комптоновском рассеянии на  $p$ -электроне атома кислорода, который не участвует в химической связи, «выбивает» этот электрон и образованная структура при определенных условиях может стабилизироваться, т.е. происходит автолокализация или самозахват дырки. В этом случае происходит реконфигурация электронных облаков и соответственно длин химических связей близлежащих атомов и валентных углов между атомами [27, 36-38]. Исходя из исследований ЭПР-спектров облученного кварцевого стекла, Д. Гриском разделил самозахваченные дырки на два типа: STH<sub>1</sub> и STH<sub>2</sub> [25, 26, 39].

STH<sub>1</sub>-это дырка, локализованная на одной  $p$ -орбитали мостикового кислорода (рис. 1.4 а). По расчетам авторов работы [27], в этом случае дырка, локализованная на кислороде, притягивает к себе электронные облака соседних атомов кремния, чтобы частично скомпенсировать положительный заряд. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению связей Si-O. Однако, расчеты других авторов указывают на то, что при самозахвате дырки происходит наоборот увеличение связей Si-O [36-38]. Таким образом, в любом случае происходит изменение длин химических между атомами кислорода и кремния, что приводит к деформациям и напряжениям, сетки кварцевого стекла.

STH<sub>2</sub>-это дырка, локализованная сразу на 2  $p$ -орбиталях соседних атомов кислорода, принадлежащих одному тетраэдру SiO<sub>4</sub> (рис.2 б). По предположению Д. Грискома [25, 26], в этом случае дырка быстро туннелирует между двумя  $2p$  орбиталями двух соседних атомов кислорода, принадлежащих одному тетраэдру SiO<sub>4</sub>. Из результатов расчетов Г. Паккиони с соавторами [37, 38] было

установлено, что для формирования  $STH_2$  необходимо, чтобы валентный угол O-Si-O был меньше нормального ( $109.4^\circ$ ), т.е. тетраэдры  $SiO_4$  должны быть деформированы, а сетка стекла – напряженной.

Таким образом, изначально замороженные в сетку кварцевого стекла напряжения, должны благоприятствовать автолокализации дырки на атоме кислорода.

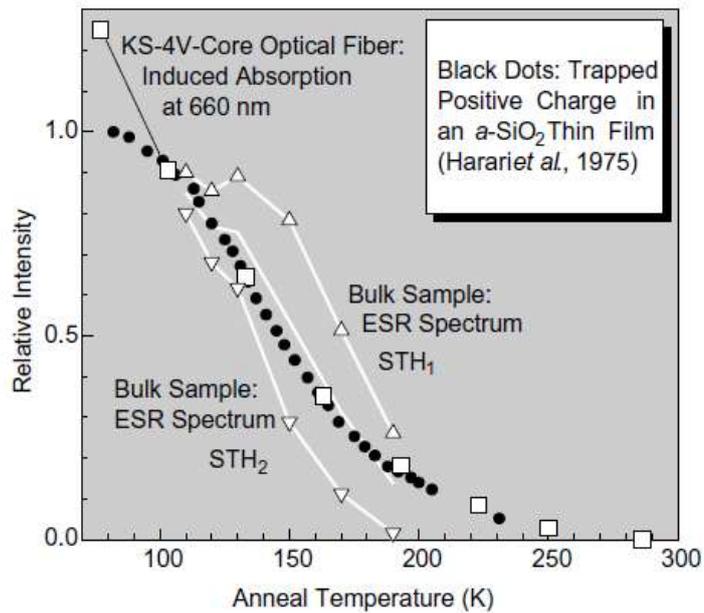


**Рис. 1.4.** Структура самозахваченных дырок. а) –  $STH_1$ , б) –  $STH_2$  (взято из [39])

Относительно оптического поглощения  $STH$  в ВС, до начала данной работы, существовала некая неопределенность. В работе [40] при исследовании спектров РНП объемных образцов из чистого кварцевого стекла обнаружили хорошую корреляцию между поглощением радиационно-наведенной полосы с максимумом 2.16 эВ (574 нм) и ЭПР-сигналом от  $STH_2$  и, таким образом, эту полосу поглощения с высокой достоверностью отнесли к  $STH_2$ . Соответственно вторую обнаруженную полосу РНП с максимумом на 2.6 эВ (477 нм) отнесли к  $STH_1$  [40]. Однако, в ВС из кварцевого стекла были обнаружены другие интенсивные РНП полосы с максимумами при энергии 1.88 и 1.63 эВ (660 и 760 нм) [41-43], которые, по предположению Д. Грискома [42], также относились к самозахваченным дыркам. Основным аргументом, подтверждающим принадлежность этих полос РНП к  $STH$  – это схожесть их термостабильности с термостабильностью самозахваченных положительных зарядов в облученных тонких кварцевых пленках, исследованных в работе [44]. Кроме того,

температурная зависимость оптического поглощения полос на 1.88 и 1.63 эВ хорошо коррелировала с ЭПР сигналом от  $STH$  [42] (рис. 1.5). В работах [39, 45] Д. Гриском предполагается, что полосы 1.88 и 1.63 эВ, могут принадлежать к различным типам  $STH$ , аналогично полосам РНП 2.6 и 2.16 эВ в объемных образцах кварцевого стекла [40]. Причиной в разнице положений максимумов полос РНП в световодах и объемных образцах кварцевого стекла возможно является различие их фиктивных температур –  $T_f$  (температура, начиная с которой структура стекла остается неизменной при быстром охлаждении или нагреве [46]) [39]. Действительно, в работах [47,48] было показано, что при изменении фиктивной температуры образцов кварцевого стекла происходит изменение концентрации  $STH$ . Кроме того, из исследований работы [47] следует, что при уменьшении фиктивной температуры в образцах кварцевого стекла происходит сдвиг максимума полосы поглощения  $STH$ , однако, этот сдвиг происходит в низкоэнергетичную сторону при увеличении фиктивной температуры, что противоречит предположению Д. Грискома, высказанного в работах [39, 42]. Отметим, что принадлежность полос поглощения 660 и 760 нм к определенному типу samozaxваченных дырок ( $STH_1$  или  $STH_2$ ) до начала настоящей работы не была установлена.

Первые исследования зависимостей полос РНП с максимумами на 660 и 760 нм от поглощенной дозы были проведены К. Нагасавой с соавторами в работах [41]. Было установлено, что эти полосы имеют разные кинетики [41]. Полоса с максимумом на 760 нм начинает быстро расти в начале облучения и достигает максимума при поглощенной дозе порядка 10-100 Гр; дальнейшее облучение приводит к уменьшению её интенсивности. Аналогичное переходное поведение показывает и полоса с центром на 660 нм, однако, она достигает максимума интенсивности при поглощенной дозе порядка 1 кГр. Подобное поведение этих полос РНП наблюдал и Д. Гриском в работе [43].

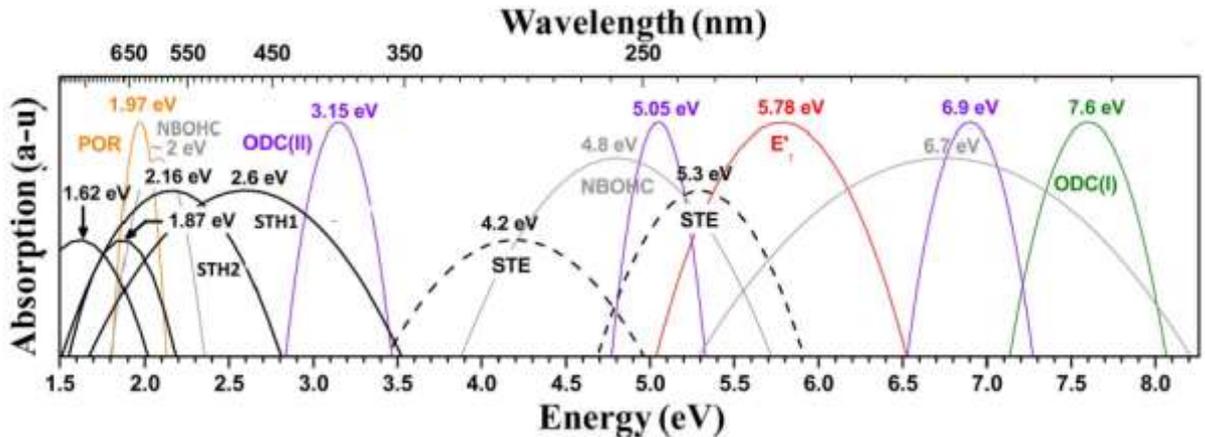


**Рис.1.5.** Корреляция зависимости ЭПР сигнала от STH (треугольники) в объемных образцах кварцевого стекла, РНП на длине волны 660 нм в нелегированных ВС (квадраты) и электрической проводимости захваченных положительных зарядов в тонких пленках от температуры отжига. Взято из [42].

Известно, что полосы РНП 660 и 760 нм являются основными РЦО, ограничивающими радиационную стойкость в «сухих» ВС с нелегированной сердцевиной в видимом диапазоне с малым содержанием ОН-групп и С1 [30, 49].

Кроме самозахваченных дырок при облучении световода могут образоваться самозахваченные экситоны [50, 51] и, как показали недавние исследования [52, 53], самозахваченные электроны. Однако, стоит отметить, что их полосы поглощения находятся в УФ-области спектра и вряд ли будут влиять на РНП в ближнем ИК-диапазоне.

Таким образом, в сетке кварцевого стекла под действием ионизирующего излучения возможно образование огромного числа РЦО. На рис. 1.6, взятого из работы [11], представлены основные из них.



**Рис. 1.6.** Спектральное расположение полос поглощения РЦО в нелегированных ВС. Взято из [11].

Полосы поглощения всех рассмотренных выше РЦО находятся в видимой или УФ-области спектра (рис.1.6) и в ближнем ИК-диапазоне на 1310-1550 нм РНП определяется их хвостами. В видимом диапазоне существенным может быть вклад в РНП от немостикового кислорода [30, 49], но только в световодах с большим содержанием ОН-групп, которые, как правило, не используются для передачи информации, в дополнении к этому полоса РНП от немостикового кислорода с максимумом на  $\sim 2$  эВ имеет малую ширину (0.2 эВ) и, таким образом, практически не влияет на РНП в ближнем ИК-диапазоне. В световодах с малым количеством ОН-групп значительный вклад в РНП могут вносить samozaxваченные дырки, так как они имеют достаточно широкие полосы поглощения с максимумами видимом диапазоне (рис. 1.6).

Таким образом, коротковолновый вклад в общее РНП в ближнем ИК диапазоне в существенной степени зависит от наличия примесей хлора и гидроксильных групп. Как показано в работе [30], в кварцевых световодах с большим количеством хлора (либо ОН-групп), полосы STH с максимумами на длинах волн 660 и 760 нм не возникают. РНП в «хлорных» световодах обусловлено поглощением в основном  $\text{Cl}^0$ -центра, у которого полоса поглощения находится в УФ-области, однако, она достаточно широкая и её хвост может дотянуться до ближнего ИК-диапазона [9, 11].

Кроме коротковолнового хвоста РНП, тянущегося из видимой и УФ-области спектра, радиационную стойкость кварцевых ВС, как и в случае германосиликатных ВС, может существенно ограничить и длинноволновый хвост РНП [54].

Длинноволновое РНП в нелегированных ВС может быть обусловлено двумя различными малоизученными механизмами.

К первому, наиболее исследованному, относится LTIRA («Low Temperature Infra-Red Absorption» – низкотемпературное длинноволновое поглощение) с центром полосы поглощения на  $\lambda \sim 1700$  нм [27]. Известно, что LTIRA возникает в кварцевых ВС с нелегированной сердцевиной под действием ионизирующего облучения и является стабильными при низких температурах  $T < 200$  К [27]. Из квантово-механических расчетов авторов работы [27], LTIRA – есть не что иное, как поглощение samozахваченных дырок первого типа –  $STH_1$ . В пользу этого также говорит тот факт, что термостабильность LTIRA аналогична термостабильности полосы РНП центром около 550 нм, которую во многих работах относят к  $STH_1$  [36-38]. Полоса поглощения LTIRA имеет ассиметричную форму с крутым спадом длинноволнового края и пологим коротковолновым краем.

Ко второму, наименее изученному, механизму длинноволнового РНП относится высокодозная полоса поглощения с максимумом на длине волны 1800-2000 нм, которая является высокостабильной при комнатной температуре. Она растет монотонно с поглощенной дозой и становится основным механизмом РНП, ограничивающим радиационную стойкость, в ближнем ИК-диапазоне при больших поглощенных дозах ( $>100$  кГр) [54]. Длинноволновое поглощение с аналогичными свойствами наблюдали авторы [23] в ВС с сердцевиной, легированной германием (см. раздел 1.2.1). Природа данной полосы РНП до сих пор остается неизвестной, хотя некоторые исследователи приписывают её к поглощению  $STH_1$  [23,24], только с бо́льшей термостабильностью.

Таким образом, РНП для световодов с нелегированной сердцевиной из  $\text{SiO}_2$  в ближнем ИК-диапазоне, как и в случае световодов с легированной германием сердцевиной, определяется хвостами полос поглощения РЦО, тянущимися из видимой/УФ-области и длинноволновой области спектра. Однако их состав, соотношение и зависимость от технологических факторов и внешних факторов не были достоверно определены до начала данной работы. Из литературных данных, известных на начало диссертационного исследования, можно было предположить, что основными кандидатами на роль РЦО, определяющих коротковолновый хвост РНП в световодах с нелегированной сердцевиной, являются самозахваченные дырки и  $\text{Cl}^0$ -центр. Длинноволновый вклад может быть обусловлен LTPRA и/или высокостабильным длинноволновым поглощением в зависимости от внешних условий (температуры и поглощенной дозы) при ионизирующем облучении.

Еще раз отметим, что соотношение вкладов РЦО в суммарное РНП в ближнем ИК-диапазоне будет зависеть от ряда технологических и внешних факторов.

### **1.3. Влияние технологических параметров изготовления волоконных световодов на РНП**

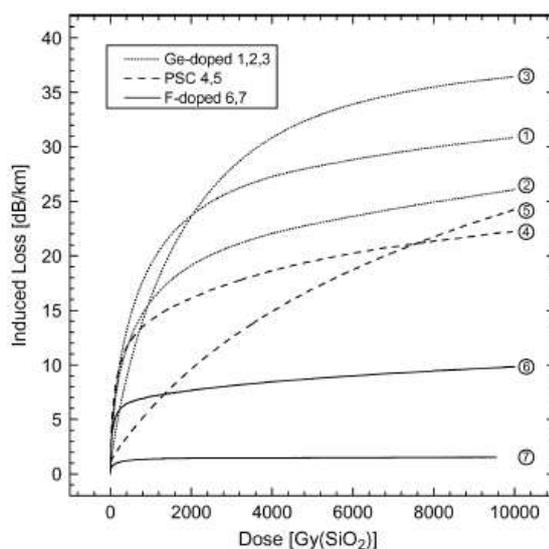
К технологическим факторам изготовления ВС относят особенности на стадии синтеза преформы и при последующей вытяжке из неё ВС.

#### *1.3.1 Влияние процесса изготовления преформы на РНП нелегированных ВС*

С технологической точки зрения, наибольшее влияние на радиационную стойкость, как было отмечено ранее, оказывает наличие разнообразных легирующих добавок. Для одномодовых ВС, используемых для передачи

информации, наиболее распространенными легирующими элементами являются германий и фосфор.

Эффективным способом увеличения радиационной стойкости, т.е. уменьшения РНП, в процессе изготовления заготовки ВС является отказ от легирующих добавок, имеющих свои РЦО, т.е. использование высокочистого кварцевого стекла в качестве сердцевины световода [11]. При этом оболочка должна иметь показатель преломления меньший, чем в сердцевине. Это достигается добавлением фтора либо бора в оболочку. Так, например, известно, что исключение легирующей добавки германия позволяет в разы подавить РНП на длине волны  $\lambda=1310$  нм за счет уменьшения вклада в суммарное РНП от германиевых центров окраски [55, 56].



**Рис. 1.7.** Сравнение зависимости РНП от поглощенной дозы для германосиликатных, нелегированных и фторированных ВС. Взято из [1].

Следующим шагом в увеличении радиационной стойкости в ближнем ИК-диапазоне стало легирование сердцевины фтором. В условиях непрерывного  $\gamma$ -облучения при нормальных условиях РНП фторированных световодов может быть на один-два порядка меньше, чем в германосиликатных световодах [1, 57].

Причиной этого является тот факт, что фтор — это единственная примесь, которая не только не образует своих центров окраски в видимом и ИК-

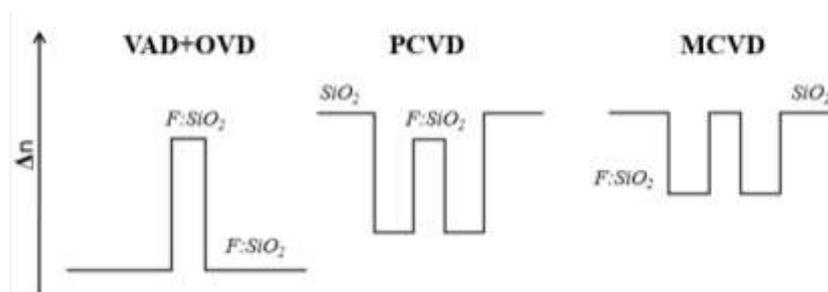
диапазонах, но и предотвращает образование других РЦО [58]. По мнению авторов работы [35], это происходит из-за того, что при вхождении фтора в состав кварцевого стекла он разрывает напряженные 3-х и 4-х-звенные кольца Si-O (рис. 1.8), которые являются предшественниками многих центров окраски [35]. Аналогичную роль могут играть OH-группы и атомы хлора, однако они негативно влияют на начальные оптические потери и радиационную стойкость.

Стоит отметить, что солегирование германием и фтором сердцевины ВС также может привести к подавлению РЦО, связанных с германием [59].

Заготовки с большой концентрацией фтора в сердцевине изготавливают по технологии PCVD [2] или при последовательном применении двух технологий: технологии VAD для синтеза сердцевины, и технологии OVD для синтеза оболочки [3].

Фирмы «Draka» и «Fujikura», которые считаются мировыми лидерами по производству световодов с рекордной радиационной стойкостью, изготавливают световоды с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного большим количеством фтора именно с помощью этих технологий (Draka использует PCVD, Fujikura – VAD и OVD). Профили для световодов, изготовленных с помощью разных технологий, представлены на рис. 1.8

РНП световодов этих фирм на длине волны 1310 нм не превышает 2-4 дБ/км при поглощенной дозе 1-10 кГр и мощность дозы до 1-2 Гр/с. [60, 61]



**Рис. 1.8.** Схематические профили показателя преломления ВС при различных технологиях производства преформ.

В первых отечественных работах по исследованию радиационной стойкости ВС [62] было также показано, что световоды, полученные методом

VAD, проявляют большую радиационную стойкость к непрерывному ионизирующему излучению в ближнем ИК-диапазоне по сравнению с ВС, изготовленными по технологии MCVD. Однако, причина этого не была в высоком содержании фтора в сердцевине, а, по всей вероятности, была обусловлена присутствием большего количества примесей в MCVD-световодах [62].

Концентрация РЦО может зависеть и от температуры процесса. Так, например, для германосиликатных световодов при PCVD синтезе образуется меньше ГКДЦ, который является предшественником для большинства германиевых РЦО, чем при синтезе технологией MCVD, обладающей большей температурой синтеза. Кстати, меньшая температура PCVD процесса также позволяет производить фторирование сердцевины и оболочки заготовки световода с большим количеством фтора. К сожалению, в процессе MCVD невозможно произвести легирование фтором больше ~2 %, что соответствует снижению показателя преломления на ~0.01 относительно уровня чистого кварцевого стекла. В дополнение к этому при легировании сердцевины фтором происходит увеличение оптических потерь, связанных с «вытеканием» фундаментальной моды из сердцевины на рабочей длине волны. Поэтому в технологии MCVD необходимо пытаться снизить РНП, не добавляя в сердцевину ВС легирующих элементов, снижающих показатель преломления.

Авторы работ [9, 11] показали, что нелегированных ВС, изготовленных с помощью MCVD технологии, одним из основных механизмов, который ограничивает радиационную стойкость, может явиться поглощение РЦО, связанных с хлором. Однако, с другой стороны, в нелегированных ВС с малым содержанием хлора возникают интенсивные полосы РНП STN, с максимумами на 660 и 760 нм [30, 49].

Таким образом, на основании литературных данных, можно предположить, что для уменьшения РНП в нелегированных ВС, изготовленных методом MCVD, необходимо, во-первых, подавление вхождения атомов хлора и,

во-вторых, уменьшение напряжений, являющихся предшественниками STN. Однако, как было отмечено ранее, уменьшение концентрации атомов хлора может привести к увеличению РНП от STN, поэтому необходимо найти способ подавления обоих механизмов РНП в методе MCVD.

Необходимо отметить, что данные о зависимости длинноволнового РНП от технологических параметров изготовления ВС до начала диссертационной работы отсутствовали.

### *1.3.2 Влияние процесса вытяжки на РНП нелегированных ВС*

В процессе вытяжки (изготовления) световода из заготовки происходит его быстрое подобное закалке остывание, что приводит к «вмораживанию» напряжений из-за разности физико-химических свойств сердцевины и оболочки (коэффициенты термического расширения, температура стеклования и т.д.). Также известно, что в зависимости от условий при вытяжке может значительно варьироваться исходный набор центров окраски, таких как: NBOHC, E' и PeroxyRadicals (PRs). В работах [63, 64] авторы показали, что при росте натяжения и температуры при вытяжке происходит значительное увеличение концентрации E'-центра и немостикового кислорода в световодах с нелегированной сердцевиной.

Условия вытяжки, помимо определения исходного набора дефектов в световоде могут, по всей вероятности, также оказывать влияние и на образование радиационных центров окраски. Так, например, в статье [65] авторы исследовали зависимость РНП в ближнем ИК-диапазоне на длинах волн 700-1100 нм в германисиликатных ВС. Было установлено, что РНП уменьшается при увеличении скорости при вытяжке и уменьшении температуры печи.

В нелегированных ВС данные о влиянии условий вытяжки в некотором смысле противоречивы. Так, например, в работе [66] были проведены исследования зависимости РНП нелегированных ВС в диапазоне длин волн 600-

1000 нм с различным содержанием ОН-групп в сердцевине от условий вытяжки [63]. Оказалось, что в зависимости от концентрации ОН-групп радиационная стойкость может как уменьшаться (в случае концентрации ОН 1000 ppm), так и увеличиваться (0.8 ppm ОН) при уменьшении температуры вытяжки и увеличении натяжения при фиксированной скорости. Причем в ВС с малым содержанием ОН-групп основными полосами РНП, ограничивающими радиационную стойкость, являлись полосы с максимумами на длинах волн 660 и 760 нм, которые позже отнесли к СТН [42, 43], а в световодах с содержанием ОН-групп 1000 ppm РНП определялся в основном полосой на 630 нм, принадлежащей NВОНС [16].

В работе [67] авторы исследовали РНП нелегированных ВС, вытянутых при различных параметрах. Температура вытяжки варьировалась от 1700 до 1950 °С, при этом натяжение менялось от 35 до 80 г. В результате, после облучения, в спектральном видимом диапазоне существенных изменений РНП авторы не наблюдали. В работе [16] при уменьшении натяжения и скорости вытяжки в 3-4 раза наблюдалось лишь малое изменение РНП нелегированных ВС. Аналогично в работе [9] изменение скорости и натяжения при вытяжке практически не приводило к изменениям РНП в нелегированных и фторированных ВС в диапазоне длин волн 400-1600 нм.

Однако, в работе [3] было показано, что РНП световодов с нелегированной и фторированной сердцевиной на длине волны 1310 нм в значительной степени зависит от натяжения при вытяжке. Так, уменьшение натяжения в 4 раза приводило к двукратному уменьшению РНП.

Кроме параметров вытяжки существенное влияние на радиационную стойкость волоконных световодов из нелегированного кварцевого стекла может оказывать тип нагревателя печи [62,68]. В работе [62] было установлено, что при использовании графитовой печи при вытяжке нелегированных ВС в спектрах РНП наблюдались полосы с максимумами на длинах волн 380, 550, 670 нм и хвост ИК-поглощения. Эти полосы РНП отсутствовали в световодах, вытянутых

с помощью газовой горелки [62]. По мнению авторов работы [68], разница в спектрах РНП световодов, полученных при различных технологических условиях, объясняется различным исходным набором структурных дефектов, так как в исходных ВС, вытянутых с помощью графитовой горелки, наблюдалась полоса на 630 нм, принадлежащая немостиковому кислороду [16], а в ВС, вытянутых с помощью газовой горелки, её не было [68].

Таким образом, до начала данной работы не было определенного единого понимания физических механизмов влияния условий (параметров) вытяжки на радиационную стойкость ВС с сердцевиной из кварцевого стекла.

#### **1.4. Зависимость РНП в волоконных световодах из кварцевого стекла с нелегированной и легированной германием сердцевиной от температуры при облучении**

В процессе облучения в сетке стекла волоконного световода параллельно происходят два процесса: возникновение РЦО и их термический распад – термообесцвечивание, либо, если в волоконном световоде распространяется свет, возможно еще проявление фотообесцвечивания РЦО. Очевидно, что при понижении температуры окружающей среды скорость процессов термического распада РЦО уменьшается, что должно приводить к увеличению уровня РНП в волоконных световодах [69-71]. Явление фотообесцвечивания РЦО в рамках данной работы не исследовалось.

Еще раз отметим, что РНП в различных спектральных диапазонах обусловлено различными механизмами. В ближнем ИК-диапазоне РНП обусловлено хвостами разных центров окраски, которые имеют различную термостабильность. Таким образом, при изменении температуры возможно значительное изменение соотношения вкладов от разных центров окраски в общее РНП.

#### *1.4.1 Температурная зависимость РНП в световодах, легированных германием*

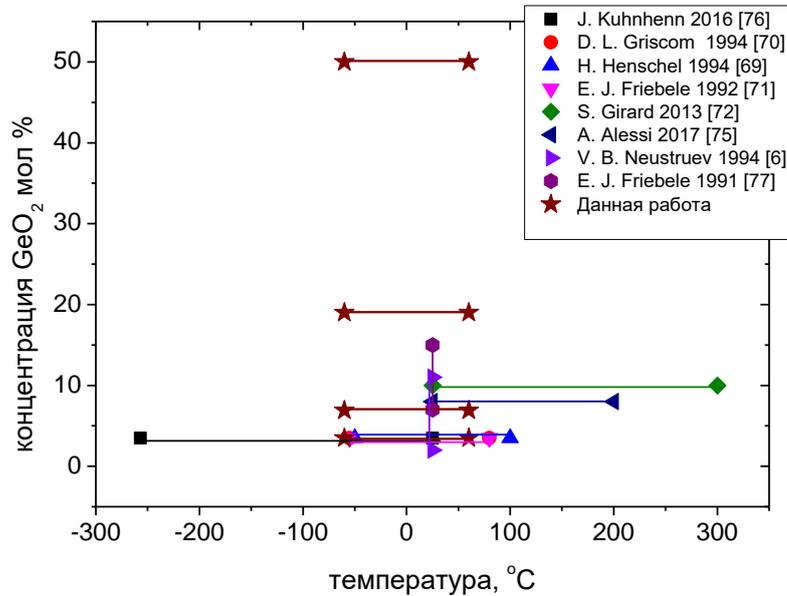
Для стандартных германосиликатных ВС (с содержанием  $\text{GeO}_2$  ~3.5%) известно, что в ближнем ИК-диапазоне на длинах волн  $\lambda=1310\text{-}1550$  нм РНП монотонно увеличивается при снижении температуры. Так, например, в ВС, легированных германием в температурном диапазоне от  $-50$  до  $+80^\circ\text{C}$  РНП изменялось ~50 раз [69], а в работе [70] для стандартного германосиликатного ВС SMF-28 в температурном диапазоне от  $-50$  до  $+100^\circ\text{C}$  РНП изменялось на два порядка величины.

Для ВС с большей концентрацией германия в сердцевине были проведены исследования в основном в УФ- и видимом диапазонах. Так, например, в работе [72] авторы установили, что в ВС, легированных германием (до 11.5 вес. % германия в сердцевине), в диапазоне длин волн 300-1000 нм в основном происходит уменьшение РНП при увеличении температуры облучения от  $+25$  до  $+500^\circ\text{C}$  вплоть до дозы 1 МГр, однако, при дозах  $D < 500$  Гр наблюдался небольшой рост РНП с увеличением температуры [72]. Авторы работы [73,74] получили, что при увеличении температуры от комнатной до  $+200^\circ\text{C}$  происходило незначительное уменьшение РНП в спектральном диапазоне  $\lambda < 470$  нм, которое, по-видимому, связано с уменьшением концентрации Ge(1) и Ge(2)-центров [74].

В работе [75] методом ЭПР было показано, что концентрация Ge(1) и Ge(2) центра начинает значительно уменьшаться при увеличении температуры больше  $+200^\circ\text{C}$ , при этом в диапазоне температур от  $-40$  до  $+200^\circ\text{C}$  их концентрация остается практически неизменной.

Относительно длинноволнового хвоста РНП в световодах с германием, по нашим данным, исследования зависимости этого РНП от температуры отсутствуют.

Соотношение, коротковолнового и длинноволнового хвостов РНП германосиликатных световодов может варьироваться в зависимости от концентрации  $\text{GeO}_2$ , а также от температуры при облучении из-за различной термостабильности РЦО, определяющих эти хвосты.



**Рис.1.9.** Обзор работ, посвященных исследованию РНП ВС, легированных германием, и облученных при различной температуре. Горизонтальные линии показывают интервал температур облучения ВС; вертикальные – интервал концентраций  $\text{GeO}_2$

На рис.1.9 представлен обзор предыдущих работ по исследованию РНП в германосиликатных световодах при различных температурах. Для концентрации  $\text{GeO}_2$ , менее 10 мол.%, исследования были выполнены в широком температурном диапазоне, от  $-250$  до  $+300$  °C [6, 79-77]. Практически во всех случаях РНП увеличивалось с уменьшением температуры облучения, что связано с уменьшением скорости термического распада центров окраски.

Для световодов с концентрацией  $\text{GeO}_2$  более 10 мол. % исследования РНП в основном были проведены только при комнатной температуре [6, 77], и до настоящего времени ничего не было известно о температурной зависимости РНП для световодов с большей концентрацией  $\text{GeO}_2$  в сердцевине.

### 1.4.2 Температурная зависимость РНП в световодах с нелегированной сердцевиной из $\text{SiO}_2$

Для нелегированных ВС в литературе приведены достаточно противоречивые данные о температурной зависимости РНП в ближнем ИК-диапазоне. Так, например, Х. Хеншель в работе [69] показал, что при дозах  $D > 100$  Гр в диапазоне от  $-50$  до  $+100$  °С на длине волны 1310 нм РНП нелегированного ВС практически не зависит от температуры. Авторы работы [78] наблюдали рост РНП при увеличении температуры в интервале от  $+20$  до  $+100$  °С для световодов с нелегированной сердцевиной из  $\text{SiO}_2$ . В других работах [66, 69, 79] было показано, что для нелегированных ВС также происходит заметное увеличение РНП при уменьшении температуры в ближнем ИК-диапазоне. Стоит отметить работу С. Жирарда [72], в которой он с соавторами показал, что РНП в видимом диапазоне может заметно увеличиваться в процессе облучения в ВС с нелегированной сердцевиной из-за роста концентрации  $E'$  – центра с ростом температуры до  $+400$  °С.

Как упоминалось выше, значительный вклад в суммарное РНП вносят короткоживущие РЦО типа самозахваченных дырок, которые могут обладать достаточным временем жизни при низких температурах [25-27, 39]. Так, например, из исследований [27] известно, что  $STH$  являются стабильными только при  $T < 200$  К. Стоит отметить, что в процессе облучения концентрация  $STH$  может достигать квазистационарного уровня не равного нулю и зависящего от температуры при облучении [43]. Однако, детальных исследований температурной зависимости оптического поглощения  $STH$  именно в процессе облучения в нелегированных ВС до начала настоящей работы не было проведено. В основном авторы облучали ВС (либо объемные образцы кварцевого стекла) при температуре жидкого азота либо комнатной температуре и исследовали кинетики полос поглощения  $STH$  при изотермическом и (или) изохронном отжиге [42, 43].

П. В. Чернов с соавторами в работе [27] показал, что при температуре 77 К в ближнем ИК-диапазоне наблюдается широкая полоса LTIRA с максимумом на длине волны  $\lambda \sim 1700$  нм [27]. Интенсивность LTIRA монотонно уменьшается почти до нуля при повышении температуры до комнатной. В процессе термического отжига или фотообесцвечивания было обнаружено, что длина волны максимума LTIRA уменьшается одновременно с уменьшением ее амплитуды. Температурная зависимость оптического поглощения полосы LTIRA, определенная в работе [27], полностью совпадает с температурной зависимостью концентрации положительно заряженных носителей, возникающих в облученных тонких пленках SiO<sub>2</sub> [44].

В работах [27, 80, 81], помимо LTIRA, при азотной температуре также наблюдалась полоса РНП с максимумом на длине волны  $\lambda \sim 550$  нм и хвост УФ-полосы  $\lambda < 400$  нм. УФ-хвост также исследовали в работе [82] после импульсного облучения световодов с нелегированной сердцевиной при комнатной температуре. УФ-хвост также имеет малое время жизни и, возможно, связан с поглощением самозахваченных экситонов [50, 51] или автолокализованных электронов [52, 53].

При комнатной температуре, интенсивность УФ-хвоста, полосы 550 нм много меньше, в отличие от полос РНП с центром на 660 и 760 нм [27, 80, 81], которые в значительной степени определяют РНП в видимом диапазоне.

Стоит обратить внимание на несоответствие в литературных данных, связанных с поглощением полос РНП на 660 и 760 нм при температуре 77 К в нелегированных ВС. Д. Гриском, в работе [43] при температуре жидкого азота наблюдал сложную полосу РНП с центром на 670 нм (состоит из полос РНП 660 и 760 нм) и менее интенсивную полосу с центром на длине волны около 550 нм, однако авторы работы [80] наблюдали полосы 670 нм только при комнатной температуре, а при температуре жидкого азота они исчезали, но вместо них наблюдалась полоса с максимумом на длине волны  $\lambda \sim 550$  нм и LTIRA. Причиной данного несоответствия термостабильности различных полос РНП может

являться различные исследуемые образцы. П. В. Чернов с соавторами в своих работах исследовал световоды с нелегированной сердцевиной и светоотражающей боросиликатной оболочкой в акрилатном покрытии [27], а Д. Гриском исследовал световоды с нелегированной и легированной фтором сердцевиной и фторосиликатной оболочкой в алюминиевом покрытии [42, 43], которое, как известно [83], особенно при понижении температуры может вносить значительные напряжения из-за разности КТР стекла и металла.

Как уже упоминалось выше, полосы 660 и 760 нм имеют переходный характер при комнатной температуре [41, 43]: они быстро растут в начале облучения, достигают максимума, а затем уменьшаются. Соотношение этих полос может быть различным и зависит от типа облучения. Так, например, сразу после импульсного облучения интенсивность полосы 760 нм больше, чем 660 нм [82], а при непрерывном гамма облучении – наоборот [41, 42].

При комнатной температуре возникает длинноволновое РНП, в отличие от LTIRA, обладающее высокой термостабильностью [23, 24]. Максимум полосы поглощения данного РНП сдвинут в более длинноволновую область чем у LTIRA (по меньшей мере до  $\sim 2200$  нм [23]). Исследования температурной зависимости РНП данной полосы отсутствуют.

Таким образом, до начала данной работы не было единой концепции зависимости РНП от температуры в ближнем ИК-диапазоне нелегированных и сильнолегированных германием ( $> 10$  мол. %  $\text{GeO}_2$  в сердцеvine) ВС. Кроме того, так как общее РНП в ближнем ИК-диапазоне является суммой полос поглощения от многих РЦО, обладающих различной термостабильностью, было неизвестно, вклад от какого РЦО будет доминирующим при изменении температуры.

Отметим, что исследования зависимости РНП от температуры в широком диапазоне необходимы для оценки применимости ВС в различных условиях эксплуатации, в том числе и в космосе.

### *1.4.3 Перспективы космических применений.*

Проблема применения волоконных световодов в космическом пространстве заключается в совместном воздействии радиации и пониженных температур [84, 85].

Из литературных данных следует, что стандартные телекоммуникационные германосиликатные световоды, используемые в бортовых линиях передачи данных, не будут иметь значительного РНП в космосе из-за довольно коротких длин волоконных линий (допустимое РНП достигает 300 дБ/км [85]). Однако, в некоторых бортовых волоконно-оптических устройствах (в частности, гироскопах) требуются километровые длины световодов, допустимый уровень РНП в этом случае составляет 6-7 дБ на длину [86]. Заметим, что длина волокна в гироскопе, в зависимости от точности, может составлять от 1 до 5 км [87]. Известно, что такое низкое РНП вполне достижимо для нелегированных ВС [86]. Однако, как было отмечено в предыдущем разделе, зависимость РНП от температуры в этих световодах изучена недостаточно.

Из-за низкой мощности дозы ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$  Гр/с) короткоживущие СТН практически не будут наводиться в условиях космического излучения [39]. Поэтому могут проявляться только  $С1^0$ -центр и длинноволновый хвост РНП.

В лабораторных условиях достаточно проблематично создать полностью аналогичный космическому облучению сценарий эксперимента из-за чрезвычайно большого времени облучения с мизерной мощностью дозы (доза  $\sim 1$  кГр поглощается световодом за время работы на орбите 10-15 лет [84-86]). Таким образом, следует применять методы ускоренного тестирования. Наиболее распространенный предложенный в литературе метод экстраполяции РНП на большие времена облучения представляет собой модель кинетики реакций  $n$ -го порядка [85, 88-90]. Экспериментальная проверка данной модели в работе [90] дала хорошее совпадение экстраполяционных и измеренных значений РНП,

полученных из двух экспериментов при значительно различающихся (в 50 раз) мощностях дозы.

К сожалению, в литературе отсутствуют данные относительно зависимости РНП ВС с кварцевой сердцевиной при космических условиях, изготовленных при различных режимах MCVD-процесса.

### 1.5. Выводы по главе

В данной главе были рассмотрены основные характеристики РЦО в световодах на основе кварцевого стекла.

Из анализа литературных данных следует, что РНП в ВС с сердцевиной из чистого  $\text{SiO}_2$  в ближнем ИК-диапазоне на длинах волн 1310-1550 нм определяется различными механизмами и состоит из коротковолнового и длинноволнового хвостов, обусловленных поглощением РЦО с максимумами вне этого спектрального диапазона. Однако, до начала настоящей работы не были достоверно известны какие именно РЦО определяют эти хвосты, а также их соотношение в суммарном РНП в ближнем ИК-диапазоне. Предположительно коротковолновое РНП состоит из полос РНП РЦО, связанного с добавкой хлора ( $\text{Cl}^0$ -центр) и самозахваченных дырок (STH), имеющих полосы с максимумами на длинах волн 660 и 760 нм. Длинноволновый хвост РНП может состоять из высокодозного стабильного РНП с максимумом на длине волны  $\lambda \sim 2200$  нм или/и LTIRA, проявляющегося при низких температурах, с максимумом полосы поглощения на  $\lambda \sim 1700$  нм.

До начала данной работы, не было известно, каким образом технологические параметры MCVD процесса, такие как соотношение расходов реагентов при синтезе заготовки и условия вытяжки из неё ВС, влияют на механизмы образования РЦО. Для нелегированных и германосиликатных ВС (с высокой концентрацией  $\text{GeO}_2 > 10$  мол. %) не было достоверно известно, каким

образом температура в процессе облучения влияет на РНП в ближнем ИК-диапазоне.

Таким образом, литературный обзор полностью обосновывает поставленные цели и задачи диссертационного исследования, приведенные во введении.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРЕФОРМ, ВЫТЯЖКИ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В данной главе описаны особенности технологии изготовления преформ ВС, которая применялась в настоящей работе, а также экспериментальные методики, с помощью которых были получены результаты по влиянию  $\gamma$ -облучения на РНП в исследуемых ВС.

### **2.1. Изготовления преформ волоконных световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой методом MCVD**

Для изготовления преформ (заготовок) волоконных световодов был использован метод внутреннего химического осаждения из парогазовой фазы (MCVD – modified chemical vapor deposition). Его суть заключается в последовательном осаждении слоев  $\text{SiO}_2$ , полученных при реакции исходных высокочистых реагентов, на внутреннюю поверхность кварцевой опорной трубки (рис. 2.1). Преимуществом данной технологии является относительная простота получения заготовок с различными профилями показателя преломления путем контроля расхода реагентов.

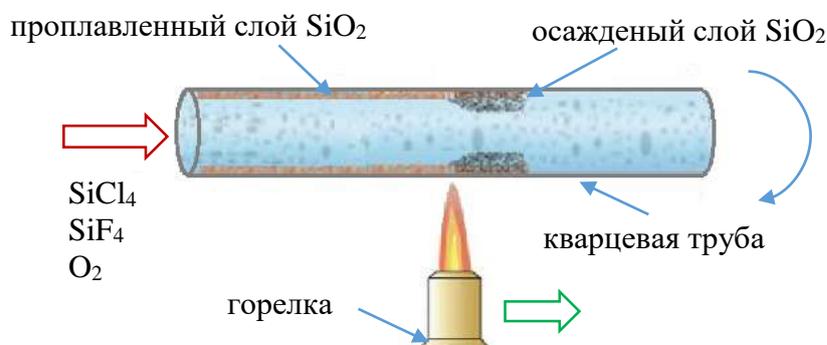
Легирование фтором кварцевого стекла производится в процессе изготовления преформы путем добавления фторсодержащих реагентов (тетрафторид кремния –  $\text{SiF}_4$ , фреон –  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ ) в газовую смесь, содержащую тетрахлорид кремния –  $\text{SiCl}_4$  и кислород –  $\text{O}_2$ .

В данной работе для легирования оболочки фтором были использованы две методики:

- 1) прямое легирование для изготовления преформ с  $\Delta n=0.005$ ;

2) двухстадийное легирование пропиткой пористого слоя для изготовления преформ с  $\Delta n \sim 0.01$ .

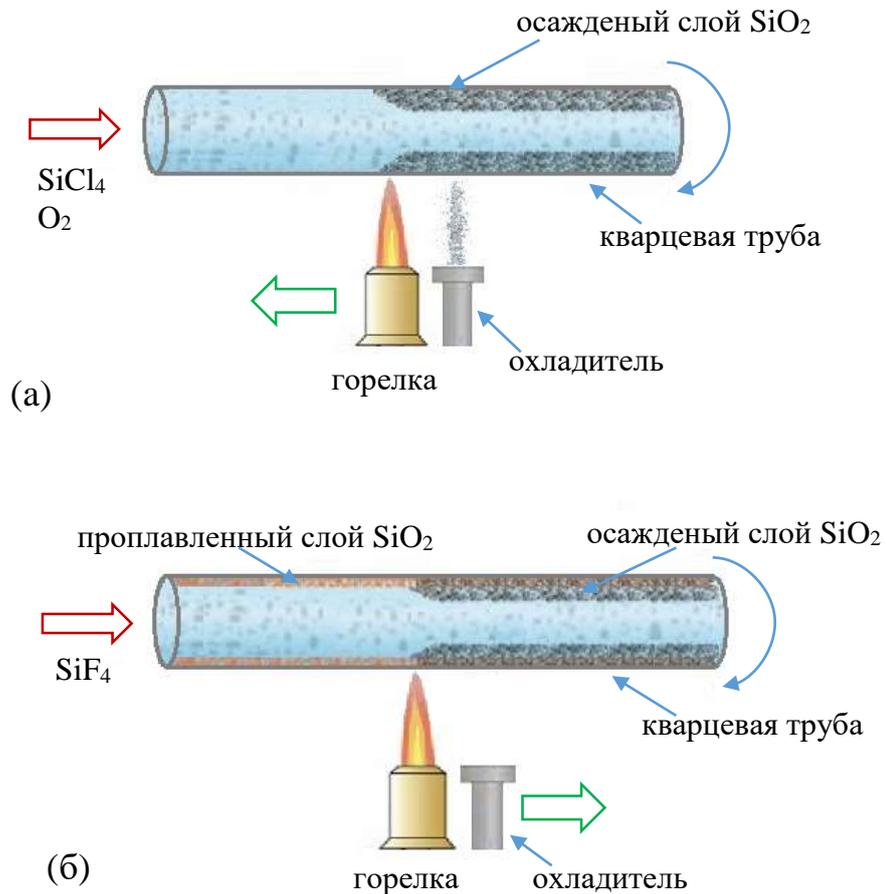
В первом случае для получения преформ с малым  $\Delta n$  высокочистые летучие реагенты (в нашем случае  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiF}_4$ ) в смеси с молекулярным кислородом продувались через вращающуюся кварцевую опорную трубку (см рис. 2.1), прогреваемую движущейся вдоль нее в направлении газового потока кислородно-водородной горелкой. В результате реакции взаимодействия исходных веществ, протекающей в горячей зоне внутри опорной кварцевой трубы, образуются частицы  $\text{SiO}_2$  в виде ультрачистого мелкодисперсного порошка, который осаждается на внутреннюю поверхность трубы (рис. 2.1). Эти частицы содержат атомы фтора, если фторсодержащий газ подавался в трубку. Каждый новый проход горелки – это новый слой, состав которого можно варьировать, получая требуемый профиль показателя преломления.



**Рис. 2.1** Нанесение фторсиликатной оболочки методом прямого легирования

Стоит обратить внимание на то, что вхождение фтора в кварцевое стекло в MCVD-процессе затруднено из-за относительно высокой температуры процесса по сравнению с плазмохимической технологией PCVD (1900 по сравнению с 1200 °C).

Поэтому для легирования оболочки большим количеством фтора, т.е. получения  $\Delta n > 0.005$ , используется метод пропитки пористого слоя из  $\text{SiO}_2$  тетрафторидом кремния [91].



**Рис. 2.2.** Нанесение фторсиликатной оболочки со сверхнизким показателем преломления: нанесение пористого слоя из  $\text{SiO}_2$  (а); проплавление пористого слоя при подаче тетрафторида кремния (б).

В данном процессе горелка с охладителем совершает движение навстречу направлению потока парогазовой смеси, который состоит из тетрахлорида кремния  $\text{SiCl}_4$  и молекулярного кислорода  $\text{O}_2$ . Назначение охладителя, совершающего принудительное охлаждение трубки, – стимулирование осаждение частиц  $\text{SiO}_2$  на поверхность трубки (при отсутствии охладителя частицы, образовавшиеся под действием нагрева от горелки, за счет термофореза уносятся из трубы).

При достижении начала трубы наступает вторая стадия процесса – проплавление пористого слоя при подаче в трубу  $\text{SiF}_4$  и  $\text{O}_2$ . Горелка начинает движение от начала трубы, а охладитель отключается. Максимальная концентрация фтора в проплавленном слое достигается в случае, если подача кислорода не осуществляется, а тетрафторид кремния составляет весь поток газа (рис 2.2). Этот максимальный уровень легирования соответствует снижению показателя преломления фторированного слоя кварцевого стекла на  $\sim 0.01$ . Для уменьшения уровня легирования рекомендуется разбавлять тетрафторид кремния кислородом.

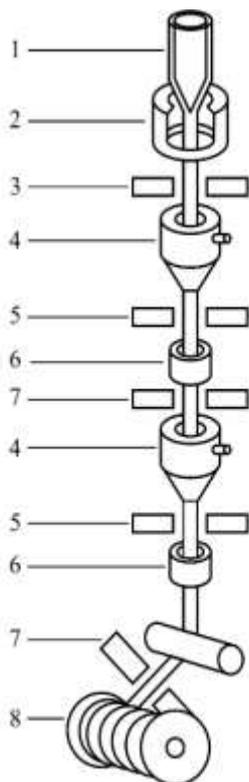
Вторым этапом при синтезе заготовки является осаждение сердцевины из кварцевого стекла. Она синтезируется при подаче в трубу двух реагентов: тетраоксида кремния и молекулярного кислорода. При легировании сердцевины фтором в парогазовую смесь еще добавляется фторсодержащий реагент ( $\text{SiF}_4$  либо Фреон 113 ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ ))

Обычно нелегированное кварцевое стекло синтезируется в MCVD-процессе при молярном избытке  $\text{O}_2$  над  $\text{SiCl}_4$ . В данной работе была синтезирована серия преформ с  $\Delta n=0.005-0.0095$  и с различным соотношением расходов  $\text{O}_2/\text{SiCl}_4$  для исследования влияния кислородоизбыточных условий на радиационную стойкость.

После окончания нанесения слоев сердцевины нагрев трубки увеличивается на  $100-200$  °С, и она за несколько проходов горелки вместе с нанесенными слоями схлопывается в стержень.

## **2.2. Вытяжка волоконных световодов из преформ**

Вытяжка световодов из полученных методом MCVD заготовок осуществлялась в НЦВО РАН на вытяжной колонне фирмы «Special Gas Controls» высотой 16 метров. Схематическое изображение вытяжной колонны приведено на рис. 2.3 взятого из [92].



**Рис. 2.3.** Схема установки для вытяжки ВС. 1 – преформа; 2 – высокотемпературная печь; 3 – измеритель диаметра ВС; 4 – аппликатор (фильера) с материалом защитного покрытия; 5 – измеритель concentричности покрытия; 6 – УФ-облучатель; 7 – измеритель толщины покрытия; 8 – приемная катушка. Взято из [92].

Заготовки ВС, изготовленные при различных соотношениях расходов  $O_2/SiCl_4$  вытягивались в аналогичных условиях, при температуре печи  $T=1820-1860$  °С, скорости  $\sim 35$  м/мин и натяжении 50-70 грамм. Для выявления зависимости РНП от условий вытяжки вытягивались световоды из аналогичных по расходам реагентов заготовок при варьировании температуры печи, натяжения и скорости таким образом, что поочередно фиксировался один из параметров и изменялись два других. Температура изменялась в интервале 1700-1920 °С, натяжение – 18-100 грамм и скорость – 12-42 м/мин. Все световоды в процессе вытяжки покрывались однослойным акрилатным защитным покрытием.

Для исследования зависимости РНП от типа нагревателя при вытяжке, из одной преформы были вытянуты ВС на трех разных вытяжных колоннах. Две из них находятся в НЦВО РАН и отличаются в основном размером зоны нагрева графитовых печей. Третья находится в ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород и, в отличие от первых двух, в ней используется кислородно-водородная горелка.

### 2.3. Методика и установка для исследования спектров оптических потерь в волоконных световодах

Спектр оптических потерь световода экспериментально определяется с помощью метода «cut back» (метод облома) путем сравнения спектра пропускания длинного и короткого отрезков ВС.

Данный метод стоит в следующем: сначала измеряется спектр пропускания через длинный отрезок ВС, затем при неизменных условиях ввода света в ВС (входной торец жестко зафиксирован), измеряется спектр пропускания короткого отрезка ВС. Далее рассчитывается спектр оптических потерь (в дБ на единицу длины) в ВС по формуле (1):

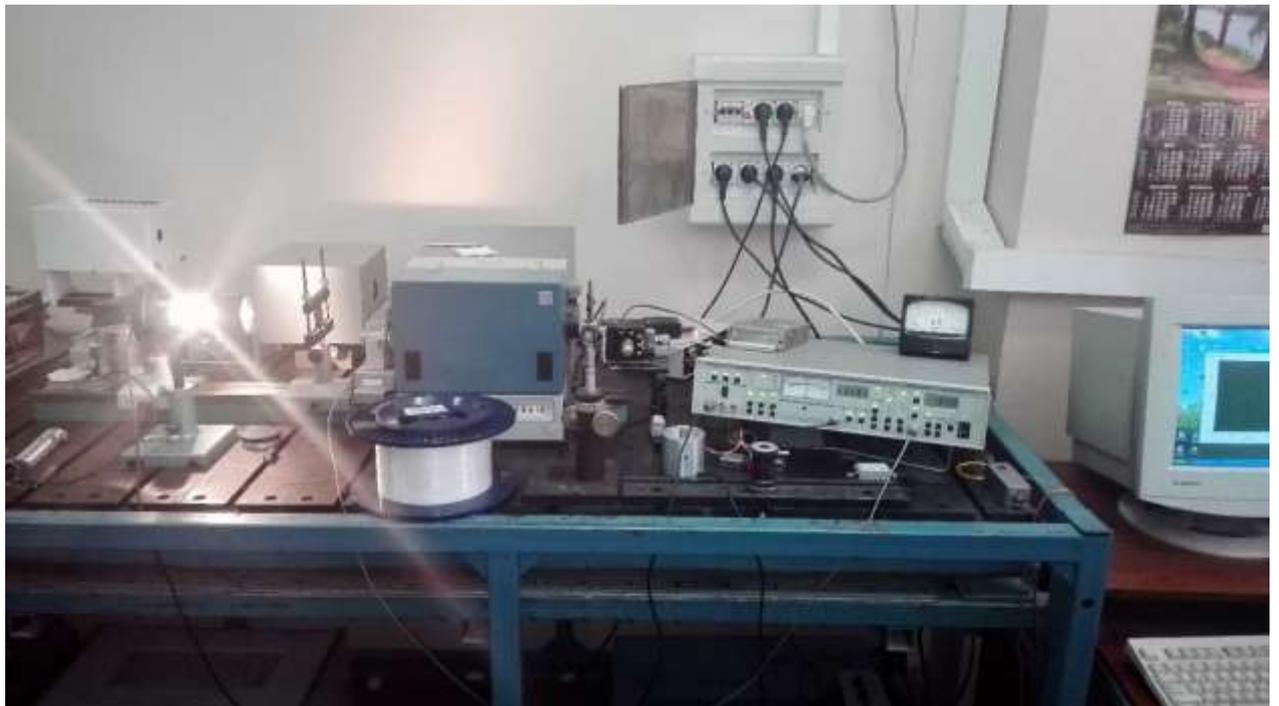
$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_{\text{длин}} - L_{\text{кор}}} \lg \frac{I(\lambda)_{\text{кор}}}{I(\lambda)_{\text{длин}}} \quad (2.1)$$

где  $\alpha(\lambda)$  – оптические потери в ВС, измеряются в децибелах на километр (дБ/км),  $L_{\text{длин}}$  и  $L_{\text{кор}}$  – длины короткого и длинного отрезков световода,  $I(\lambda)_{\text{кор}}$  и  $I(\lambda)_{\text{длин}}$  – интенсивности света на выходе из короткого и длинного отрезков световода,  $\lambda$  – длина волны.

Схема экспериментальной установки, реализующей этот метод, показана на рис. 2.4 а, фотографии реальной установки, которая использовалась в диссертационной работе, на рис. 2.4 б.



(a)



(б)

**Рис. 2.4.** Схема (а) и фотография (б) установки для измерения спектра оптических потерь в волоконных световодах

Установка для регистрации спектров оптических потерь была собрана на базе монохроматора МДР-12 фирмы «ЛОМО». В качестве источника белого света использовалась галогеновая лампа накаливания КГМ-100, мощностью 100

Вт. Детектирование выходного сигнала осуществлялось с помощью кремниевого фотоприемного устройства (в диапазоне длин волн 400-1000 нм) и германиевого фотоприемного устройства (в диапазоне длин волн 900-1700 нм). Для исследования спектров пропускания/поглощения также использовался спектроанализатор MS297100A фирмы ANRITSU и спектрометр USB-2000 фирмы Ocean Optics.

## **2.4. Гамма-облучение волоконных световодов и исследование их спектральных характеристик**

### *2.4.1. Облучение при комнатной температуре*

Облучение ВС проводилось в Курчатовском ядерно-технологическом комплексе НИЦ «Курчатовский Институт» на аттестованной  $\gamma$ -облучающей установке ГУТ 200 М с активным источником  $^{60}\text{Co}$ . На рис. 2.5 приведены фотографии корпуса облучателя и радиационной камеры, в которой проходило облучение.

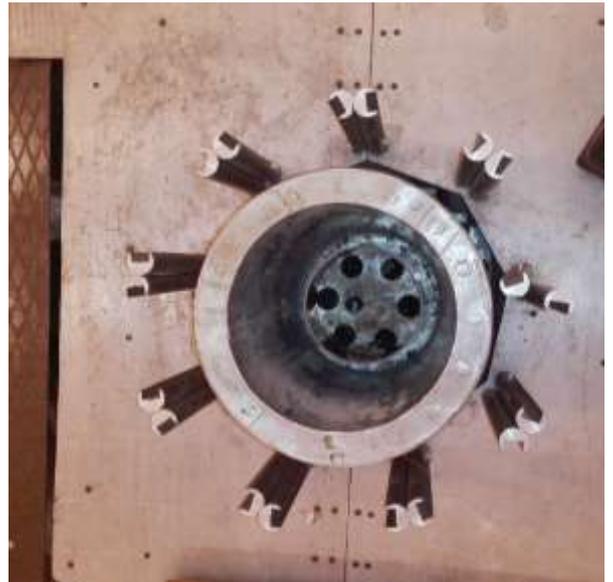
Установка ГУТ 200М обладает радиационной камерой размерами  $3 \times 4 \times 4$  м с толщиной стен около 2 м. При запуске установки происходит подъем активных источников из контейнера-хранилища, находящегося под радиационной камерой, в облучатель типа «беличье колесо», который представляет цилиндр из нержавеющей стали высотой 500 мм и диаметром 200 мм (рис. 2.5 а). По образующим цилиндра расположены трубки, в которые и поднимаются источники изотопа  $^{60}\text{Co}$  (рис. 2.5 а-в).

Мощность дозы облучения могла варьироваться в зависимости от расстояния до облучателя, а также от активности изотопа  $^{60}\text{Co}$  (период полураспада изотопа  $^{60}\text{Co}$  – 5.27 лет). Максимальная интенсивность облучения достигалась внутри облучателя.

Исследование спектров РНП световодов происходило в процессе (*in-situ*) и/или после облучения (*ex-situ*).



(a)



(б)



(в)

**Рис. 2.5.** Фотографии облучателя (а, б) и камеры установки ГУТ-200М (в)

При исследовании *ex-situ* при комнатной температуре отрезки световодов длиной 100 м были намотаны в бухты диаметром 160 мм и облучались внутри «беличьего колеса» при мощности дозы 0.87 Гр/с до поглощенной дозы 1.31 МГр (рис. 2.5 б). После этого через несколько дней уже в лаборатории в НЦВО РАН

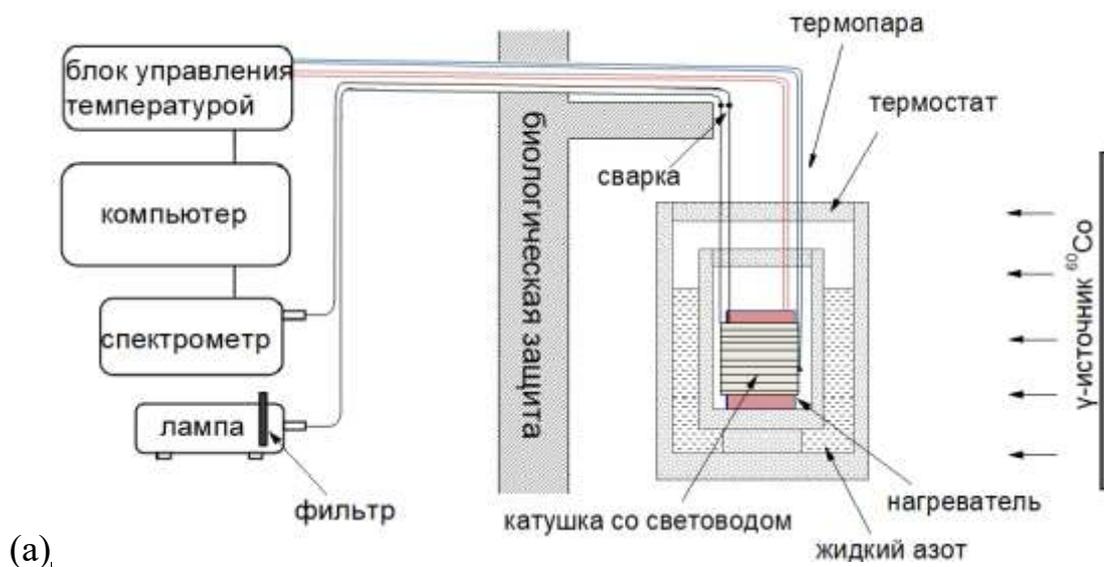
в облученных световодах с помощью спектроанализатора ANRITSU MS297100A исследовались спектры оптических потерь.

При *in-situ* исследованиях зависимости РНП от параметров MCVD процесса и условий вытяжки световоды длиной 100-200 м, намотанные на катушки из поливинилхлорида диаметром 160 мм, облучались внутри облучателя при комнатной температуре; при этом в процессе облучения происходила запись спектров с помощью оборудования, описанного ниже. В процессе облучения температура поднималась не более чем на 10 °С. Мощность дозы внутри облучателя варьировалась: в первых экспериментах она была около 0.75-0.87 Гр/с. При последующих облучениях была произведена замена активных источников на установке ГУТ 200М и мощность дозы внутри облучателя возросла примерно на порядок до 8-9 Гр/с. Так как эксперименты по облучению могли проводиться с разницей в несколько месяцев, то в дальнейших экспериментах активность источника  $^{60}\text{Co}$  уменьшалась с течением времени.

#### *2.4.1. Гамма-облучение ВС в температурном диапазоне $-196$ - $+60$ °С*

Для исследования температурной зависимости РНП в процессе облучения была разработана оригинальная методика и сконструирована экспериментальная установка, позволяющая проводить  $\gamma$ -облучение световодов в широком температурном диапазоне с одновременной регистрацией их спектров пропускания. В данной работе были проведены измерения РНП в интервале  $\pm 60$  °С с шагом 30 °С, а также при температуре жидкого азота ( $T = -196$  °С). Схема установки и эксперимента для исследования температурной зависимости РНП представлена на рис. 2.6 а.

Установка состоит из термостата, блока управления температурой, спектрометра, источника белого света и компьютера. Термостат представляет цилиндрический сосуд с двойными стенками из пенополистирола между которыми заливается жидкий азот.



(a)



(б)



(в)

**Рис. 2.6.** (а) – схема экспериментальной установки; фотографии (б) – регистрирующей и управляющей аппаратуры за биологической защитой и (в) – расположения термостата относительно корпуса облучателя в радиационной камере.

Внутри термостата находится цилиндрический нагреватель, который вплотную входит в катушку с исследуемым световодом. К внешней поверхности катушки прикреплялась хромель-алюмелевая термопара. Температура внутри термостата контролировалась с помощью блока управления температурой, находящегося за биологической защитой, на базе терморегулятора «МИНИТЕРМ-300». Погрешность измерения температуры не превышала  $\pm 2$  °С.

Термостат находился на таком расстоянии от внешней стенки камеры облучателя, что средняя мощность дозы на катушке со световодом была 0.9-1.1 Гр/с в зависимости от активности источника  $^{60}\text{Co}$ .

Облучение при всех значениях температур проводилось до поглощенной дозы 1 кГр, что соответствовало времени 15-18 мин. После облучения световоды в течение 15-45 мин. выдерживались при заданной температуре.

В процессе облучения с заранее заданным шагом происходила регистрация спектров в ближнем ИК-диапазоне с помощью спектрометров на линейке диодов InGaAs Avantes NIR-128 (1100-1700 нм) и NIRQuest 512 Ocean optics (900-1750 нм) в ближнем ИК-диапазоне. Источником света во всех экспериментах служила галогеновая лампа HL-2000, для минимизации фотообесцвечивания видимая часть спектра обрезалась с помощью фильтра ИКС-3  $\lambda < 900$  нм. Интегральная мощность света от лампы в этом случае в ближнем ИК-диапазоне не превышала 0.5 мкВт. Для исследований РНП в видимом диапазоне использовался спектрометр USB-2000 Ocean Optics (200-870 нм). Данное оборудование для регистрации спектров использовалось и для исследования зависимости РНП от технологических параметров изготовления световода (см. выше).

Из зарегистрированных спектров пропускания строились зависимости РНП на определенной длине волны от времени облучения и спектры РНП, которые рассчитывались по формуле:

$$\text{РНП}(\lambda, t) = \frac{10}{L} \lg \frac{I(\lambda, t_0)}{I(\lambda, t)} \quad (2.1)$$

где  $\text{РНП}(\lambda, t)$  – радиационно-наведенные потери в момент времени  $t$ , на длине волны  $\lambda$ ;  $t_0$  – момент времени, соответствующий начальному состоянию (без облучения), при котором  $\text{РНП} = 0$ ;  $t$  – время облучения,

$I(\lambda, t_0)$  – интенсивность сигнала в момент времени  $t_0$  на длине волны  $\lambda$ ,

$I(\lambda, t)$  – интенсивность сигнала в момент времени  $t$  на длине волны  $\lambda$ .

Во время облучения термостат с исследуемым световодом находился в калиброванной по мощности дозы точке, дозиметрия в которой проводилась с помощью измерения изменения оптической плотности стекол СГД-8 на длине волны  $\lambda=360$  нм по методике, описанной в [93]. Абсолютная погрешность в определении мощности дозы  $\gamma$ -излучения по данной методике не превышала 15 %. Однако, стоит отметить, что относительная погрешность в мощности дозы при последовательном облучении ВС не превышала 2%, так как все образцы облучались с одной и той же калиброванной по мощности дозы позиции в облучательной камере и погрешность была обусловлена только точностью расположения образца относительно облучателя.

### **ГЛАВА 3. ЗАВИСИМОСТЬ РНП В ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ С СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ НЕЛЕГИРОВАННОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

В данной главе описано исследование зависимости РНП от технологических параметров MCVD-процесса. Обсуждается влияние повышенного расхода молекулярного кислорода в парогазовой смеси в процессе синтеза сердцевинки и его соотношения с содержанием фтора в светоотражающей оболочке на РНП. Приведены результаты по исследованию влияния условий вытяжки ВС из заготовки на РНП.

Полученные данные позволили выявить основные механизмы, ответственные за РНП ВС с нелегированной сердцевинкой в ближнем ИК-диапазоне, а также технологические факторы, приводящие к его подавлению. В конце данной главы приведено сравнение РНП оптимизированных ВС, полученный в лабораторной технологии НЦВО-ИХВВ РАН с отечественными и зарубежными радиационно-стойкими аналогами.

#### **3.1. Зависимость РНП волоконных световодов с сердцевинкой из нелегированного кварцевого стекла от соотношения расходов реагентов при синтезе сердцевинки в MCVD-процессе**

##### *3.1.1. Образцы*

Основные характеристики ВС, использованных для исследований, приведены в таблицах 3.1 и 3.2. Все заготовки были изготовлены методом MCVD. В процессе синтеза сердцевинки заготовок варьировалось отношение молярных расходов ( $r$ ) кислорода –  $O_2$  и тетрахлорида кремния –  $SiCl_4$ . В таблицах 3.1, 3.2 и далее по тексту  $r$  нормировано к  $r_0=29$ .

**Таблица 3.1.** Исследуемые световоды ( $\gamma$ -облученные до дозы 8.1 кГр и 1.31 МГр) и их основные характеристики ( $r$  – соотношение молярных расходов  $O_2$  и  $SiCl_4$  при синтезе сердцевин, нормированное на  $r_0=29$ ;  $\Delta n$ -разность показателей преломления сердцевин и оболочки световода;  $D$ -диаметр оболочки;  $d$ -диаметр сердцевин)

№	Название BC	$r$	$\Delta n$ ( $10^{-3}$ )	$D$ (мкм)	$d$ (мкм)	Концентрация F и Cl в сердцевине (вес %)	
						F	Cl
1	203	1	5.0	150	10.0	-	?
2	1207	1	9.0	140	8.3	-	0.0192
3	1220	0.4	9.5	133	8.7	-	0.0230
4	1218	1	7.5	150	7.5	0.41	0.0123
5	1219	1	6.5	150	8.8	0.65	0.0087
6	1208	1.4	8.5	145	7.0	0.20	0.0216
7	1224	2	9.5	125	7.4	-	0.0086

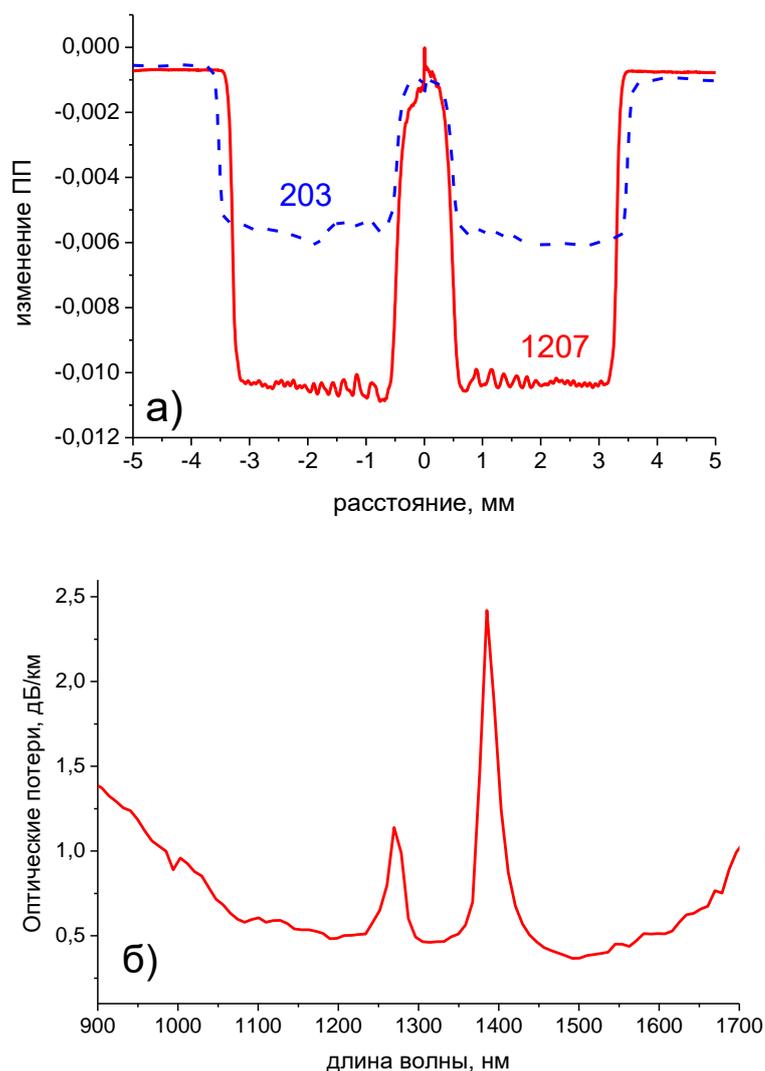
**Таблица 3.2** Исследуемые световоды ( $\gamma$ -облученные до дозы 3.7 кГр и 94 кГр) и их основные характеристики ( $r$  – соотношение молярных расходов  $O_2$  и  $SiCl_4$  при синтезе сердцевин, нормированное на  $r_0=29$ ;  $\Delta n$ -разность показателей преломления сердцевин и оболочки световода;  $D$ -диаметр оболочки;  $d$ -диаметр сердцевин)

№	Название BC	$r$	$\Delta n$ ( $10^{-3}$ )	$D$ (мкм)	$d$ (мкм)
1	1301	2.0	5.0	150	10.4
2	1306	2.2	5.0	150	11.5
3	1307	3.0	5.0	150	11.3
4	1308	3.6	5.0	150	11.3
5	1224	2.0	9.5	125	7.4
6	1339	3.0	9.5	150	9.1
7	1340	3.9	9.5	150	9.0
8	1341	1.0	5.0	150	10.8
9	1342	0.9	5.0	150	11.0
10	1343	1.1	5.0	150	11.0
11	1344	1.6	5.0	150	11.9
12	1345	1.6	5.0	150	11.0

В зависимости от соотношения расходов реагентов при синтезе преформ изменялась концентрация хлора в сердцевине. Так, например, в результате недостатка кислорода ( $r=0.4$ ) сердцевина преформы 1220 оказалась обогащена хлором, и наоборот, при большом избытке его ( $r=2.0$  для 1224) вхождения хлора в сетку стекла было уменьшено (табл. 3.1). Для легирования сердцевины фтором при синтезе преформ 1208, 1218 и 1219 в парогазовой смеси кроме  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{O}_2$  добавляли  $\text{SiF}_4$  (для 1218 и 1219) или  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$  (для 1208). Из сравнения концентрации фтора в сердцевине преформ 1218, 1219, 1207 и содержания хлора (табл. 3.1) следует, что добавление  $\text{SiF}_4$  в парогазовую смесь приводит также к уменьшению вхождения хлора в сетку стекла аналогично использованию большого избытка  $\text{O}_2$ . Преформа, сердцевина которой была изготовлена в условиях избытка  $\text{O}_2$  (1208) содержит много хлора, что очевидно обусловлено присутствием хлора в Фреоне -113 ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ ), который добавлялся в парогазовую смесь при синтезе сердцевины.

Все преформы имели легированную фтором оболочку с показателем преломления (ПП) ниже, чем у сердцевины. Разность ПП между оболочкой и нелегированной сердцевиной составила  $\sim 0.005$ - $0.0095$  в зависимости от метода нанесения оболочки (см. Гл. 2) и содержания фтора в сердцевине. Профили показателей преломления для световодов и типичный спектр начальных оптических потерь представлены рис. 3.1 (а) и 3.1 (б) соответственно.

ВС, приведенные в табл. 3.1, были вытянуты при близких условиях вытяжки. Внешний диаметр оболочки составлял 125-150 мкм, диаметр сердцевины варьировался в пределах 7-10 мкм (табл. 3.1). Потери на длине волны 1310 и 1550 нм для вытянутых световодов составили 0.35-0.5 дБ/км (рис.3 б). Небольшие избыточные потери возникли из-за «вытекания» основной моды через фторированную оболочку во внешнюю, образованную материалом опорной трубы.



**Рис. 3.1.** (а) – профиль показателя преломления для ВС с  $\Delta n=0.005$  – (преформа ВС 203) и  $\Delta n=0.01$  – (преформа ВС 1207), (б) – характерный спектр начальных оптических потерь, для ВС 203

### 3.1.2. Зависимость РНП в ближнем ИК-диапазоне от соотношения расходов реагентов

Представленные в таблицах 3.1 и 3.2 ВС были  $\gamma$ -облучены в четырёх различных кампаниях, отличающихся по мощности дозы и поглощенной дозе. Для корректного сопоставления результатов облучения между собой ВС 1224,

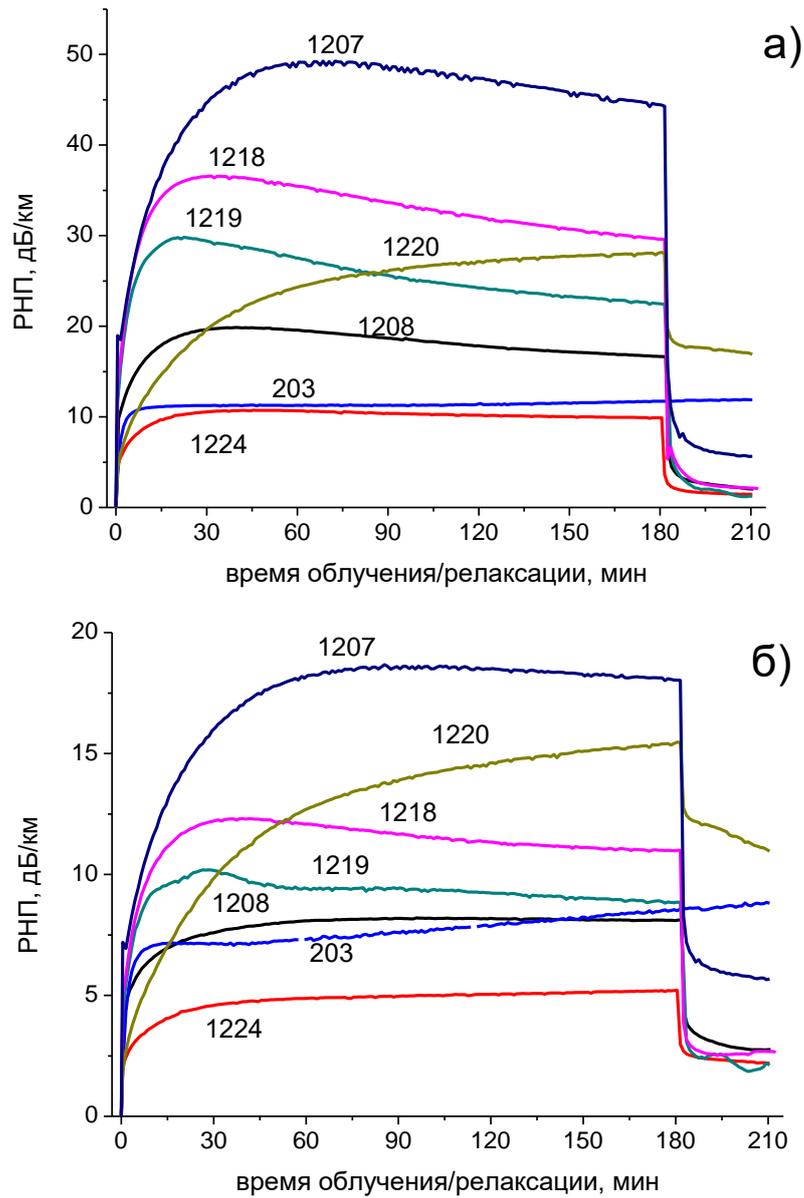
показавший наименьший радиационный отклик в первом облучении, использовался как реперный, т.е. облучался во всех четырёх кампаниях.

На рис. 3.2 а и б представлены графики зависимости РНП от времени в процессе и после завершения облучения на двух основных телекоммуникационных длинах волн 1310 и 1550 нм. Для ВС 203, к сожалению, не получилось зарегистрировать спектры после прекращения облучения, т.к. возникли проблемы с системой управления подъемным механизмом активных источников и, таким образом, ВС 203 продолжал облучаться после времени 180 мин. (рис. 3.2 а, б).

Все ВС, за исключением 1220, демонстрируют немонотонное поведение РНП с дозой: РНП быстро возрастает в начале, затем постепенно снижается в процессе облучения и исчезает быстро и практически полностью после завершения облучения. В ВС 1220 из-за большого количества хлора в сердцевине РНП обусловлено в основном поглощением РЦО, связанных с хлором.

«Переходное» РНП наиболее заметно на длине волны  $\lambda=1310$  нм (рис.3.2 а), где оно превалирует над хлорным монотонным РНП во всех световодах, кроме ВС 1224.

Самое большое РНП демонстрирует ВС 1207, самое маленькое – 1224, РНП двух этих световодов отличается в 4-5 раз. Заметим, что эти два световода отличаются только соотношением молярных расходов  $O_2$  и  $SiCl_4$  (см. табл. 3.1) в парогазовой смеси при синтезе сердцевины. Поэтому, обеспечивая большой избыток  $O_2$  в парогазовой смеси при синтезе сердцевины преформы с  $\Delta n=0.0095$ , можно значительно снизить РНП.



**Рис. 3.2.** Эволюция РНП в процессе  $\gamma$ -облучения (0-180 мин.) и после облучения (180-210 мин.) на длине волны  $\lambda=1310$  нм (а) и  $\lambda=1550$  нм (б). Мощность дозы – 0.75 Гр/с, доза в точке 180 мин. – 8.1 кГр

В сравнении с ВС с наибольшим уровнем РНП – 1207 три фторированных световода (1208, 1218, 1219) показали, отчасти, меньшее переходное поглощение. Для фторированных ВС с нормальным соотношением  $r=1.0$ , РНП спадает с увеличением содержания фтора в сердцевине (это следует из сравнения световодов 1218 и 1219). Однако подавление переходного поглощения добавкой

фтора оказалось менее эффективным, чем избыток  $O_2$ : ВС 1208 демонстрирует меньшее переходное поглощение, чем другие легированные фтором ВС, хотя содержание фтора у него было наименьшим, но одновременно при синтезе его сердцевины был увеличен расход  $O_2$  на 40% (табл. 3.1)

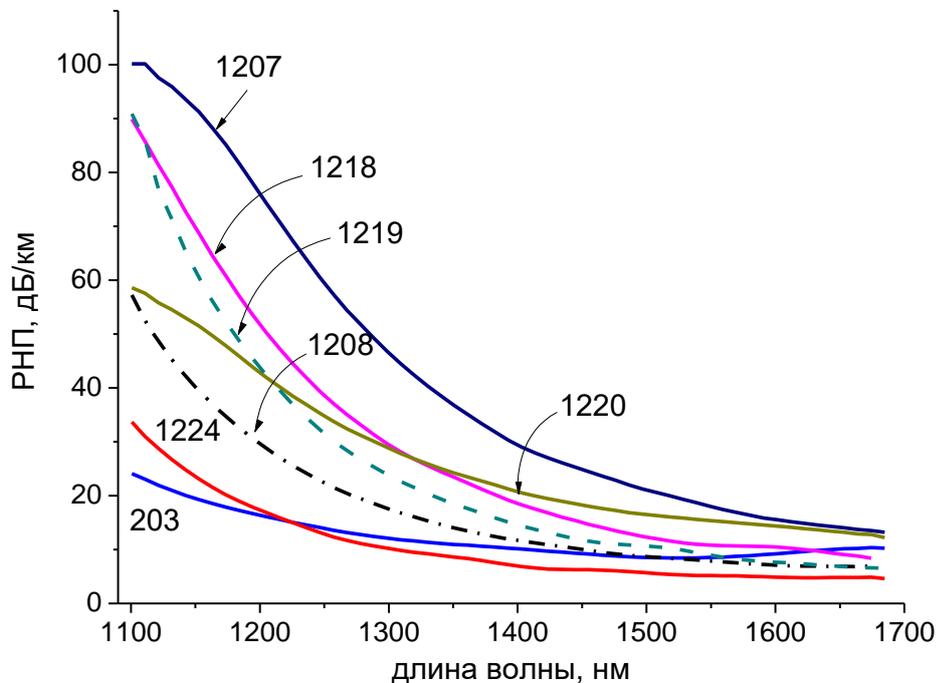
ВС 1220 был единственным световодом, у которого наблюдался «классический» монотонный сублинейный рост РНП с дозой, который, очевидно, связан с  $Cl^0$ -центром [9, 94]. Судя по тому, что переходное поглощение было подавлено хлором, а также по поведению РНП от дозы для других ВС (рис.3.2 а, б), можно заключить, что данное поглощение есть не что иное как хвост полосы поглощения с центром в на  $\lambda \sim 670$  нм, которую наблюдали ранее в многомодовых нелегированных ВС [30, 49]. Напомним, что эта составная полоса РНП состоит из полос поглощения samozaxваченных дырок с максимумами на длинах волн 660 и 760 нм (в единицах энергии 1.88 и 1.63 эВ соответственно) [42, 43, 82]. Следует отметить, что переходное поглощение, обнаруженное в [49], также не наблюдалось в световоде с высоким содержанием хлора.

Заметим, что ВС 203 показал очень низкое РНП на  $\lambda=1310$  нм (рис.3.2 а), хотя его сердцевина была изготовлена при нормальном молярном расходе  $O_2$  в MCVD-процессе ( $r=1.0$ ). Этот световод отличался от остальных только тем, что его оболочка осаждалась обычным способом (одностадийное прямое легирование) и содержала в 2 раза меньше фтора в оболочке –  $\Delta n=0.005$ . Результаты по исследованию повышенного расхода кислорода для световодов с малым  $\Delta n$  будут приведены ниже.

На длине волны  $\lambda=1550$  нм (рис.3.2 б) поведение ВС качественно практически не отличается от зависимости РНП на длине волны  $\lambda=1310$  нм (рис.3 а). Переходное поглощение менее заметно на длине волны  $\lambda=1.55$ , так как растет длинноволновый хвост РНП. Также стоит отметить, что на длине волны  $\lambda=1550$  нм ВС 1224 превосходит ВС 203 и другие по радиационной стойкости. Таким образом, создавая большой избыток кислорода в парогазовой смеси, за счет

подавления длинноволнового поглощения, можно обеспечить высокую радиационную стойкость на обеих актуальных длинах волн – 1310 и 1550 нм.

Интересные результаты дает рассмотрение спектров РНП, измеренных во временной точке «180 мин» из рис. 3.2, соответствующей поглощенной дозе 8.1 кГр (рис.3.3). Все спектры ВС представляют собой четкие коротковолновые хвосты РНП, которые возникают, главным образом, благодаря переходному поглощению у световодов 1207, 1218, 1219, 1208 и 1224, и благодаря  $Cl^0$ -центру у ВС 1220 и частично 1207



**Рис. 3.3.** Спектр РНП в исследованных ВС в процессе  $\gamma$ -облучения при дозе 8.1 кГр и мощности дозы 0.87 Гр/с.

Форма спектра хвоста переходного поглощения в диапазоне длин волн 1100-1700 нм является более крутой, чем спектра РНП, обусловленного  $Cl^0$ -центром (ВС 1207 и 1220), что объясняется гораздо большей шириной полосы РЦО, связанного с хлором [9, 11]. Вклад от хвоста полосы переходного поглощения меньше, чем у хлорного поглощения на длинах волн 1600-1700 нм, и больше на длинах волн  $\lambda \sim 1100$  нм. Следует отметить также, что на  $\lambda \sim 1600-1700$

нм проявляется вклад длинноволнового РНП, особенно в световодах 203, 1207 и 1220.

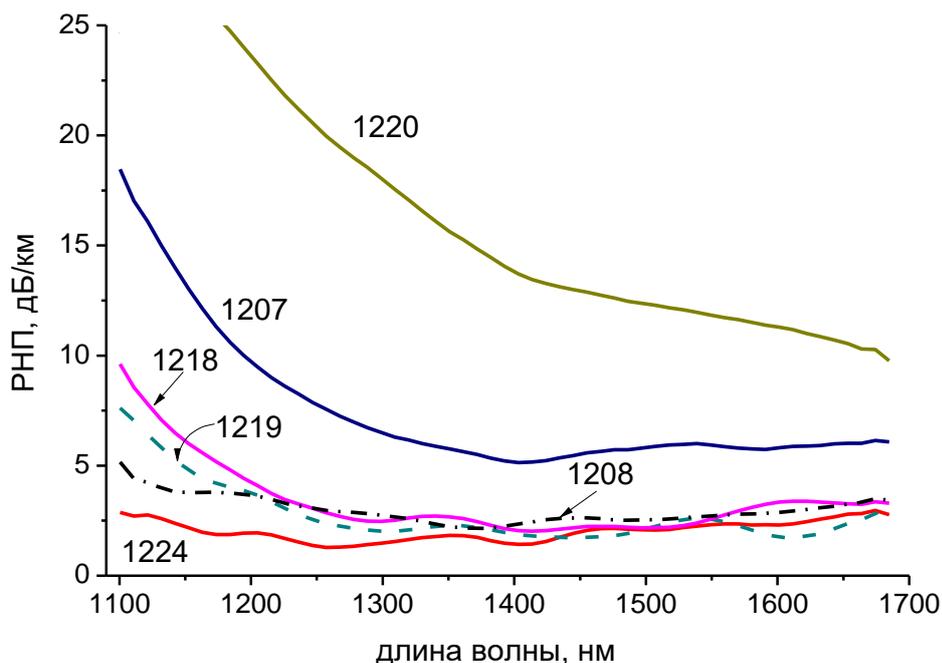
Кроме этого, переходное поглощение не подавляется полностью в ВС, показавшем наименьший среди всех ВС уровень РНП, – 1224 (см. подъем около  $\lambda \sim 1100$  нм рис. 3.3); в этом плане ВС 203 даже лучше на малых длинах волн ( $\lambda < 1100$  нм). Заметим, что коротковолновый хвост РНП в последнем, по всей видимости, возникает, главным образом, благодаря  $Cl^0$ -центру и только частично благодаря переходному поглощению от  $STN$ . Это также можно заметить из зависимости РНП от времени облучения (рис. 3.2 а, б).

Долгоживущее РНП, оставшееся после 30 минут релаксации после завершения облучения на длинах волн 1310 и 1550 нм (рис. 3.2 а, б.), обусловлено  $Cl^0$ -центром (световоды 1220 и 1207). Вклад этого РЦО не заметен в ВС 1207 из-за большого переходного поглощения непосредственно в ходе облучения. Следовательно, «хлорное» и переходное поглощения могут иметь место одновременно, если содержание хлора не слишком велико. Это также подтверждает быстрая релаксация РНП в световоде 1220, связанная с быстрым уменьшением переходного поглощения от samozахваченных дырок, после прекращения облучения (рис. 3.2 а)

Из зависимостей РНП от времени релаксации (рис. 3.2 а, б) видно, что самая быстрая релаксация была продемонстрирована ВС 1224, который к тому же имел наименьшее РНП непосредственно в процессе облучения. Отметим также, что ВС 1208 содержит приблизительно столько же хлора, сколько и ВС 1220; тем не менее, уровень долгоживущего РНП у ВС 1208 гораздо ниже. Это может быть обусловлено избытком кислорода в парогазовой смеси в процессе изготовления ВС 1208 либо наличием фтора в сердцевине (табл. 3.1).

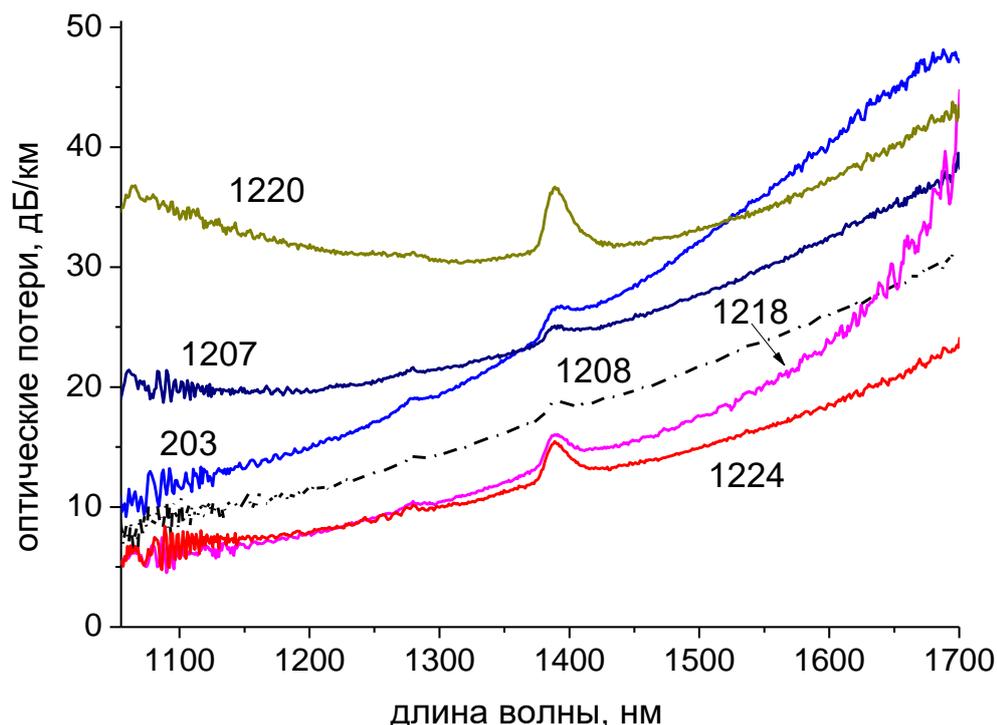
Из спектров РНП после 30 минут релаксации (рис. 3.4) видно, что четыре световода с малым содержанием хлора демонстрируют низкие и практически

одинаковые значения РНП во всем диапазоне длин волн. Два световода показали значительное РНП, которое, очевидно, вызвано  $Cl^0$ -дефектом, и частично длинноволновым хвостом РНП. Из сравнения спектра РНП ВС 1220 на рис. 3.3 и 3.4, можно заключить, что длинноволновый хвост РНП более долгоживущий, чем коротковолновый хвост, связанный с  $Cl^0$ -центром.



**Рис.3.4.** Спектры РНП при дозе 8.1 кГр после 30 мин. релаксации (временная точка «210 мин» на рис. 3.2)

На рис. 3.5 представлены спектры РНП для световодов из табл. 3.1 после облучения дозой 1.31 МГр. Как и в предыдущем случае, световоды 1220 и 1207 демонстрируют интенсивный коротковолновый хвост РНП, связанный с  $Cl^0$ -центром, а также длинноволновый хвост. При этом длинноволновый хвост гораздо больше, чем коротковолновый, в отличие от случая при облучении дозой 8.1 кГр (рис. 3.4).



**Рис. 3.5.** Спектры полных оптических потерь, измеренные через 6 дней после  $\gamma$ -облучения дозой 1.31 МГр. В спектрах на длине волны 1380 нм наблюдается пик полосы поглощения ОН-групп

Из спектров (рис.3.5) видно, что длинноволновый хвост РНП в ВС 1218, 203 и 1208 значительно больше, чем в ВС 1224. Этот хвост, по-видимому, имеет ту же природу, что и при меньшей поглощенной дозе; однако, он фактически отсутствует в спектрах этих ВС после облучения дозой 8.1 кГр (рис. 3.4). Также видно, что форма длинноволновых хвостов различна для разных ВС. Этот факт не был бы удивителен, если предположить, что данное длинноволновое РНП обусловлено поглощением самозахваченных дырок первого типа –  $STH_1$ , форма которого, как известно, может отличаться при изменении химического состава, а также может меняться при термическом отжиге: распад этого РНП сопровождается изменением формы спектра и смещением максимума в коротковолновую область [27]. Однако, стоит отметить, что поглощение  $STH_1$ , исследованное в работе [27], стабильно только при пониженных температурах, а в нашем случае мы имеем высокостабильное РНП даже при комнатной температуре.

Таким образом, поведение ВС (табл.3.1) в процессе  $\gamma$ -облучения и релаксации после завершения облучения (рис. 3.1-3.5) позволяют выявить 3 основных механизма РНП, влияющих на пропускание света в ближнем ИК-диапазоне в оптических коммуникационных окнах, а именно: 1) коротковолновое короткоживущее переходное РНП, вызванное поглощением  $STH$  с максимумами полос поглощения в видимом спектральном диапазоне на длинах волн 660 и 760 нм, 2) долгоживущее коротковолновое РНП, вызванное  $Cl^0$ -центром, с центром в УФ-области и 3) долгоживущее длинноволновое РНП, возможно связанное с некими долгоживущими  $STH_1$  с максимумом на длинах волн  $\lambda > 1700$  нм.

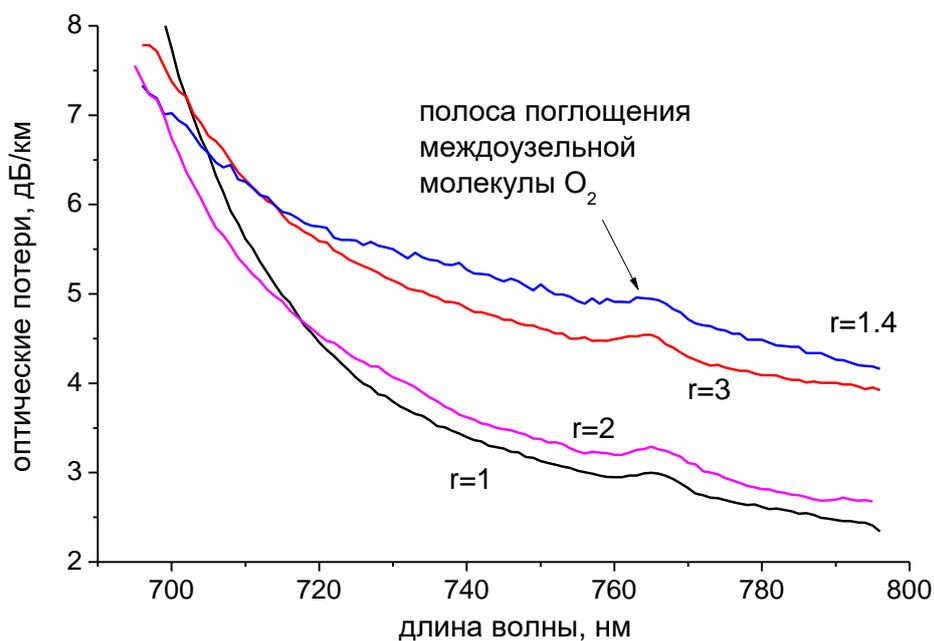
РНП, связанное с  $Cl^0$ -центром и длинноволновое РНП, в отличие от переходного поглощения, растет монотонно с дозой. Хлорное РНП, возрастает с ростом содержания хлора в стекле световода.

Переходное РНП возникает только в ВС с низкой или средней концентрацией хлора и отсутствует у ВС с его высоким содержанием. Интересное наблюдение данной работы состоит в том, что переходное поглощение может одновременно проявиться с поглощением  $Cl^0$ -центра в случае среднего содержания хлора.

Также из результатов следует, что все три механизма РНП для ВС с  $\Delta n \sim 0.01$  подавляются обеспечением большого избытка кислорода в парогазовой смеси ( $r=2.0$ ) в процессе синтеза сердцевины.

Важным результатом явилось подавление превалирующего переходного РНП вхождением избыточного кислорода в сетку кварцевого стекла ВС. Физический механизм данного явления может заключаться в следующем. Известно, что при кислородно-избыточных условиях возможно вхождение атомов кислорода в сетку кварцевого стекла в виде пероксидных связей и междоузельных молекул  $O_2$  [95]. Из исследований зависимости концентрации

междоузельных молекул  $O_2$  от расхода кислорода в процессе синтеза сердцевины преформы по интенсивности полосы поглощения  $O_2$  с максимумом на длине волны  $\lambda=765$  нм (рис. 3.6) следует, что её концентрация примерно равна  $\sim 8 \cdot 10^{18}$   $см^{-3}$  (оценка сделана на основе данных работы [96]) и не увеличивается с ростом расхода кислорода в процессе синтеза сердцевины.



**Рис. 3.6.** Спектр начальных оптических потерь в ВС, сердцевина которых была изготовлена с различным соотношением молярных расходов  $O_2$  и  $SiCl_4$  в парогазовой смеси -  $r$ , нормированное на  $r_0=29$ .

Это означает, что в ВС, изготовленных в условиях большого избытка  $O_2$  в парогазовой смеси, можно ожидать высокую концентрацию пероксидных связей в сетке стекла. Есть два возможных варианта уменьшения переходного РНП увеличением концентрации пероксидных связей. Первый заключается в том, что пероксидные связи, способны увеличивать звенность колец Si-O и, тем самым, уменьшать концентрацию малозвенных напряженных колец Si-O, т.е. снимать напряжения, а именно напряжения являются предшественниками для многих РЦО [35], в том числе и СТН.

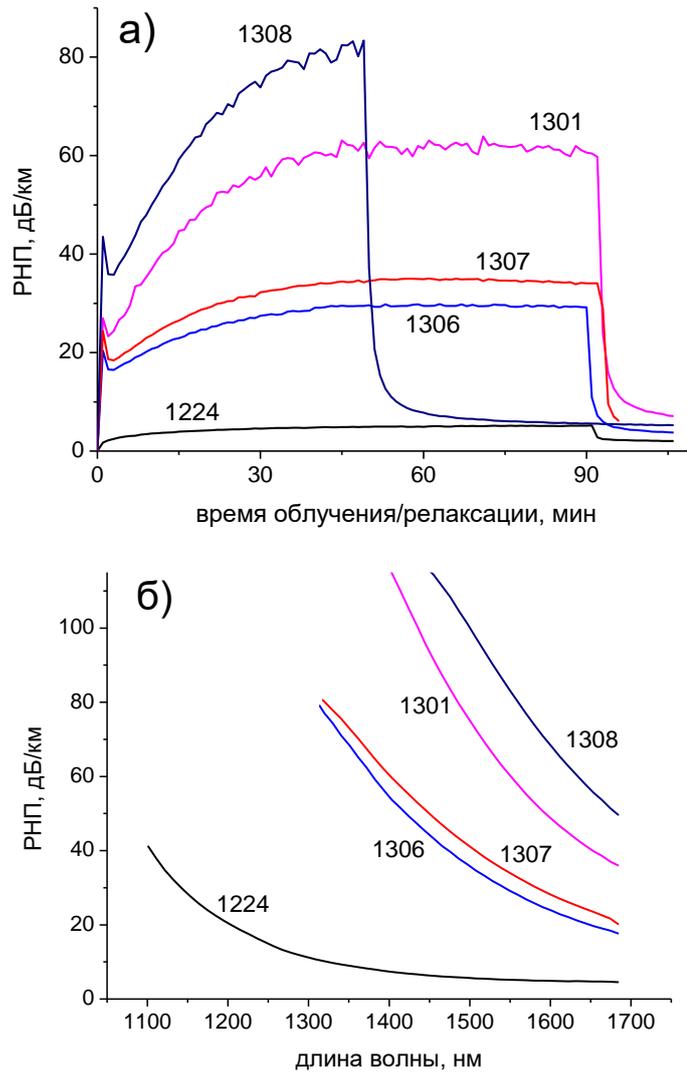
Второй вариант заключается в том, что изменение концентрации пероксидных связей может способствовать изменению физико-химических свойств стекла, например, таких как вязкость, температура стеклования, КТР. Как известно, напряжения вмораживаются в световод в процессе вытяжки из-за разности свойств сердцевины и оболочки. Увеличивая концентрацию пероксидных связей, мы, возможно, сравниваем физико-химические свойства сердцевины и оболочки, тем самым уменьшая напряжения, которые вмораживаются в сердцевину в процессе вытяжки.

Более детальное исследование зависимости РНП от соотношения молярного расхода  $O_2$  при синтезе сердцевины и содержания фтора в оболочке ВС, приведенное в следующем разделе, склоняет нас в сторону второго варианта.

### 3.1.3 Влияние содержания фтора в оболочке на РНП

Как было показано в предыдущем разделе, в ВС с большим содержанием фтора в оболочке, соответствующего  $\Delta n \sim 0.01$ , увеличение соотношения  $r$  от 0.4 до 2 приводит к значительному подавлению РНП в ближнем ИК диапазоне. Однако, для ВС с меньшим содержанием фтора в оболочке зависимость РНП от расхода  $O_2$  может быть иной.

На рис. 3.7 показана зависимость РНП от времени облучения и релаксации на длине волны  $\lambda = 1310$  нм при  $\gamma$ -облучении ВС с  $\Delta n = 0.005$  и сравнение с РНП ВС 1224, имеющего примерно такое же РНП, как и ВС 203 с  $\Delta n = 0.005$  (рис. 3.2). Видно, что ВС 1301, 1306, 1307 и 1308 (табл.3.2) с  $r \geq 2$  имеют существенно большее РНП, по сравнению с ВС 1224. Из спектров РНП (рис. 3.8 б) видно, что это РНП обусловлено коротковолновым хвостом, который связан с поглощением самозахваченных дырок в видимой области.



**Рис. 3.7.** (а) Эволюция РНП в процессе  $\gamma$ -облучения (0-90 мин.) и после облучения (90-105 мин.) на  $\lambda=1550$  нм. Мощность дозы составляет 0.7 Гр/с, доза в точке 90 мин. – 3.8 кГр. Для ВС 1308 облучения продолжалось 50 мин. (б) Спектры РНП при поглощенной дозе 3.8 кГр и 2.1 кГр для ВС 1308

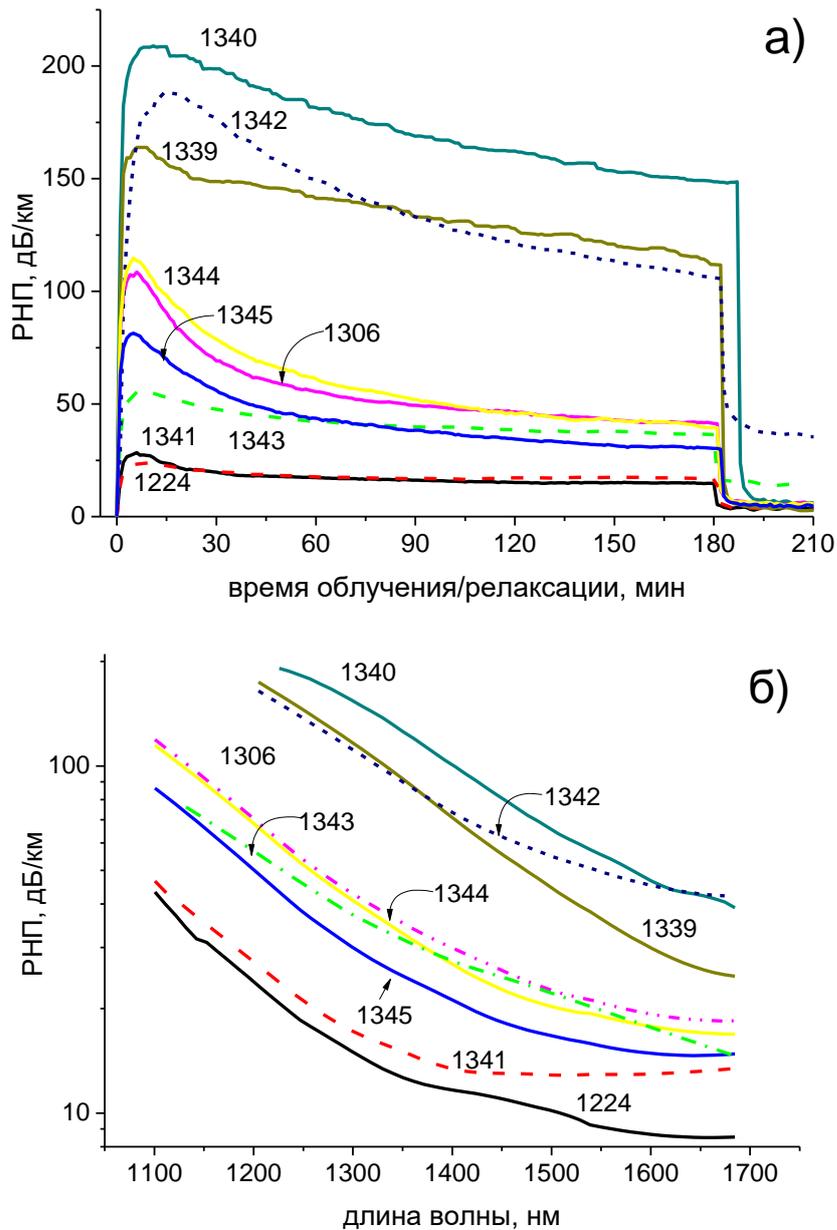
Так как предшественниками СТН являются напряжения и деформации, вмороженные в сетку стекла, то очевидно, что увеличение избытка кислорода  $r > 2.0$  приводит к увеличению напряженности сердцевины световода. Это, в свою очередь, может произойти, если сильно рассогласованы физико-химические свойства сердцевины и оболочки световода, то есть для световодов с  $\Delta n = 0.005$  избыток кислорода  $r > 1.0$  является уже неоптимальным, т.е.  $r = 2.0$ , тем более  $r = 3.6$ , слишком велики, чтобы обеспечить подавление деформации в ВС с  $\Delta n = 0.005$ . Увеличивая  $r$  мы все больше увеличиваем разность свойств

сердцевины и оболочки, что приводит, в конечном счете, к увеличению РНП от СТН. В то же время  $r=2.0$  обеспечивает превосходное подавление деформаций ВС с высоким содержанием фтора в оболочке ( $\Delta n=0.0095$ , ВС 1224, рис.3.7 а).

Необходимо отметить, что РНП ВС 1301 с избытком  $r=2.0$  больше, чем для световодов 1306, 1307, хотя  $r$  в них больше (2.2 и 3.0 соответственно). В данном случае, по-видимому, дело в том, что ВС 1301 вытягивался с большим натяжением при вытяжке, чем другие ВС, а из работы [3] известно, что увеличение натяжения может привести к увеличению РНП в ближнем ИК-диапазоне. Более подробно влияние натяжения и других условий вытяжки будет представлено в следующем разделе.

Интересным оказался тот факт, что даже малое изменение  $r$  на 10% от  $r=1.0$  (ВС 1341-1343 из табл. 3.2) способно также в значительной степени повлиять на РНП. На рис.3.8 а представлены зависимости РНП на длине волны 1310 нм для ВС, различающихся по  $\Delta n$  и  $r$ . Сначала рассмотрим РНП ВС 1341-1343 с  $\Delta n=0.005$ . ВС 1341 (полный аналог световода 203 из табл. 3.1) с  $r=1.0$  показал наименьший РНП среди ВС 1341-1343. Для ВС 1342 с  $r=0.9$  РНП резко увеличивается, как и для ВС 1343 с  $r=1.1$ . Из спектров РНП видно, что повышение РНП связано с увеличением поглощения коротковолнового хвоста, обусловленного СТН (рис. 3.8 б). Следовательно, соотношение  $r=1.0$  близко к оптимальному для  $\Delta n=0.005$  при котором достигается минимальное РНП, хотя, по всей видимости, возможна и более тонкая оптимизация на несколько единиц процента. Однако, такое небольшое изменение значения  $r$  находится на уровне точности его определения ( $\pm 2\%$ ). Значительное дальнейшее снижение РНП может быть достигнуто не за счет дополнительной оптимизации значения  $r$ , а за счет оптимизаций условий вытяжки. Таким образом, для ВС с содержанием фтора в оболочке, соответствующему  $\Delta n=0.005$ , близким к оптимальному является  $r=1.0$ .

Для световодов, с бóльшим содержанием фтора в оболочке ( $\Delta n=0.0095$ ) оптимальное соотношение  $r$  является другим.

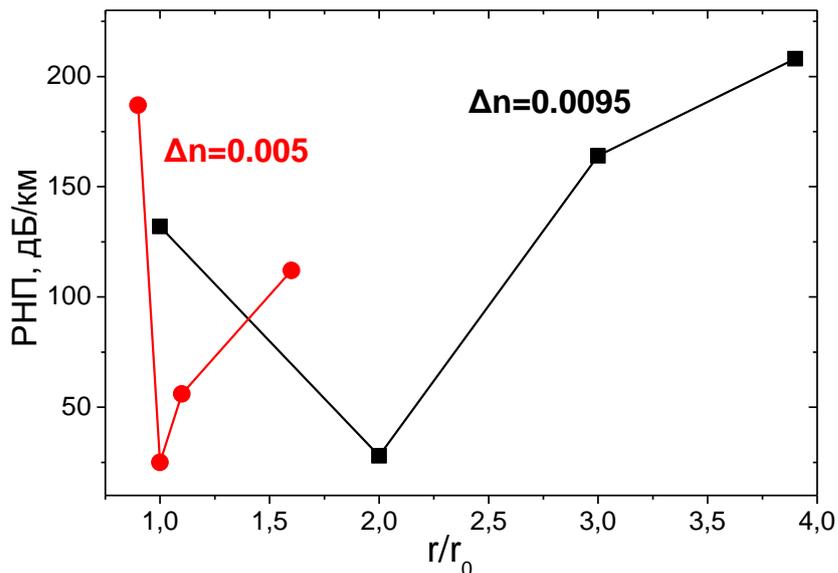


**Рис. 3.8.** (а)-Зависимость РНП от времени в процессе  $\gamma$ -облучения (0-180мин.) и после облучения (180-210 мин.) на длине волны  $\lambda=1310$  нм. Мощность дозы - 8.7 Гр/с, доза в точке 180 мин. – 94 кГр; (б)-Спектры РНП при поглощенной дозе 94 кГр

Рассмотрим зависимости РНП от времени в процессе и после облучения на длине волны  $\lambda=1310$  нм (рис. 3.8 а) и спектры РНП (рис. 3.8 б), зарегистрированные при поглощенной дозе 94 кГр для ВС 1224, 1339, 1340 с  $\Delta n=0.0095$ . В этих ВС большое содержание F в оболочке было объединено с большим избытком кислорода –  $r \geq 2.0$ . Видно, что при  $r > 2.0$  РНП резко

возрастает (ВС 1339, 1340), а при  $r=2.0$  (ВС 1224) РНП максимально подавлено. Из спектров РНП видно, что рост РНП связан с увеличением коротковолнового хвоста РНП (рис. 3.8 б). Также на спектрах РНП можно заметить относительно небольшой вклад длинноволнового РНП  $\lambda > 1700$  нм.

Из сравнения спектров РНП с сопоставимой амплитудой от STH (например, ВС 1224 и 1341 или 1339 и 1342) следует, что вклад длинноволнового РНП наиболее выражен в световодах с низкими значениями  $r$  ( $r = 0.9-1.1$ , эти кривые показаны пунктирными линиями на рис. 3.8 б). Этот факт еще раз свидетельствует о том, что избыток  $O_2$  в парогазовой смеси в процессе изготовления сердцевины преформы (или, возможно, избыток кислорода в сетке диоксида кремния) эффективно подавляет длинноволновое РНП. Следовательно,  $\Delta n = 0.0095$  и  $r = 2.0$  обеспечивают более низкий уровень РНП на длинах волн  $\lambda = 1550$  нм, чем  $\Delta n = 0.005$  с меньшей степенью избытка  $O_2$  ( $r = 1.0$ ).



**Рис.3.9.** Зависимость РНП от соотношения расходов  $O_2/SiCl_4$  в парогазовой смеси при синтезе сердцевины заготовок –  $r$  на длине волны  $\lambda = 1550$  нм при поглощенной дозе 7 кГр, мощность дозы 7.6 Гр/с.  $r_0 = 29$ .

Таким образом, суммируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод, что для конкретного содержания фтора в оболочке ВС существует определенное соотношение расходов реагентов  $O_2$  и  $SiCl_4$  в

парогазовой смеси в процессе синтеза сердцевин при котором достигается максимальное подавление РНП. На рис. 3.9 представлена зависимость РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм при поглощенной дозе 7 кГр, соответствующей максимуму переходного поглощения, от соотношения расходов  $r$  для ВС с  $\Delta n=0.005$  и  $0.0095$ . Можно увидеть, что оптимальное (близкое к оптимальному) значение  $r$  для  $\Delta n=0.0095$  равно 2.0, а для ВС с  $\Delta n=0.005$  близким к оптимальному является  $r=1.0$ .

Кроме влияния соотношения расхода кислорода и содержания фтора в оболочке можно также выделить влияние условий вытяжки на РНП. Из рис. 3.8 видно, что РНП на длине волны  $\lambda=1310$  нм ВС 1344 и 1345 отличается примерно на 30 % (рис. 3.8 а, б), хотя преформы для них являлись идентичными (табл. 3.2). Очевидно, что это различие может быть связано только с разницей условиях вытяжки, а точнее в разнице натяжений ВС 1344 и 1345 (78 и 66 грамм соответственно). Увеличение РНП из-за увеличения натяжения вытяжки было также отмечено выше при сравнении РНП ВС 1301 и 1306 (рис. 3.7 а, б). В этом случае РНП увеличилось практически в 2 раза в результате увеличении натяжения от 49 до 84 грамм. Уменьшение РНП с понижением натяжения при вытяжке также было ранее обнаружено для фторсиликатных ВС фирмы «Fujikura» [3].

Таким образом, перспектива дальнейшего увеличения радиационной стойкости, путем оптимизации условий при вытяжке, подтолкнула нас к более детальному исследованию зависимости РНП от её параметров: температуры, натяжения и скорости.

### 3.2. Зависимость РНП волоконных световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла от условий вытяжки

#### 3.2.1. Образцы

Для исследования РНП от условий вытяжки были изготовлены 8 преформ ВС с нелегированной сердцевиной и фторированной оболочкой с оптимальным соотношением расходов  $O_2/SiCl_4$  с  $\Delta n \sim 0.01$ .

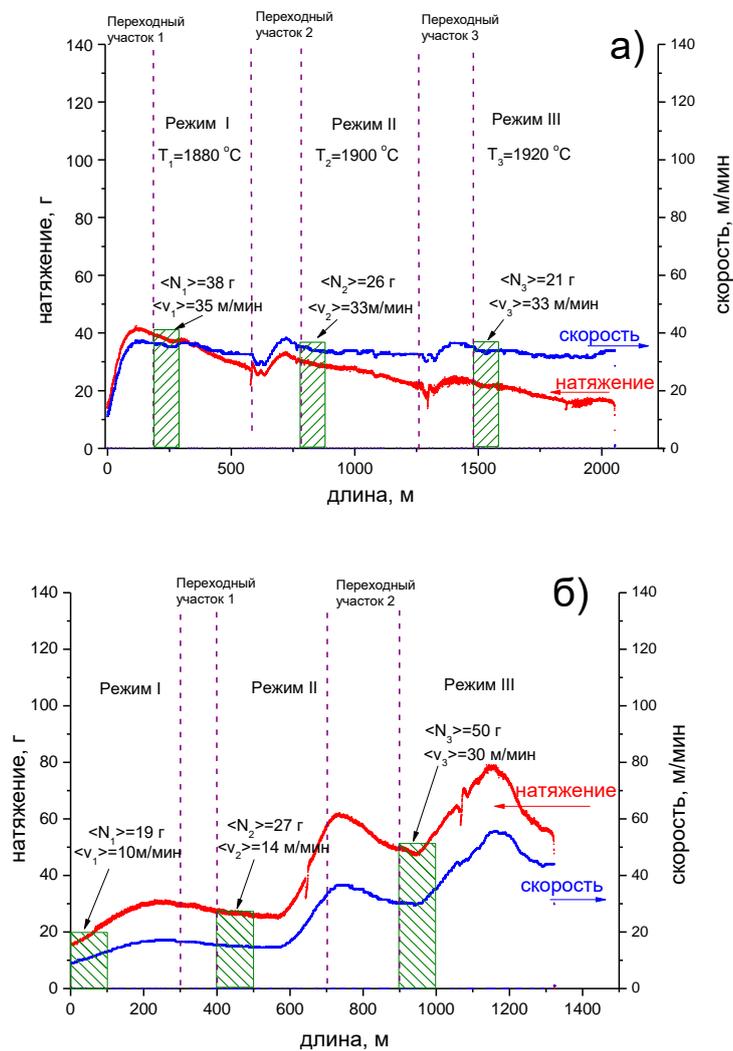
Из преформ были вытянуты ВС с внешним диаметром 125 мкм при различных режимах вытяжки. Варьировались температура, скорость и натяжение (табл. 3.3). Для обозначения световода, вытянутого в определенном режиме, далее по тексту используется обозначение «FyMx», где y- номер преформы, x-номер режима при вытяжке. К обозначению световодов, вытянутых с помощью других печей, добавляется еще CH2 (графитовая печь с малой зоной нагрева) и H2O2 (кислородно-водородная печь).

Таблица 3.3. Исследуемые ВС и основные параметры их вытяжки.

Название преформы	Номер режима	Температура, °С	Натяжение, г	Скорость, м/мин
F1	M1	1880	38	35
	M2	1900	26	33
	M3	1920	21	33
F2	M1	1840	43	36
	M2	1860	38	38
	M3	1890	28	38
F3	M1	1815	30	13
	M2		50	26
	M3		70	42
F4	M1	1805	19	10
	M2		27	14
	M3		50	30
F5	M1	1780	85	35
	M2	1800	30	20
	CH2	T <sub>1</sub> *	?	35
	H2O2	T <sub>2</sub> *	?	32
F6	M1	1790	60	40
F7	M1	1790	51	37
F8	M1	1700	100	12

\* T<sub>2</sub>>T<sub>1</sub>>1800 °С

Из преформ *F1* и *F2* были вытянуты ВС при фиксированной скорости, при этом изменялась температура печи и натяжение. Из каждой преформы вытягивали ВС, при трех стационарных режимах с определенной температурой. Режимы разделены переходными частями, в которых происходило изменение температуры. На рис. 3.10 а представлено распределение натяжения и скорости по длине для ВС *F1Mx*. Стоит отметить, что преформа *F1* была изготовлена на порядок с большим содержанием ОН-групп, чем в других преформах.



**Рис. 3.10** Зависимость параметров вытяжки по длине для ВС, вытянутых из преформ (а) – *F1* и (б) – *F3*

Из преформ *F3* и *F4* были вытянуты ВС при фиксированной температуре, при этом изменялись скорость и натяжение. На рис. 3.10 б представлено распределение натяжения и скорости по длине вытянутого световода *F3Mx*.

Преформа *F5* была разделена на 3 части. Из первой части был вытянут световод с помощью печи с графитовыми нагревателями, которая использовалась при вытяжке всех остальных ВС (из преформ *F1-F4* и *F6-F8*), с двумя различными режимами (табл. 3.3). Из второй части был вытянут световод *F5CH2*, также с помощью печи с графитовыми нагревателями, но с меньшей зоной нагрева (соотношение зон нагрева двух печей с графитовыми нагревателями равно 2:1). Из третьей части преформы был вытянут световод *F5H2O2* с помощью печи с кислородно-водородной горелкой. К сожалению, из-за использования разных пирометров в вытяжных башнях и различной их настройке невозможно точно сравнить абсолютные значения температуры между собой. Однако, из грубой оценки по косвенным параметрам следует, что температура печи с кислородно-водородной горелкой ( $T_2$ ) была наибольшей, а температура графитовой печи с большой зоной нагрева была наименьшей среди трех вытяжек, температура печи с меньшей зоной нагрева ( $T_1$ ) между ними ( $T_2 > T_1 > 1800$  °C). Натяжение на этих двух вытяжных башнях не фиксировалось.

Из преформ *F6-F8* были вытянуты световоды с одним фиксированным режимом, который был индивидуален для каждого из ВС. (табл. 3.3). С целью большего снижения температуры при вытяжке преформа *F8* предварительно была перетянута для уменьшения внешнего диаметра преформы.

Для исследований были выбраны отрезки ВС длиной 100 м из каждого режима. Именно для этих отрезков в таблице 3.3 указаны скорость и натяжение при вытяжке, т.к. при фиксированном режиме эти параметры могли немного варьироваться (рис. 3.10 а, б).

3.2.2. Зависимость исходного набора центров окраски от условий вытяжки. Спектры начальных оптических потерь.

В ближнем ИК-диапазоне в спектральном интервале 900-1700 нм для всех ВС, за исключением ВС, вытянутого из преформы *F1*, начальные потери не превышали 0.5 дБ/км на длине волны  $\lambda=1550$  нм, длина волны отсечки 1450-1550 нм. На рис.3.11 изображены спектры для ВС *F1Mx* и *F7Mx*. Спектры ВС *F2-F8* (вытянутые при помощи графитовой печи с большой зоной нагрева) аналогичны спектру ВС *F7Mx*. На спектре ВС *F7Mx* на длине волны  $\lambda=1280$  нм виден пик, характерный для световодов с большим избытком кислорода, принадлежащий междоузельной молекуле  $O_2$  [96]. На спектре ВС *F1Mx* видны интенсивные полосы поглощения ОН-групп, по которым можно оценить его содержание в сердцевине световодов *F1Mx* – порядка 3-4 ppm, для всех остальных световодов содержание ОН-групп не превышает 0.2 ppm.

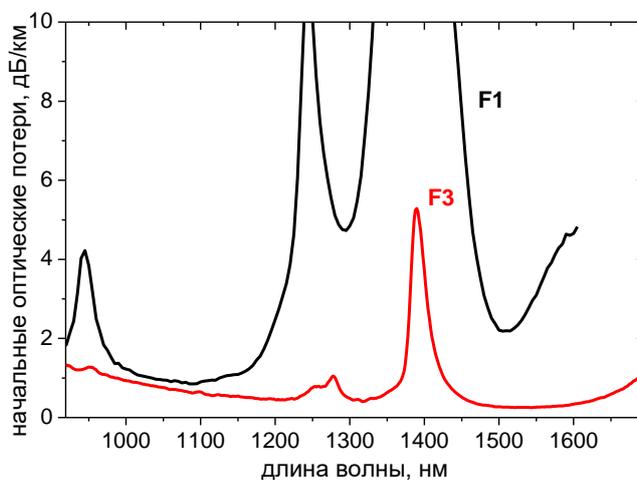


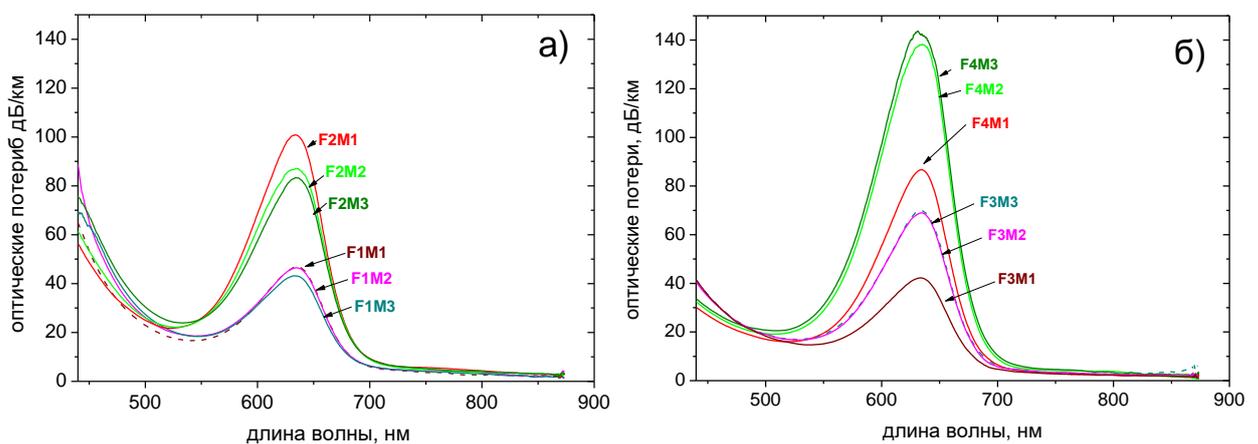
Рис. 3.11. Спектр начальных оптических потерь для ВС *F1Mx* и *F2Mx*

Если в ближнем ИК-диапазоне на длинах волн 900-1700 спектры ВС *F2Mx-F8Mx* практически идентичны, то в видимом диапазоне оптические потери значительно отличаются. Связано это, во-первых, с полосой поглощения немоستيкового кислорода с максимумом на длине волны  $\lambda \sim 630$  нм, во-вторых с хвостом полосы поглощения с центром  $\lambda < 450$  нм (рис. 3.12 а, б).

Из рис. 3.12 а видно, что полоса поглощения немостикового кислорода в световодах группы  $F1Mx$  в среднем примерно в 2 раза менее интенсивная, чем в световодах группы  $F2Mx$ , что, видимо, связано с большим содержанием ОН-групп в ВС  $F1Mx$ . Если рассматривать ВС  $F1Mx$  и  $F2Mx$  отдельно, то видна тенденция увеличения поглощения, наведенного вытяжкой немостикового кислорода с уменьшением температуры и увеличением натяжения при вытяжке (рис. 3.12 а).

При фиксированной температуре вытяжки происходит изменение поглощения немостикового кислорода при изменении скорости и натяжения при вытяжке (рис. 3.12 б). Действительно, из работы [63] известно, что именно натяжение является основным параметром, влияющим на образование индуцированного вытяжкой немостикового кислорода.

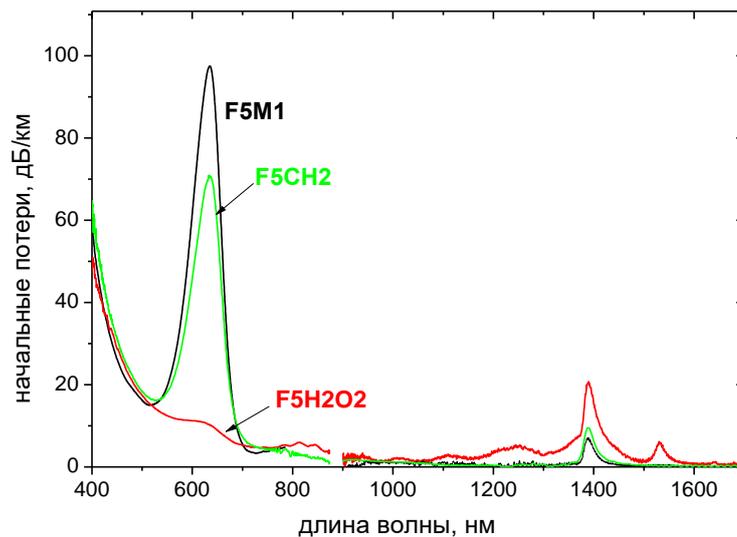
Стоит отметить, что в ВС  $F1Mx$ ,  $F2Mx$  коротковолновый хвост более интенсивный: на длине волны  $\lambda=450$  нм оптические потери составляют 50-70 дБ/км, а в ВС  $F3x$ ,  $F4Mx$  – 25-35 дБ/км.



**Рис. 3.12.** Спектры начальных оптических потерь в диапазоне длин волн 400-870 нм для ВС (а) –  $F1Mx$ ,  $F2Mx$  и (б) –  $F3Mx$ ,  $F4Mx$ .

На рис. 3.13 представлены спектры в диапазоне длин волн 400-1700 нм световодов, вытянутых с помощью разных печей. Первое, что можно заметить, это отличие спектра ВС  $F5H2O2$ , вытянутого с помощью газовой горелки, и ВС

*F5M1* и *F4CH2*, вытянутых с помощью печей с графитовыми нагревателями. У световода *F5H2O2* практически отсутствует полоса поглощения немостикового кислорода, однако, в ближнем ИК-диапазоне увеличивается поглощение в диапазоне 1100-1300 нм, в 2-3 раза возрастает поглощение ОН-групп на длине волны  $\lambda=1380$  нм и появляется полоса поглощения на длине волны  $\lambda\sim 1530$  нм, которая возникает из-за диффузии водорода в стекло из газовой горелки и связана с поглощением Si-H-групп [97]. Диффузией водорода в сердцевину можно объяснить и отсутствие поглощения немостикового кислорода, который «залечивается» атомами водорода и, как следствие, приводит к росту поглощения от ОН-групп, что мы и наблюдаем в спектре ВС *F5H2O2* (рис. 3.13).

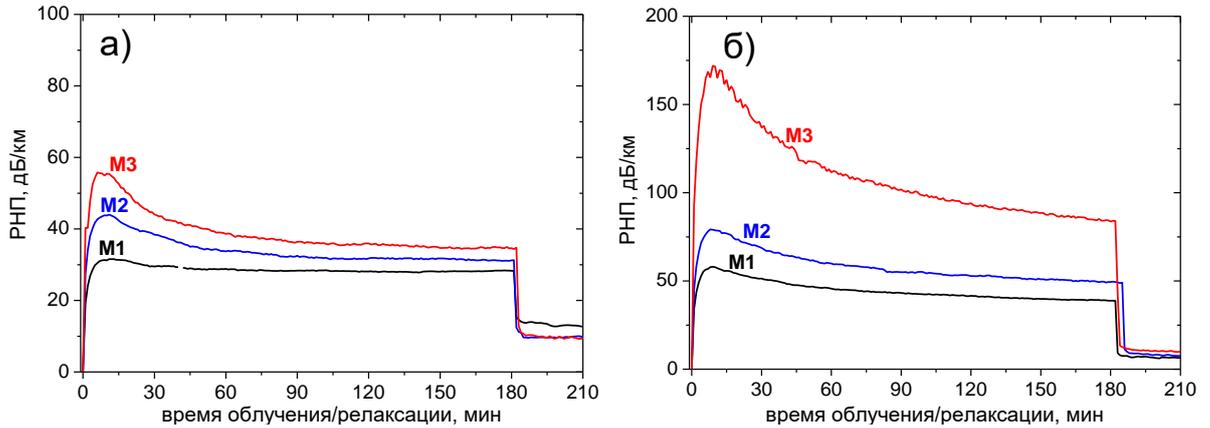


**Рис. 3.13.** Спектры начальных оптических потерь в диапазоне длин волны 400-1700 нм для ВС *F5M1*, *F5CH2* и *F5H2O2*, вытянутых в различных печах

### 3.2.3. Исследования зависимости РНП в ближнем ИК-диапазоне от параметров вытяжки

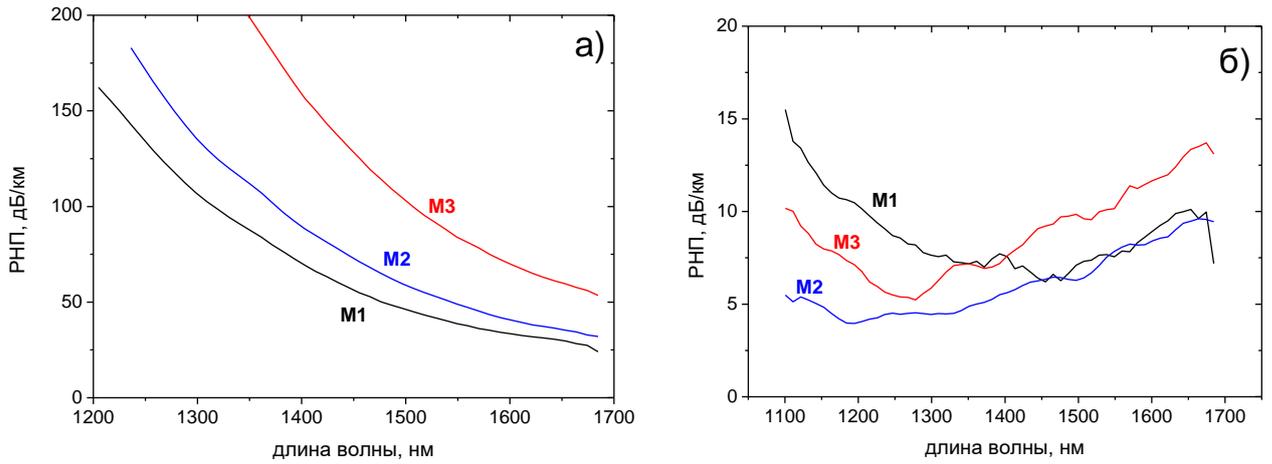
На рис. 3.14 а, б представлены зависимости РНП от времени облучения и релаксации на длине волны  $\lambda=1550$  нм для ВС *F1Mx* и *F2Mx*. На зависимостях РНП наблюдается переходное поглощение, свойственное самозахваченным дыркам [39]. Для обоих ВС видна тенденция увеличения РНП с увеличением

температуры вытяжки и уменьшением натяжения (рис. 3.14 а, б). Однако, если для ВС  $F1Mx$  РНП в максимуме переходного процесса (соответствует времени облучения 5-6 мин) увеличивается от 30 до 55 дБ/км, то для ВС  $F2Mx$  РНП увеличивается от 60 до 170 дБ/км.



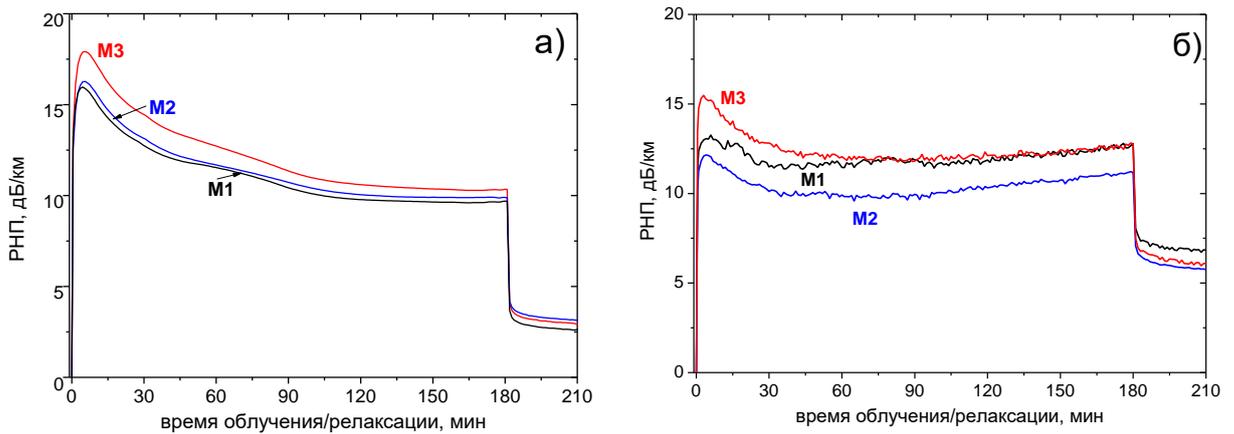
**Рис. 3.14.** Зависимость РНП от времени в процессе  $\gamma$ -облучения (0-180мин.) и после облучения (180-210 мин.) на длине волны  $\lambda=1550$  нм. Мощность дозы – 7.6 Гр/с, доза в точке 180 мин. – 82 кГр (а) – ВС  $F1Mx$ , (б) – ВС  $F2Mx$

Из спектров при поглощенной дозе 82 к Гр (рис. 3.15 а) для ВС  $F2Mx$  видно, что РНП в основном обусловлено коротковолновым хвостом, который, как было показано в предыдущем разделе, связан с поглощением самозахваченных дырок, имеющих полосы на 660 и 760 нм. Через 30 мин. релаксации после прекращения облучения (рис. 3.15 б) РНП на длине волны 1550 нм уже больше обусловлено длинноволновым поглощением, которое не имеет определенной зависимости от условий, что можно сказать и коротковолновом долгоживущем хвосте РНП  $\lambda < 1300$  нм (рис. 3.15 б)



**Рис. 3.15.** (а) – Спектр РНП в исследованных световодах в процессе  $\gamma$ -облучения при дозе 82 кГр и мощности дозы 7.6 Гр/с. (б) – спектры после 30 мин. после облучения для ВС *F2Mx*.

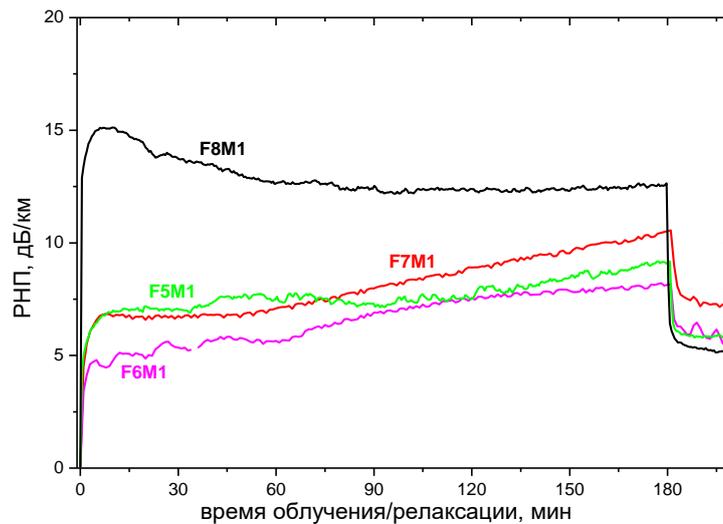
Тенденция увеличения РНП с ростом температуры прослеживается и для ВС *F3Mx* и *F4Mx*, вытянутых при температуре 1815 и 1805 °С соответственно (рис.3.16 а, б). В каждом отдельно взятом ВС при фиксированной температуре вытяжки происходит рост РНП при увеличении натяжения и скорости. Стоит отметить, что в этом случае рост РНП незначительный и составляет 15-20 %, а при изменении температуры вытяжки на 50 °С (световоды *F2Mx*) РНП возрастает в 2-3 раза.



**Рис. 3.16.** Зависимость РНП от времени в процессе  $\gamma$ -облучения (0-180мин.) и после облучения (180-210 мин.) на  $\lambda=1550$  нм. Мощность дозы – 7.6 Гр/с, доза в точке 180 мин. – 82 кГр (а) – ВС *F3Mx*, (б) – ВС *F4Mx*

При рассмотрении временной зависимости РНП ВС *F6M1* и *F7M1*, вытянутых при фиксированной температуре  $T=1790$  °С и немного отличающихся натяжении и скорости (табл. 3.3), видно, что РНП ВС *F6M1* меньше, чем для световода *F7M1* даже несмотря на то, что натяжение при вытяжке этого ВС было больше (табл.3.3), а для ВС *F5M1*, вытянутого при температуре  $T=1780$  °С, РНП сравнимо с РНП ВС *F7M1*. В результате для этих ВС, при близких к оптимальным параметрам вытяжки, мы получили разброс в РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм около 2-3 дБ/км (рис.3. 17).

Дальнейшее уменьшение температуры при вытяжке для световода *F8M1* приводит уже к росту РНП (рис. 3.17), что, по-видимому, уже связано с огромным натяжением –  $N=100$  г (табл. 3.3).



**Рис. 3.17.** Зависимость РНП от времени в процессе  $\gamma$ -облучения (0-180мин.) и после облучения (180-210 мин.) на  $\lambda=1550$  нм для световодов *F5M1-F8M1*. Мощность дозы – 7.6 Гр/с, доза в точке 180 мин. – 82 кГр

Таким образом, суммируя результаты исследований зависимости РНП от условий вытяжки, можно заключить, что основным параметром, влияющим на РНП в ВС с нелегированной сердцевиной, является температура печи.

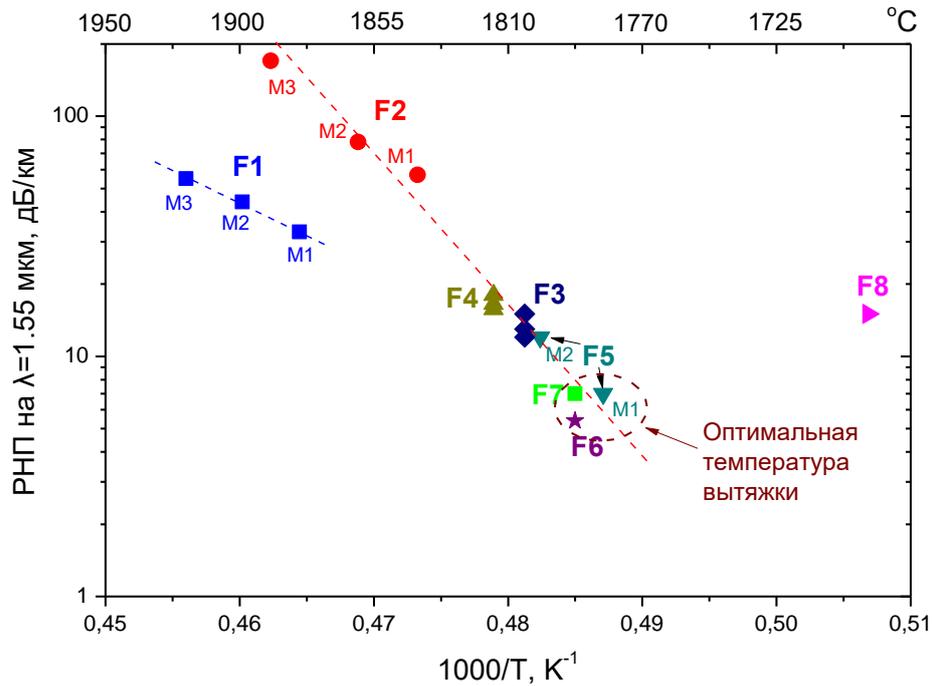
На рис. 3. 18 представлена зависимость РНП в максимуме переходного поглощения (соответствует времени  $\sim 5.5$  мин с начала облучения) на длине волны  $\lambda=1550$  нм от обратной температуры.

Зависимость РНП от температуры при вытяжке для ВС  $F1Mx$  располагается ниже, чем для ВС  $F2Mx$  несмотря на то, что температура вытяжки для  $F1M1$  и  $F1M2$  больше, чем для  $F2M3$  (рис. 3.18). Очевидно, что это связано с большим содержанием ОН-групп в ВС  $F1Mx$  (3-4 ppm), что, как известно, способствует подавлению поглощения полос 660 и 760 нм СТН [39], хвосты которых ограничивают радиационную стойкость на длине волны 1550 нм.

Для ВС  $F2Mx-F7Mx$  зависимость РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм от обратной температуры вытяжки близка к экспоненциальной (рис. 3.18) в температурном интервале 1780-1880 °С, отклонение от которой можно связать с различными натяжением и скоростью, которые могут давать разброс в ~20 % в исследуемом диапазоне изменения этих параметров (ВС  $F3Mx$  и  $F4Mx$  рис. 3.16).

Интересно, что похожий результат получили авторы в работе [65] только для германосиликатных ВС. Однако, в этих световодах РНП было обусловлено долгоживущими центрами окраски, связанными с германием, а в нашей работе основной вклад в РНП обусловлен короткоживущими СТН. Для нелегированных ВС в УФ-диапазоне влияния температуры вытяжки на РНП долгоживущих центров окраски также не было обнаружено [8]. Так как предшественниками СТН являются напряжения, то при увеличении температуры вытяжки, видимо, происходит более интенсивное вмораживание напряжений в сетку стекла ВС.

Понижение температуры вытяжки до  $T=1700$  °С приводит к росту РНП, что, как было упомянуто выше, связано уже с большим натяжением – 100 г (рис. 3.18). Однако, не исключено, что у зависимости РНП от температуры печи существует минимум в районе 1780-1700 °С, после которого РНП начинает возрастать.

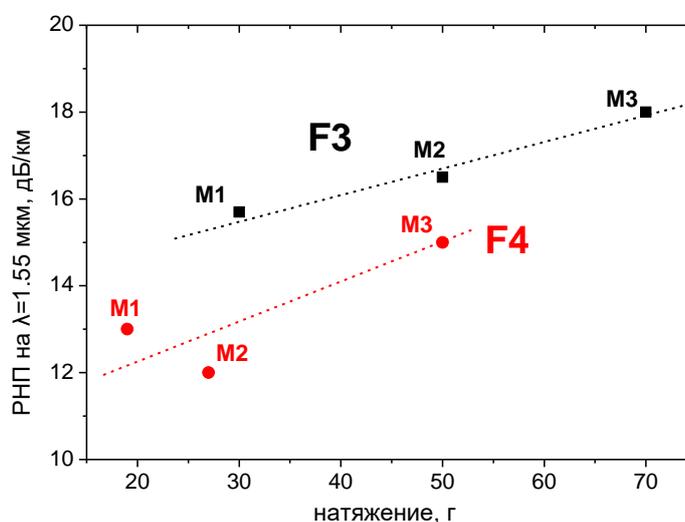


**Рис. 3. 18.** Зависимость РНП при поглощенной дозе 2.5 кГр (мощность дозы 7.6 Гр/с) на длине волны 1550 нм от обратной температуры печи при вытяжке ВС

Натяжение и скорость при вытяжке также оказывают влияние на РНП (рис. 3. 19), однако, в гораздо меньшей мере, чем температура (рис. 3. 18). Если при изменении температуры печи РНП может измениться более чем на порядок в диапазоне температур 1780-1900 °С, то при изменении натяжения и скорости РНП меняется только на 15-20 %. Однако, не исключено, что при малых температурах вытяжки именно влияние натяжения выходит на первое место, например, как в случае световода *F8M1* (рис. 3.18).

Интересным является тот факт, что в работе [3] было показано, что для фторсиликатных ВС основным параметром, влияющим на РНП в ближнем ИК-диапазоне, является не температура, а натяжение при вытяжке. Это противоречие с литературными данными, по всей вероятности, связано с различной структурой ВС из-за различной технологии изготовления преформ: совместное использование VAD и OVD в работе [3] и MCVD – в данной работе. В результате меняется механизм вмораживания напряжений в сердцевину ВС:

для фторированных VAD-световодов при вытяжке все натяжение приходится на более тугоплавкую сердцевину, и как было показано в работе [98] остаточные напряжения в сердцевине пропорциональны натяжению при вытяжке, а для MCVD-световодов распределение остаточных напряжений является другим [99], из-за наличия внешнего слоя из материала кварцевой опорной трубы (рис. 3.1). Кстати, в работе [98] был предложен способ уменьшения остаточных напряжений в сердцевине фторированных VAD-световодов, который заключался в жакетировании фторированной преформы кварцевой трубой.



**Рис. 3. 19.** Зависимость РНП при поглощенной дозе 2.5 кГр (мощность дозы 7.6 Гр/с) на длине волны  $\lambda=1550$  нм от натяжения при вытяжке для ВС  $F3Mx$  и  $F4Mx$

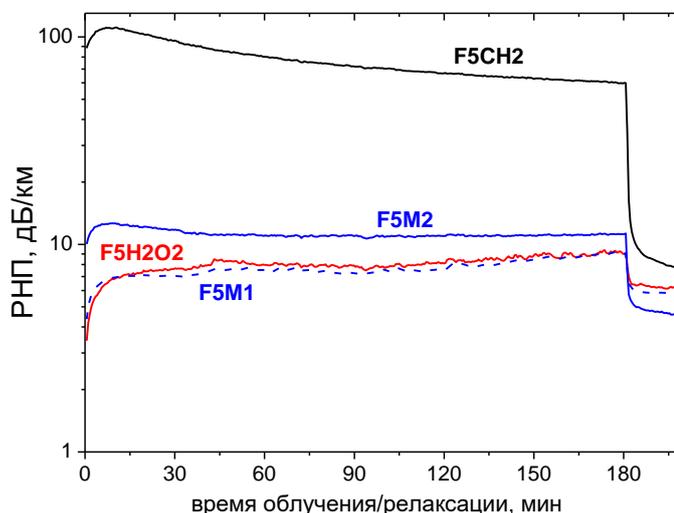
#### 3.2.4. Зависимость РНП от типа нагревателя печи при вытяжке

На рис. 3.20 представлены зависимости РНП от времени облучения и релаксации для ВС, вытянутых из преформы  $F5$  с помощью разных печей и с различными режимами. Для световодов  $F5M1$  и  $F5M2$ , вытянутых в одной и той же печи при разных температурах, как и для предыдущих ВС, наблюдается увеличение РНП с ростом температуры при вытяжке.

Для ВС  $F5CH2$ , вытянутого с помощью печи с графитовыми нагревателями и с меньшей зоной нагрева РНП практически на порядок больше, чем для остальных ВС, вытянутых из этой же преформы. Это, видимо, также связано с бóльшей температурой при вытяжке (табл. 3.3). Примечательным является тот факт, что для ВС  $F5H2O2$ , вытянутого с помощью кислородно-водородной горелки, РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм совпадает с РНП ВС  $F5M1$ , вытянутого при помощи печи с графитовыми нагревателями с близкими к оптимальным параметрам вытяжки (рис. 3.18), хотя температура газовой горелки была больше (табл. 3.3). Стоит также отметить, что в световодах  $F5M1$  и  $F4H2O2$  практически не наблюдается переходного поглощения (рис. 3.20). Если для ВС  $F5M1$  отсутствие переходного поглощения связано с оптимизацией условий вытяжки, заключающееся в основном в уменьшении температуры, то причина подавления переходного РНП в ВС  $F4H2O2$  заключается, по всей видимости, в диффузии водорода в сердцевину в процессе вытяжки ВС кислородно-водородной горелкой, который, как известно, способствует «залечиванию» РЦО. В результате данной диффузии на спектре начальных оптических потерь мы наблюдаем появление полосы поглощения Si-H-групп на длине волны  $\lambda=1530$  нм, рост полосы от OH-групп на 1380 нм и подавление поглощения немостикового кислорода, наведенного вытяжкой, на длине волны  $\lambda\sim 630$  нм (рис. 3.13). Таким образом, атомы водорода с одной стороны залечивают немостиковый кислород, наведенной вытяжкой, а с другой стороны препятствует образованию STH.

Таким образом, использование кислородно-водородной горелки при вытяжке ВС способствует снижению РНП благодаря диффузии атомарного кислорода в сердцевину стекла ВС (рис.3.20). Однако, в этом случае происходит увеличение начальных оптических потерь, обусловленных поглощением гидроксильных групп с максимумом на длине волны  $\lambda=1380$  нм и Si-H групп на  $\lambda=1530$  нм (рис.3.13). Различие в РНП для ВС, вытянутых в двух печах с

графитовыми нагревателями с различной высотой зоны нагрева сводится к различию температур при вытяжке, которая оказалась больше в печи с меньшей зоной нагрева (табл. 3.3).

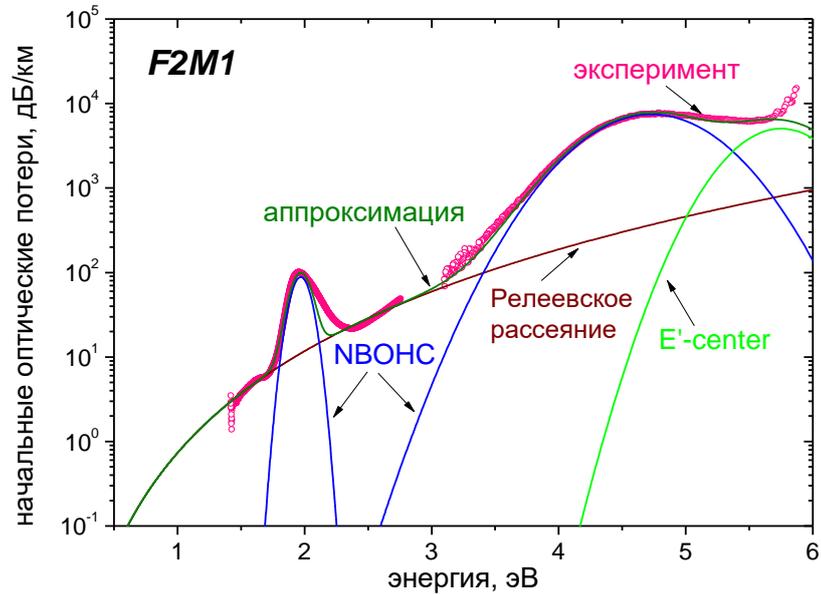


**Рис. 3.20.** Зависимость РНП от времени в процессе  $\gamma$ -облучения (0-180 мин.) и после облучения (180-210 мин.) на  $\lambda=1550$  нм ВС, вытянутых из преформы *F5* с помощью разных печей и с различными режимами. ВС *F5H2O2* вытянут с помощью кислородно-водородной горелки, *F5CH2*- с помощью графитовой печи, но с меньшей зоной нагрева, чем при вытягивании ВС *F5Mx*. Мощность дозы – 7.6 Гр/с, доза в точке 180 мин. – 82 кГр

### 3.2.5. Зависимость РНП от концентрации немостикового кислорода, индуцированной вытяжкой

Из спектров начальных оптических потерь прослеживается четкая зависимость концентрации немостикового кислорода от натяжения при вытяжке (рис. 3. 12 а, б). При этом, однако, никакой корреляции между РНП в ближнем ИК-диапазоне и концентрацией немостикового кислорода не наблюдается. Более того, для ВС *F5M1* и *F5H2O2*, вытянутых при помощи различных нагревателей мы получили одинаковую зависимость РНП от времени облучения (рис. 3. 20), хотя спектры начальных потерь в диапазоне длин волн 450-900 нм значительно отличались (рис. 3.12 а, б). Таким образом, индуцированный вытяжкой

немостиковый кислород не влияет на РНП в ближнем ИК диапазоне, которое обусловлено поглощением STH.



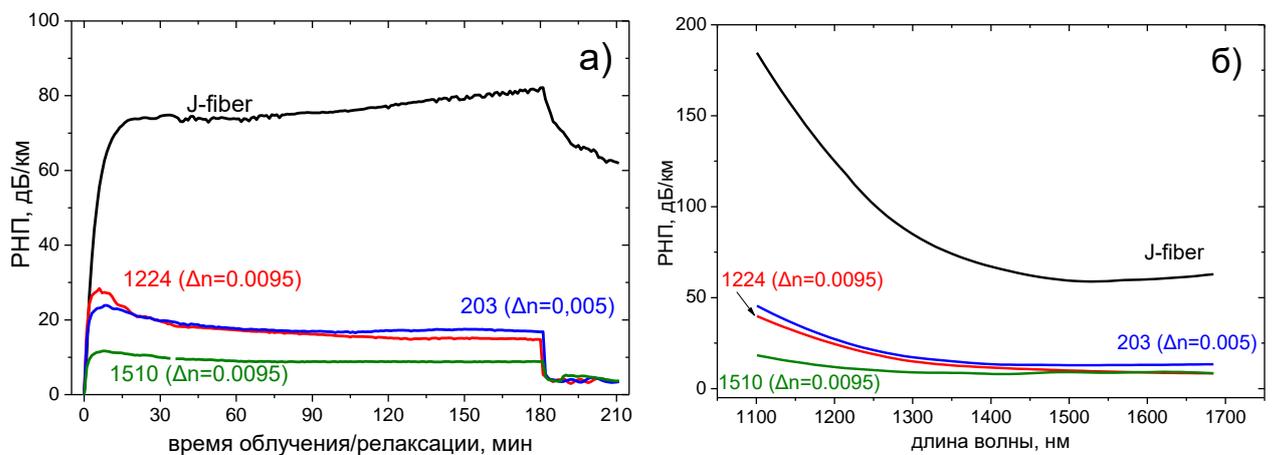
**Рис. 3.21** Начальный спектр оптических потерь ВС *F2M1* и его разложение на гауссовы компоненты. Параметры РЦО были взяты из [31].

Более интересной является зависимость РНП от коротковолнового хвоста  $\lambda > 450$  нм в спектрах начальных потерь (рис. 3.12). Прослеживается корреляция между интенсивностью коротковолнового хвоста и уровнем РНП в облученных ВС (рис. 3.12 а, б и рис. 3.15-3.16 а, б). Из грубого разложения спектра начальных оптических потерь для ВС *F2M1* (рис. 3. 21) видно, что потери в диапазоне длин волн 400-500 нм обусловлены в основном рэлеевским рассеянием, которое, как известно, прямо пропорционально фиктивной температуре  $T_f$  [100]. Действительно, как показали исследования проведенные в работах [47, 48] увеличение  $T_f$  приводит к значительному увеличению концентрации STH.

### 3.3 Сравнение РНП разработанных волоконных световодов с отечественными и зарубежными аналогами.

На рис. 3.22 представлено прямое экспериментальное сравнение зависимости РНП от времени и после облучения на длине волны  $\lambda = 1550$  нм и

спектров РНП для коммерческого радиационно-стойкого световода немецкой фирмы «J-fiber», соответствующего военному стандарту MIL-PRF49291/7C [5], и наших радиационно-стойких ВС. ВС 1224 и 203 были вытянуты при стандартных условиях из оптимизированных MCVD процессе преформ с  $\Delta n$  0.0095 и 0.005 соответственно, а световод 1510 с  $\Delta n=0.0095$ , кроме оптимизации технологических параметров при синтезе преформы, был вытянут еще и с оптимальными параметрами вытяжки.



**Рис. 3. 22.** (а) Эволюция РНП в процессе  $\gamma$ -облучения (0-180 мин.) и после облучения (180-210 мин.) на  $\lambda=1550$  нм для ВС, разработанных в НЦВО-ИХВВ РАН – 203, 1224, 1510, и радиационно-стойкого ВС фирмы J-fiber. Мощность дозы – 8.7 Гр/с, доза в точке 180 мин. – 94 кГр. (б) Спектры РНП при поглощенной дозе 94 кГр

Из эволюции РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм видно, что вплоть до поглощенной дозы 94 кГр все световоды, показывают значительно меньшее РНП, по сравнению со световодом J-fiber. При поглощенной дозе 94 кГр РНП в спектральном диапазоне 1100-1700 нм (рис. 3.22) ВС 1224 и 203, вытянутые при стандартных условиях вытяжки из оптимизированных преформ, в 5-8 раз меньше, чем для зарубежного аналога. Оптимизацией еще и процесса вытяжки удалось еще в большей степени снизить РНП (ВС 1510).

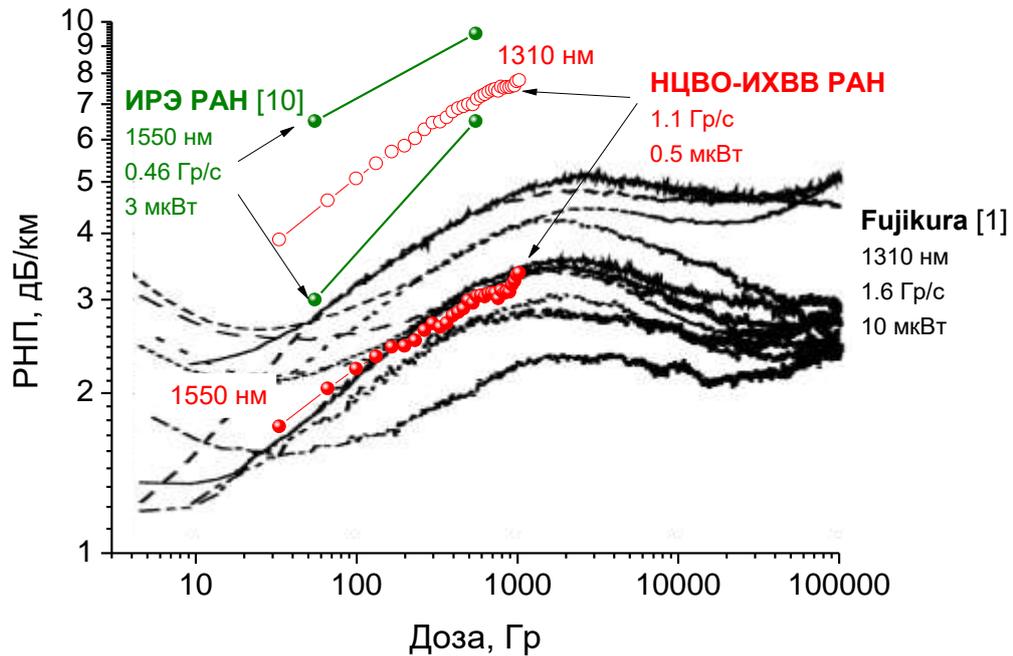
Таким образом, оптимизацией технологических параметров MCVD-процесса и условий вытяжки удалось получить световод, который в диапазоне длин волн 1100-1700 нм обладает на порядок меньшим РНП чем радиационно-стойкий световод немецкой фирмы J-fiber (рис. 3.22).

На рис. 3.23 представлено сравнение РНП оптимизированного ВС 1510, отечественных радиационно-стойких ВС, изготовленных в ИРЭ РАН, и ВС фирмы Fujikura, которые являются мировыми рекорсменами по радиационной стойкости.

Из сравнения РНП ВС 1510 на длине волны 1550 нм с отечественными аналогами видно, что РНП нашего ВС в среднем в 2 раза ниже, однако, стоит учитывать, что для ВС 1510 более чем в 2 раза была больше мощность дозы и практически на порядок меньше мощность вводимого света. Таким образом, можно предположить, что при равных условиях разница в РНП должна быть еще больше.

При сравнении РНП ВС 1510 и с литературными данными [1] для РНП ВС фирмы «Fujikura» стоит учитывать, что вводимая световая мощность в нашем случае была более чем на порядок меньше (0.5 мкВт против 10 мкВт), а мощность дозы на ~30 % меньше (1.1 Гр/с против 1.6 Гр/с), таким образом условия облучения можно считать близкими.

На длине  $\lambda=1310$  нм для ВС 1510 уровень РНП ~ в 1.5-2 раза больше среднего значения РНП ВС фирмы «Fujikura», а на длине волны  $\lambda=1550$  нм, которая является более перспективной для использования передачи информации и работы волоконных датчиков, РНП ВС 1510 попадает в разброс РНП коммерческой продукции, таким образом, не уступая по радиационной стойкости. Стоит обратить внимание, что для световодов фирмы «Fujikura» РНП на длине волны  $\lambda=1.55$  примерно такое же, как и на  $\lambda=1310$  нм вплоть до поглощенной дозы 100 кГр [1], при дальнейшем облучении РНП на 1550 нм становится больше, чем на длине волны 1310 нм.



**Рис. 3.23.** Сравнение зависимостей РНП от дозы для оптимизированного ВС НЦВО-ИХВВ РАН, радиационно-стойких световодов ИРЭ РАН [10] и ВС фирмы «Fujikura» [1]. ВС «НЦВО-ИХВВ РАН» (красные открытые круги –  $\lambda=1310$  нм, сплошные –  $\lambda=1550$  нм) облучался при мощности дозы 1.1 Гр/с при вводимой световой мощности не более 0.5 мкВт. ВС «ИРЭ РАН» (зеленые круги) облучались при мощности дозы 0.46 Гр/с при вводимой световой мощности не более 3 мкВт,  $\lambda=1550$  нм (две зависимости, указанные зеленым, принадлежат двум ВС, изготовленным с различными технологическими параметрами [10]). Номинально одинаковые ВС «RRSMFB» «Fujikura» (черные линии) облучались при мощности дозы 1.6 Гр/с при вводимой световой мощности не более 10 мкВт, множественные зависимости РНП от дозы соответствуют неконтролируемому разбросу РНП серийной коммерческой продукции [1]. В данном диапазоне доз световоды фирмы «Fujikura» демонстрируют одинаковое РНП на  $\lambda=1550$  и 1310 нм [1].

### 3.4. Выводы по главе

Таким образом, из проведенных исследований зависимости РНП от технологических параметров изготовления ВС было установлено, что РНП световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторированной оболочкой зависит от соотношения молярных расходов

кислорода и тетраоксида кремния в процессе синтеза сердцевины в технологии MCVD. Установлено, что для максимального подавления РНП в таких ВС необходимо, во-первых, использовать большой избыток кислорода над тетраоксидом кремния, это условие необходимо для подавления вхождения атомов хлора в сетку стекла. Во-вторых, необходимо, чтобы этот избыток был строго сбалансирован с количеством фтора в оболочке для выравнивания физико-химических свойств сердцевины и оболочки и предотвращения вмораживания напряжений в сердцевину световода.

РНП световодов с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла и фторированной оболочкой, изготовленных MCVD технологией, в значительной степени зависит от условий при вытяжке. Установлено, что наибольшее влияние на РНП оказывает температура в процессе вытяжки. Натяжение при вытяжке также влияет на РНП в ближнем ИК-диапазоне, но в меньшей степени по сравнению с температурой.

Проведена оптимизация технологических режимов MCVD процесса при синтезе заготовок волоконных световодов в ИХВВ РАН и оптимизация условий вытяжки. В результате этой оптимизации было более чем на порядок снижено РНП для световодов в ближнем ИК-диапазоне в спектральном интервале 1310-1550 нм. В прямом сравнительном эксперименте показано, что уровень РНП световодов НЦВО-ИХВВ РАН в ~5-7 раз ниже чем в радиационно-стойких световодах фирмы «J-fiber» (94 кГр; 8.7 Гр/с). На длине волны 1550 нм полученные ВС с нелегированной сердцевиной не уступают рекордсменам по радиационной стойкости ВС «RRSMFB» фирмы «Fujikura».

## **ГЛАВА 4. ЗАВИСИМОСТЬ РНП ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С НЕЛЕГИРОВАННОЙ И ЛЕГИРОВАННОЙ ГЕРМАНИЕМ СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ.**

В данной главе представлены исследования зависимости РНП от температуры в процессе  $\gamma$ -облучения для кварцевых ВС с нелегированной и легированной германием сердцевиной. Спектры и зависимости РНП от времени облучения были исследованы в широком температурном диапазоне. В результате были обнаружены новые полосы РНП в ВС с нелегированной и легированной германием сердцевиной, ответственные за РНП в ближнем ИК-диапазоне. Также сделаны оценки применимости ВС с нелегированной и легированной германием сердцевиной в космосе.

### **4.1. Исследование температурной зависимости РНП волоконных световодов с нелегированной сердцевиной из кварцевого стекла**

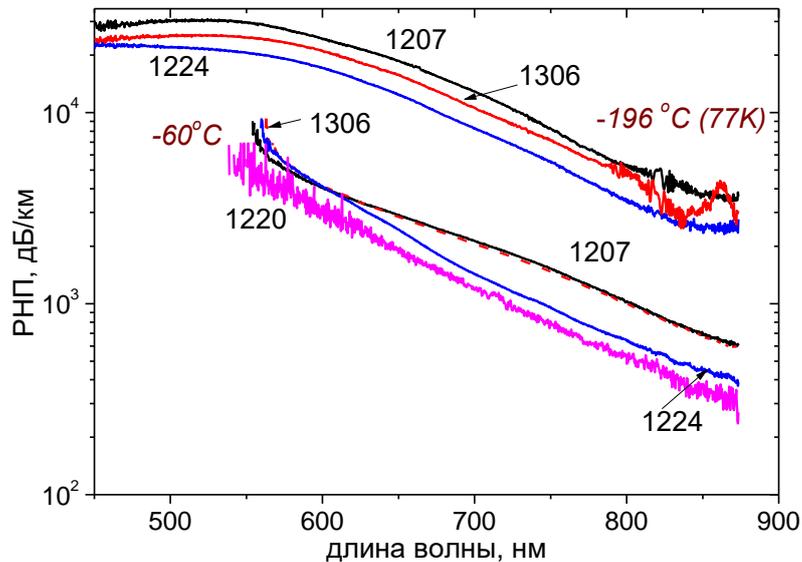
Для определения температурной зависимости РНП в процессе  $\gamma$ -облучения были выбраны ВС, РНП при комнатной температуре которых описано в Главе 3. ВС были подобраны таким образом, что среди них были как оптимизированные (ненапряженные и без хлора), которые обладали высокой радиационной стойкостью (203, 1224), так и неоптимизированные, содержащие хлор (1220) либо без хлора, но с большим содержанием напряжений в сетке стекла (1207, 1306). Таким образом, была взята выборка с полным набором соотношений дефектов в нелегированных световодах. Некоторые характеристики исследуемых световодов представлены в таблице 4.1

**Таблица 4.1.** Характеристики ВС.  $r$  – соотношение расходов  $O_2/SiCl_4$  в ПГС в процессе синтеза сердцевин, нормированное на  $r_0=29$ ,  $\Delta n$  – разница показателей преломления сердцевин и оболочки ВС

Название световода	$\Delta n$ ( $10^{-3}$ )	R	Концентрация Cl в сердцевине (вес. %)	Степень замороженных деформаций сетки стекла
1224	9.5	2	86	ненапряженный
203	5.0	1	-	ненапряженный
1220	9.5	0.4	230	слабонапряженный
1207	9.0	1	192	напряженный
1306	5.0	2.2	-	напряженный

#### 4.1.1. Собственные и деформационные СТН

На рис. 4.1 представлены спектры РНП в диапазоне длин волн 450-870 нм при  $T=-60$  и  $-196$  °С в процессе  $\gamma$ -облучения при поглощенной дозе 1 кГр.



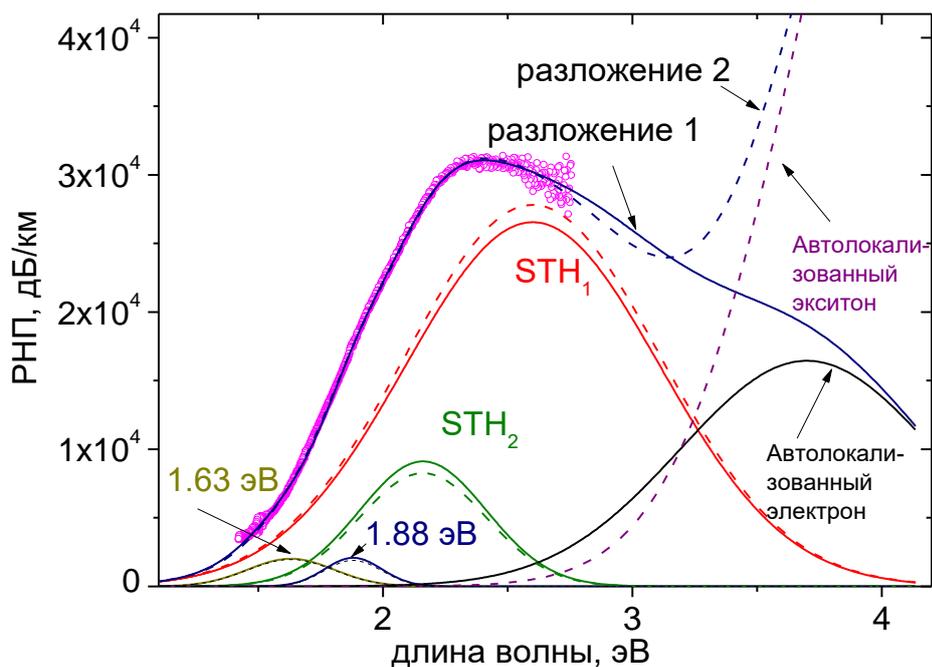
**Рис. 4.1.** Спектры РНП в диапазоне длин волн 450-900 нм при  $-60$  и  $-196$  °С в процессе  $\gamma$ -облучения при поглощенной дозе 1 кГр.

При  $T=-60$  °С в спектрах РНП наибольший вклад вносит поглощение коротковолнового хвоста, тянущегося из УФ. В напряженных ВС 1207 и 1306 на фоне УФ хвоста также наблюдается сложная полоса поглощения с центром  $\lambda \sim 670$  нм, состоящая из полос на 660 и 760 нм, принадлежащих СТН. Данные

полосы РНП практически не наблюдаются в ненапряженных ВС 1224 и 1220 (рис. 4.1). Стоит отметить, что поглощения от  $STH$  было максимально подавлено для этих ВС и при комнатной температуре (см. Главу 3).

При азотной температуре ( $T=-196$  °С) РНП гораздо выше, чем при  $T=-60$  °С, а его значение в разных ВС коррелирует со степенью замороженных напряжений: наименьшее РНП показывает оптимизированный ВС 1224, а наибольшее – напряженный ВС 1207.

Разложение на гауссовы компоненты спектра РНП ВС 1207 при азотной температуре дает две интенсивные полосы поглощения с максимумами на 2.6 и 2.16 эВ, а также две менее интенсивные компоненты на 1.88 и 1.63 эВ (т.е. 660 и 760 нм соответственно). Кроме этих полос стоит учитывать и хвост УФ полосы, который может принадлежать самозахваченным экситонам –  $STX$  [50, 51] или самозахваченным электронам –  $STE$  [52, 53], однако, её вклад в общее РНП достаточно мал в исследуемом диапазоне длин волн. Полосы поглощения на 2.6 и 2.16 эВ ранее наблюдались только в объемных образцах кварцевого стекла и были тогда же отнесены к  $STH_1$  и  $STH_2$  соответственно [40]. Отметим, что сложная полоса с максимумом на 500-550 нм и раньше наблюдалась в волоконных световодах в работах [42], но её интенсивность была меньше, чем у полос РНП 1.88 и 1.63 эВ. Кроме этого, нам удалось впервые разрешить её на те же компоненты (2.16 и 2.6 эВ), которые были определены для объемных образцов кварцевого стекла авторами в работе [40]. Примечательно, что отношение интенсивностей полос РНП с максимумами на 2.60 и 2.16 эВ, представленных на рис. 4.2, отличается от их отношения, найденного для объемных образцов, в работе [40]. Это отличие возможно связано с различием в фиктивных температурах  $T_f$  объемных образцов и световодов, и, как следствие, с разницей в степени замороженных напряжений. Другой причиной, наиболее вероятной, может быть тот факт, что в работе [40] проводилось импульсное электронное облучение образцов с высокой мощностью дозы, а в наших экспериментах мы использовали непрерывное  $\gamma$ -излучение.



**Рис. 4.2.** Спектр РНП при поглощенной дозе 1 кГр (мощность дозы 1.1 Гр/с) ВС 1207 при  $T = -196$  °С и два варианта его разложения на гауссовы компоненты (сплошные линии изображают – разложение 1, пунктирные линии – разложение 2). Первый набор включает в себя две собственные (помеченные как « $STH_1$ » и « $STH_2$ »), две деформированные (помеченные «1.63 эВ» и «1.88 эВ») полосы  $STH$  и полосу  $STE$ . Второй набор включает полосу  $STX$  вместо полосы  $STE$ . Максимумы и полные ширины полос на полувывсоте, а также работы, из которых были взяты параметры, были следующими: 1.63 эВ (0.4 эВ) [11, 41] – деформационные  $STH_2$ ; 1.88 эВ (0.3 эВ) [11, 41] - деформированные  $STH_1$ ; 2.16 эВ (0.6 эВ) [39,40] - собственные  $STH_2$ ; 2.6 эВ (1.2 эВ) [39,40] - собственные  $STH_1$ ; 4.2 эВ (1.2 эВ) [50,51] -  $STX$ ; 3.7 эВ (1.2 эВ) [52,53] -  $STE$ .

Остановимся подробнее на соотношении составных полос РНП с максимумами на длинах волн 520 и 670 нм. В работе [42] полоса РНП 670 нм была значительно более интенсивной, чем полоса с центром на 520 нм, что противоречит нашим данным (рис.4.2) и данным, приведённым в отечественных работах [80,81], где полоса 670 нм при температуре жидкого азота вообще не наблюдалось на фоне полосы 520 нм. Эта разница может быть связана с различиями в изучаемых ВС: в нашей работе и работах [80, 81] исследовали ВС в акрилатном покрытии, а в работе [42] ВС были в алюминиевом защитном покрытии, которое, как известно, вносит дополнительные напряжения в ВС,

особенно при пониженной температуре из-за большого различия коэффициентов термического расширения (КТР) кварцевого стекла и алюминия [101, 102]. Это означает, что полоса 670 нм более чувствительна к деформации, чем 520 нм. Более того, можно предположить, что деформация не только увеличивает время жизни и, следовательно, амплитуду полосы 670 нм, но и является необходимым условием ее возникновения. Если это так, то этот факт может объяснить отсутствие данной полосы РНП, в облученных объемных образцах кварцевого стекла [40], поскольку они должны быть несравненно менее напряженными, чем ВС.

Вышеприведенные экспериментальные данные и анализ существующих литературных данных позволяют сделать вывод о наличии СТН двух классов: *собственных* и *деформационных*, т.е. наведенных (индуцированных) напряжениями сетки стекла, причем спектральное положение их различно. Собственные СТН включают в себя полосы 2.60 и 2.16 эВ и 0.8 эВ (LTIRA), а деформационные СТН – 1.88 и 1.63 эВ (660 и 760 нм соответственно).

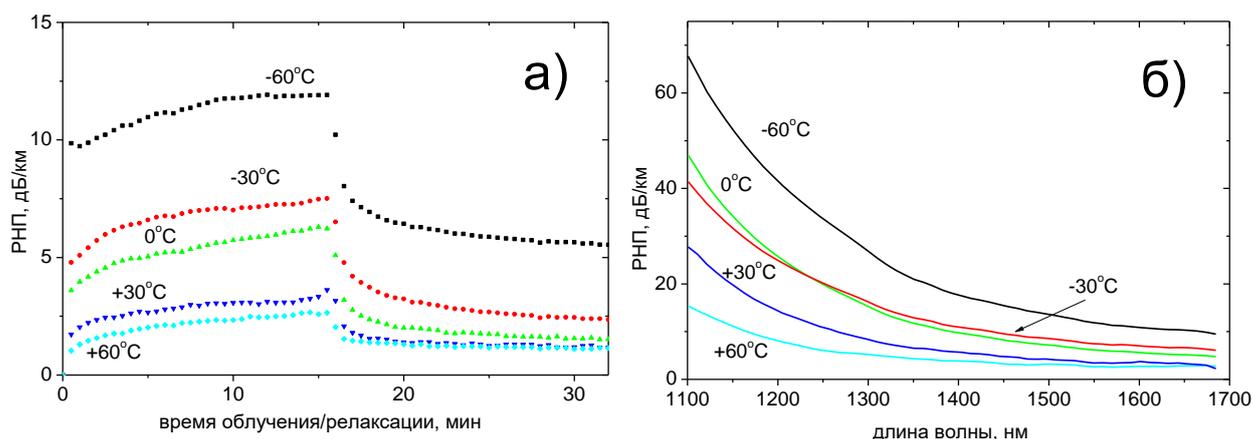
Собственные СТН более короткоживущие, чем деформационные и стабильны при более низких температурах. Деформационные СТН, в частности хвосты полос 660 и 760 нм, являются основным механизмом РНП, ограничивающим радиационную стойкость волоконных световодов в ближней ИК-области в процессе облучения даже при комнатной температуре [43, 45].

По всей видимости, собственные СТН появляются в ненапряженных или слабо напряженных связях Si-O. Однако, как следует из спектра РНП (рис. 4.1), характерные полосы СТН с максимумами полос на длинах волн 2.60 и 2.16 эВ также имеют определенную зависимость от деформации: при сравнении РНП различных ВС мы видим, что по мере увеличения степени напряженности ВС увеличивается их РНП (рис.4.1). Не исключено, что при увеличении напряжений до некоторого критического значения, собственные СТН превращаются в деформационные полосы РНП на 1.88 и 1.63 эВ, что приводит к увеличению РНП этих полос при повышении температуры (см. раздел 4.1.2).

Из работы [40] известно, что сразу после импульсного облучения полоса РНП 2.16 эВ является более интенсивной, чем 2.60 эВ, для объемных образцов кварцевого стекла, а в случае импульсного облучения нелегированных ВС полоса РНП 1.63 эВ является более интенсивной. При непрерывном  $\gamma$ -облучении соотношение амплитуд полос РНП 1.63 и 1.88 эВ является обратной, т.е. полоса 1.88 эВ более интенсивная, чем 1.63 эВ. Аналогичное поведение для полос поглощения 2.60 и 2.16 эВ получается при непрерывном облучении в нашем случае (т.е. противоположенное отношения их амплитуд по сравнению с импульсным облучением) (рис. 4.2). Таким образом, можно предположить, что полосы 2.16 и 1.63 эВ относятся к одному и тому же типу  $STH$ , идентифицированной в работе [40] как  $STH_2$ . Остальные две полосы РНП 2.60 и 1.88 эВ в этом случае обусловлены  $STH_1$ .

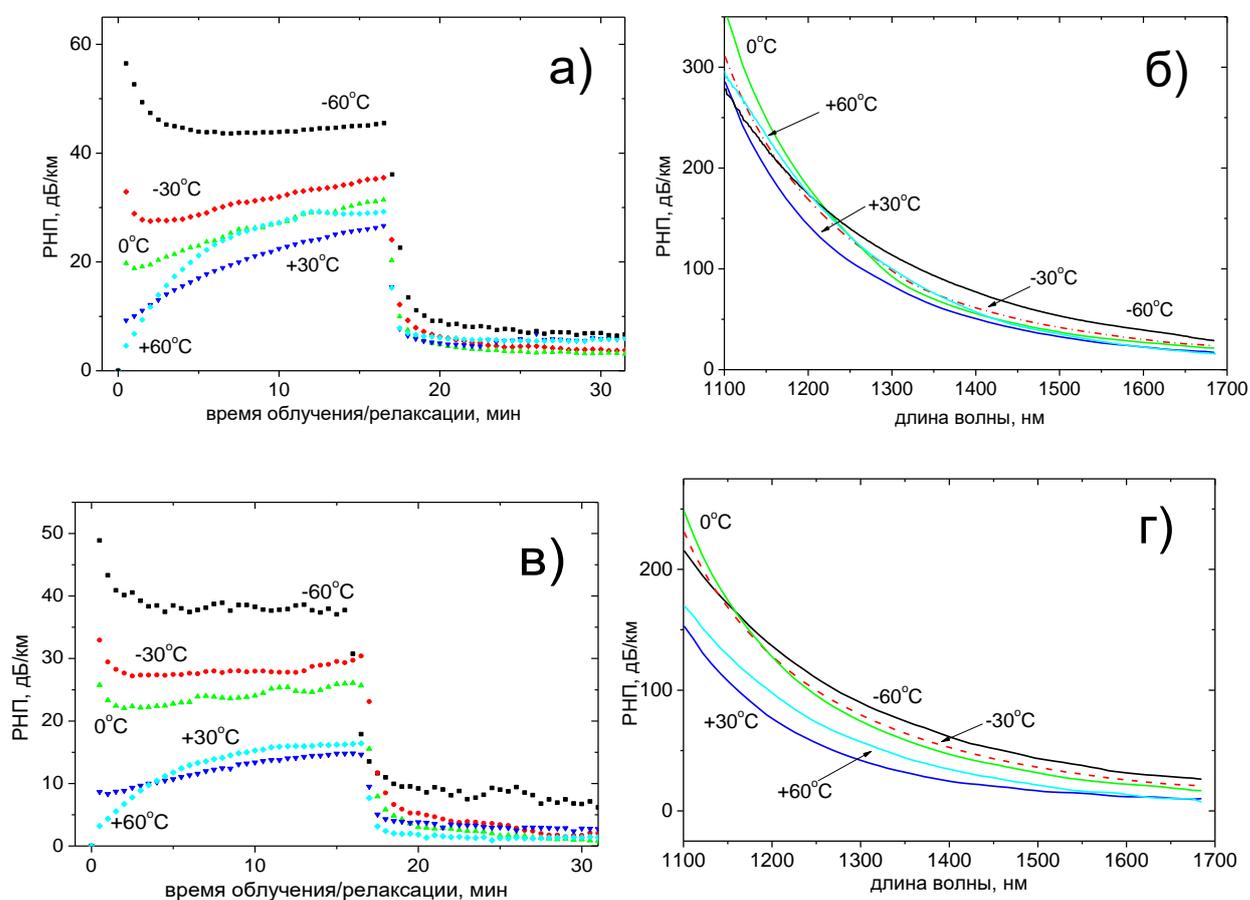
#### 4.1.2. Аномальное поведение РНП при $T \sim 0$ °С

На рис. 4.3 показаны временные зависимости РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм (а) и спектры РНП в ближнем ИК-диапазоне при максимальной дозе 1 кГр (б), измеренные в температурном интервале  $-60$ - $+60$  °С для ВС 1224.



**Рис 4.3.** ВС 1224. (а) Зависимость РНП от времени в процессе (0-15.5 мин) и после  $\gamma$ -облучения (15.5-32 мин) на длине волны  $\lambda=1550$  нм до поглощенной дозы 1 кГр при мощности дозы 1.1 Гр/с в температурном диапазоне  $\pm 60$  °С; (б) Спектры РНП при поглощенной дозе  $\sim 1$  кГр, соответствующей времени облучения 15.5 мин при мощности дозы 1.1 Гр/с, в температурном диапазоне  $\pm 60$  °С.

Из зависимостей (рис. 4.3 а) видно, что РНП монотонно растет при уменьшении температуры облучения. Однако, стоит отметить, что это справедливо не для всего спектрального диапазона. В коротковолновой области  $\lambda \leq 1200$  нм РНП при  $T=0$  °С больше, чем при  $T=-30$  °С и, по-видимому, увеличивается с дальнейшим уменьшением длины волны (рис. 4.3 б). Этот эффект особенно выражен для напряженных ВС 1207 и 1306 (рис. 4.4), для которых РНП при  $T=0$  °С в коротковолновом диапазоне ( $\lambda \leq 1200$  нм) даже больше, чем при  $T=-60$  °С.



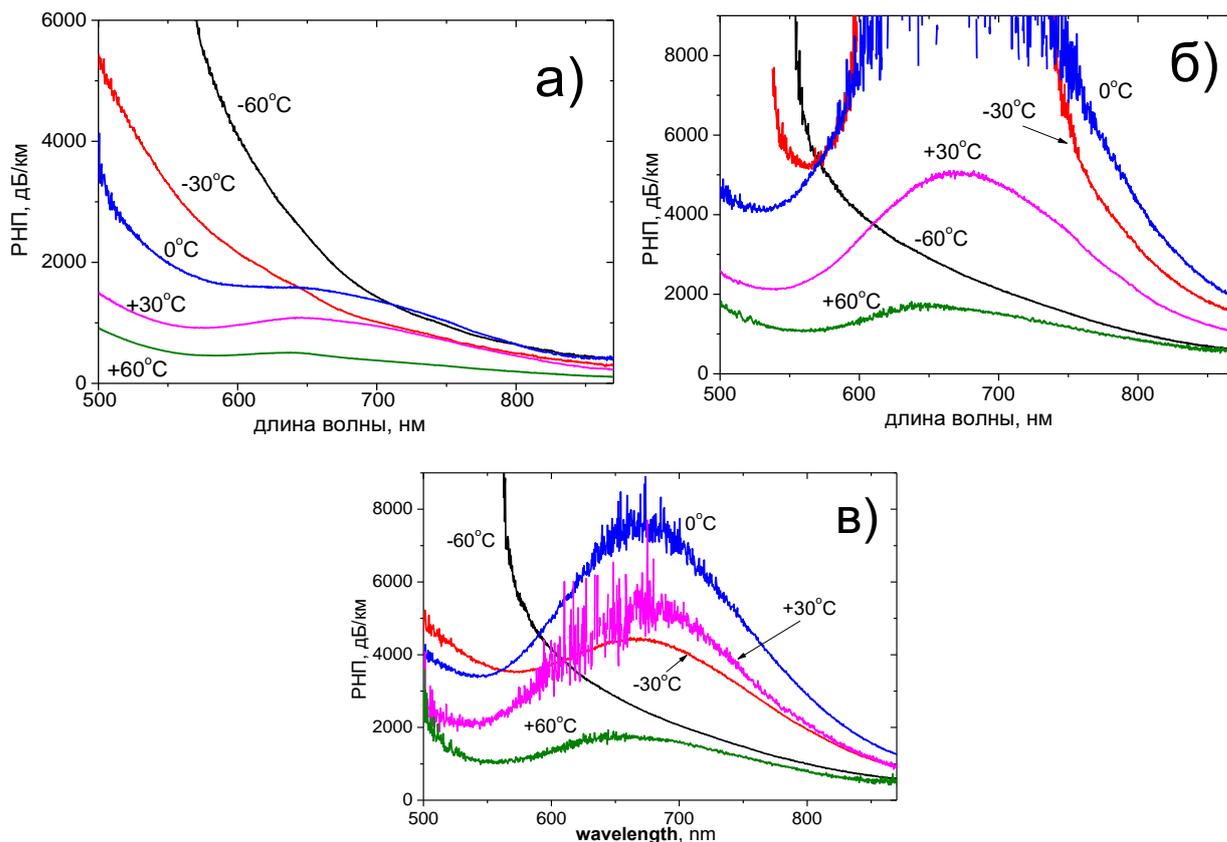
**Рис. 4.4.** Зависимость РНП от времени в процессе (0-15.5 мин.) и после  $\gamma$ -облучения (15.5-32 мин.) на длине волны  $\lambda=1550$  нм до поглощенной дозы 1 кГр при мощности дозы 1.1 Гр/с в температурном диапазоне  $\pm 60$  °С для ВС (а) – 1207, (в) – 1306.

Спектры РНП при поглощенной дозе  $\sim 1$  кГр, соответствующей времени облучения 15.5 мин. при мощности дозы 1,1 Гр/с, в температурном диапазоне  $\pm 60$  °С для ВС (б) – 1207, (г) – 1306.

С целью определения природы данного аномального увеличения РНП при температуре  $\sim 0$  °С были проведены исследования зависимости спектров РНП от температуры облучения в более коротковолновом диапазоне.

На рис. 4.5 а, б, в представлены спектры РНП диапазоне  $\lambda=500-870$  нм для ВС 1224, 1207 и 1306, в процессе облучения при поглощенной дозе 1 кГр в температурном интервале  $\pm 60$  °С.

При  $T=-60$  °С спектры в основном состоят из УФ-хвоста РНП, который обусловлен поглощением собственных СТН (рис. 4.5 а, б, в). Однако, стоит отметить, что в напряженных ВС 1207 и 1306 кроме УФ-хвоста присутствует еще полоса с максимумом на длине волны  $\lambda \sim 670$  нм (рис. 4.1). С увеличением температуры от  $-60$  до  $0$  °С происходит значительное уменьшение УФ-хвоста РНП и одновременно с этим начинается рост полосы РНП с максимумом на длине волны  $\sim 670$  нм. Как было отмечено выше, эта полоса РНП является сложной и состоит из двух полос с максимумами 660 и 760 нм (1.88 и 1.63 эВ), относящиеся к деформационным СТН. Амплитуда составной полосы 670 нм достигает максимума при  $T=0$  °С (рис. 4.5 а, б, в). Дальнейшее повышение температуры  $T>0$  °С приводит к уменьшению как УФ-хвоста, так и полос 660 и 760 нм. Аномальное увеличение деформационных СТН при  $T \sim 0$  °С наиболее выражено в напряженных ВС 1207 и 1306 (рис. 4.5 б, г), что полностью коррелирует с наблюдениями в ближней ИК-диапазоне (рис. 4.4 б, г), что говорит о том, что РНП в этой спектральной области обусловлено хвостами полос 660 и 760 нм.



**Рис.4.5.** Спектры при поглощенной дозе 1 кГр в температурном интервале  $\pm 60$  °С для ВС (a) – 1224, (б) – 1207, (c) – 1306. Мощность дозы 1.1 Гр/с

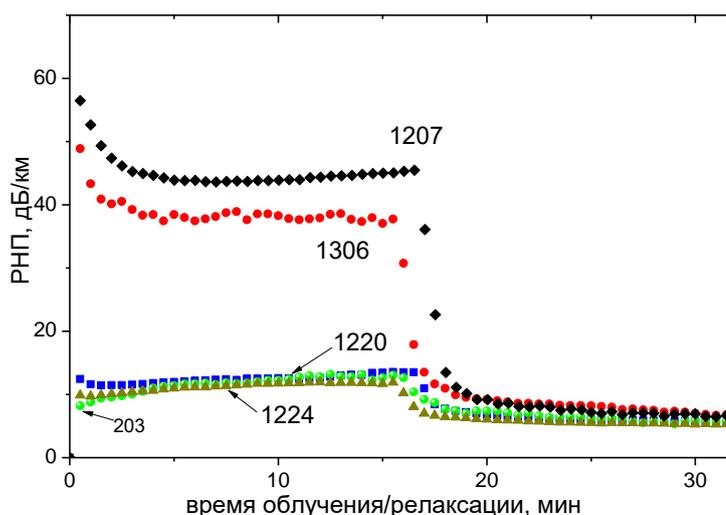
Причина данного явления может заключаться в том, что, как известно [103] при низких температурах нелегированное кварцевое стекло имеет область с отрицательным КТР, т.е. происходит его расширение с уменьшением температуры. Между положительной и отрицательной областями КТР существует минимум объемного расширения, т.е. точка максимального сжатия кварцевого стекла  $T_0$  точное положение которой зависит от концентрации гидроксильных групп и фиктивной температуры  $T_f$  [103]. Температура  $T_0$  увеличивается при уменьшении концентрации ОН-групп и при увеличении  $T_f$ . Так, например, в стеклах с концентрацией ОН 150-300 ppm и с  $T_f=1800$  °С минимум линейного расширения находится в районе  $T_0 \sim -50$  °С. В ВС концентрация ОН групп не превышает 0.1 ppm и фиктивная температура может достигать до 2000 °С. Таким образом в ВС, можно ожидать  $T_0$  в районе 0° С, т.е. данная температура будет соответствует максимальному сжатию в

нелегированной сердцевины ВС. Если это так, то увеличение РНП от полос деформационных СТН с максимумом в районе  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , можно объяснить именно сжатием кварцевого стекла. Снижение температуры ниже  $T_0$ , а также его повышение выше  $T_0$  приводят к уменьшению напряжений и соответственно уменьшению РНП (рис. 4.5).

Следует отметить, что увеличение РНП на длине волны  $670\text{ нм}$  с увеличением температуры от  $-196$  до  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  после фотообесцвечивания He-Ne-лазером в облученных ВС наблюдали в работе [80]. Авторы дали объяснение переходом центров окраски под действием лазерного излучения в «промежуточные непоглощающие состояния» [80, 104]. Увеличение температуры от азотной до комнатной, по мнению авторов, приводило к разрушению этих «промежуточных состояний» и термостимулированному восстановлению РЦО. Однако, данная теория не может объяснить наши наблюдения, сделанные в процессе облучения. В работе [42] на спектрах РПН, снятых при различной температуре так же наблюдается рост РНП с ростом температуры до  $285\text{ К}$ , однако, это явление связали с погрешностью измерений.

#### *4.1.3. Малодозное переходное поглощение при низких температурах.*

Из зависимостей РНП от времени облучения при температуре  $T=-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 4. 6) в световодах  $1207$ ,  $1306$  и  $1220$  наблюдается резкий рост РНП в самом начале облучения с максимумом в момент времени примерно  $t\sim 0.5$  мин, соответствующему поглощенной дозе  $\sim 30$  Гр. Дальнейшее облучение приводит к уменьшению его амплитуды (рис. 4.6). Данное РНП наиболее выражено в напряженных ВС  $1207$  и  $1306$  (4.6). Заметим, что амплитуда и время жизни переходного РНП возрастают с уменьшением температуры (рис. 4.4 а, с).

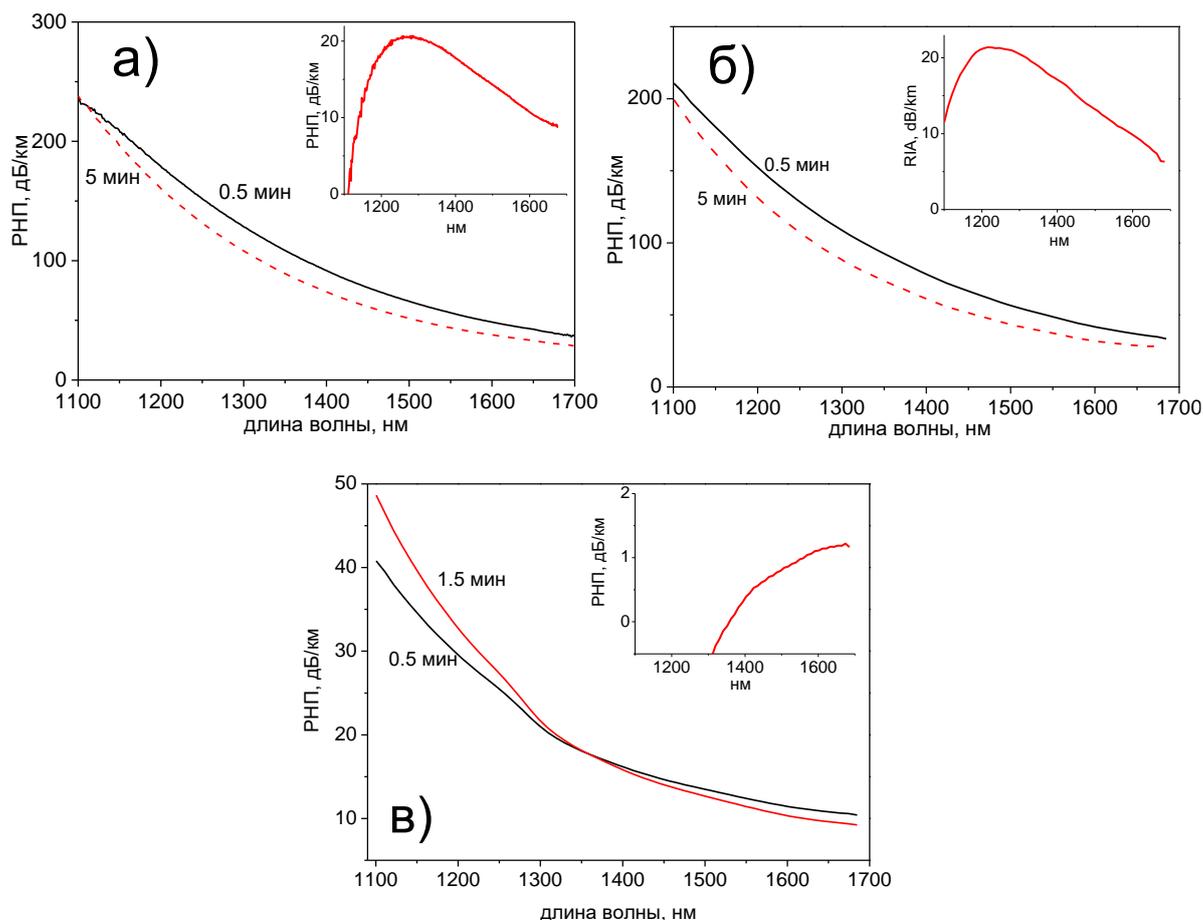


**Рис. 4.6.** Зависимость РНП от времени в процессе (0-15.5 мин.) и после  $\gamma$ -облучения (15.5-32 мин.) на длине волны  $\lambda=1550$  нм до поглощенной дозы 1 кГр при мощности дозы 1.1 Гр/с при температуре  $T=-60$  °С.

На рис. 4.7 а, б представлены спектры РНП для световодов *1207* и *1306*, соответственно, измеренные при  $T=-60$  °С в моменты времени 0.5 и 5 мин. от начала облучения (в моменты времени максимума переходного РНП и его полного распада). На вставках показана разница двух спектров. В обоих случаях разностный спектр представляет собой ранее неизвестную полосу РНП с центром в  $\sim 1200$ -1250 нм.

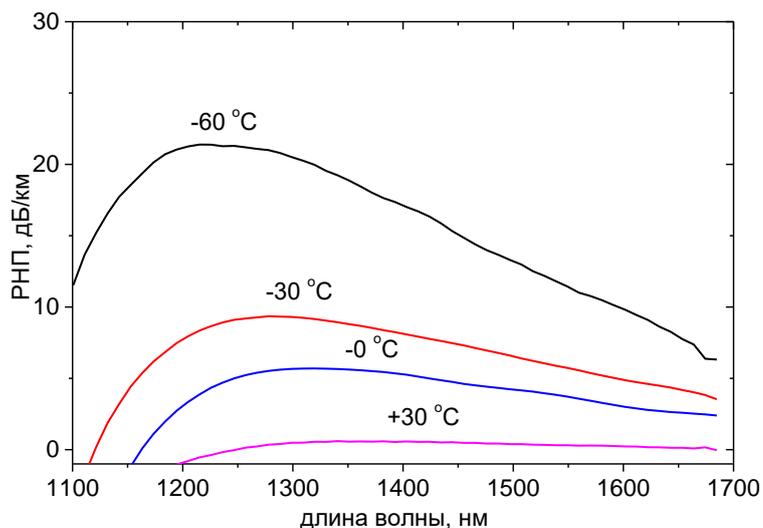
Отметим, в работе [9] через 0.2 с после импульсного облучения возникает подобная полоса РНП даже при комнатной температуре. Однако, проявление данной полосы было оставлено авторами без комментариев.

Малодозное переходное РНП в ненапряженных ВС *1510* и *1220* с наблюдается только при  $T=-60$  °С (рис.4.6). Разностные спектр РНП для ВС *1220* показан на вставке рис. 4.7 с. Переходное РНП при  $-60$  °С в ВС *1510* было менее интенсивным, чем в световоде *1220* (рис. 4.6). Разностный спектр для ВС *1510* (не показан) также дает аналогичную длинноволновую полосу, как и в ВС *1220*. Максимум данной полосы лежит в этом случае в длинноволновой области ( $\lambda \geq 1700$  нм) и напоминает LTIRA [27].

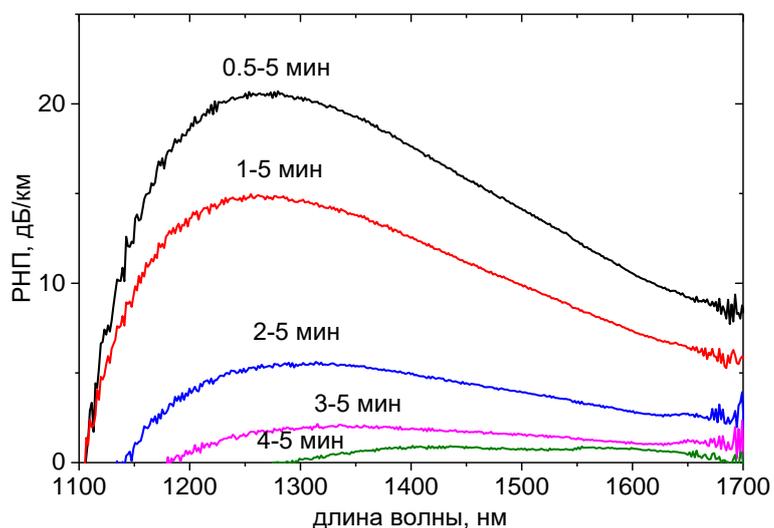


**Рис. 4.7.** Спектры РНП, измеренные в процессе  $\gamma$ -облучения при мощности дозы 1.1 Гр/с и  $T = -60$  °С, в момент времени  $t_0 = 0.5$  мин после начала  $\gamma$ -облучения (точка максимума переходного РНП) и в момент времени полного распада переходного РНП  $t_f$ : (а) – ВС 1207,  $t_f = 5$  мин., (б) – ВС 1306,  $t_f = 5$  мин., (в) – ВС 1220,  $t_f = 1.5$  мин. Вставки показывают разность спектров, измеренных во время  $t_0$  и  $t_f$ .

На рис.4.8 показаны разностные спектры РНП ВС 1306, измеренные при различных температурах, полученные по аналогии со спектрами, представленными на рис. 4.7. Можно заметить, что с ростом температуры положение максимума данной полосы сдвигается в длинноволновую область спектра. На рис.4.9 показаны разностные спектры РНП для ВС 1207, полученные в процессе постепенного распада переходного РНП с увеличением поглощенной дозы. По мере того, как переходное РНП распадается, центр полосы смещается также в длинноволновую область, подобно его поведению с увеличением температуры (рис.4.8).



**Рис. 4.8.** Разностные спектры переходного РНП ВС 1306 при четырех температурах, полученные путем вычитания спектров РНП, измеренных во время облучения  $t_f$  (1,1 Гр / с) в момент времени распада переходного РНП, от спектров РНП в момента времени  $t_0=0.5$  мин.  $t_f = 5, 2, 1,5$  и 1 мин при  $T=-60, -30, 0$  и  $+30$  °C соответственно.



**Рис. 4.9.** Разностные спектры переходного РНП ВС 1207 при  $T=-60$  °C, полученные путем вычитания спектра РНП, измеренного в момент времени  $t_f=5$  мин., соответствующий распаду переходного РНП, от спектров РНП, измеренных в моменты времени  $t_i$  (0.5, 1, 2, 3 и 4 мин.) в процессе облучения

Таким образом, можно заключить, что ненапряженные (или слабо напряженные) ВС характеризуются малодозным переходным РНП с меньшей интенсивностью, чем напряженные световоды, и только при пониженной температуре, максимум полосы поглощения её находится в области  $\lambda > 1700$  нм. Напряженные ВС характеризуются переходной полосой РНП при низких температурах с максимумом на длине волны  $\sim 1200$ - $1250$  нм ( $E \sim 1$  эВ), который смещается в длинноволновую область в процессе набора дозы  $\gamma$ -облучения и с повышением температуры от  $-60$  до  $+30$  °С.

Отметим, что коммерческие радиационно-стойкие световоды со фторированной сердцевиной [1] также имеют малодозное переходное РНП даже при комнатной температуре (см. Рис. 10 работы [1]). Данная короткоживущая полоса РНП может быть основным механизмом, ограничивающим радиационную стойкость нелегированных ВС при импульсном облучении в ближнем ИК-диапазоне.

## **4.2. Исследование температурной зависимости РНП волоконных световодов с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного германием**

### *4.2.1. Зависимость РНП германосиликатных ВС от температуры и концентрации $GeO_2$ . $GeY$ -центр.*

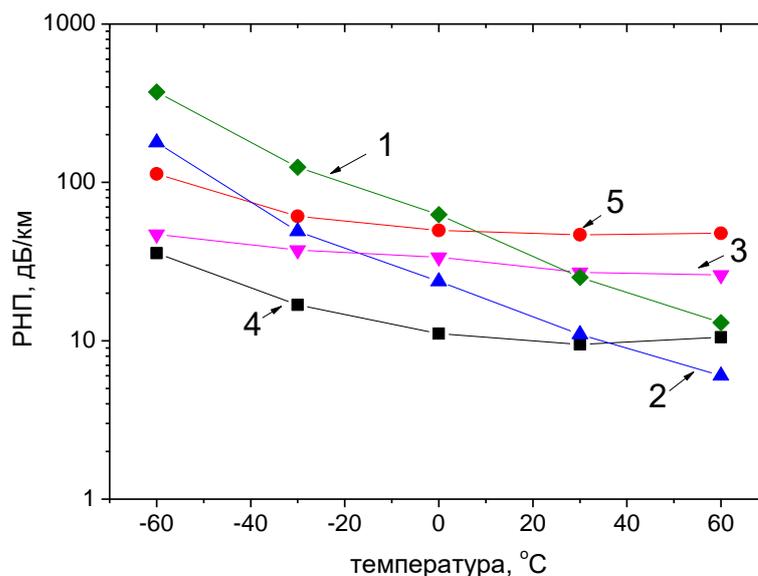
Для исследования температурной зависимости РНП германосиликатных световодов было выбрано пять ВС с различной концентрацией  $GeO_2$  в сердцевине (табл. 4.2). Все ВС имели нелегированную светоотражающую оболочку из кварцевого стекла, за исключением ВС 4, в сердцевину и оболочку которого было равномерно по сечению добавлено небольшое количество фтора (0.3 ат.%). Концентрация  $GeO_2$  в сердцевине последовательно увеличивалась с

от световода к световоду с 3.5 мол. % (BC 1 и 2) до 50 мол. % (BC 5). Характеристики исследованных световодов приведены в таблице 4. 2

Таблица 4.2. Характеристики BC

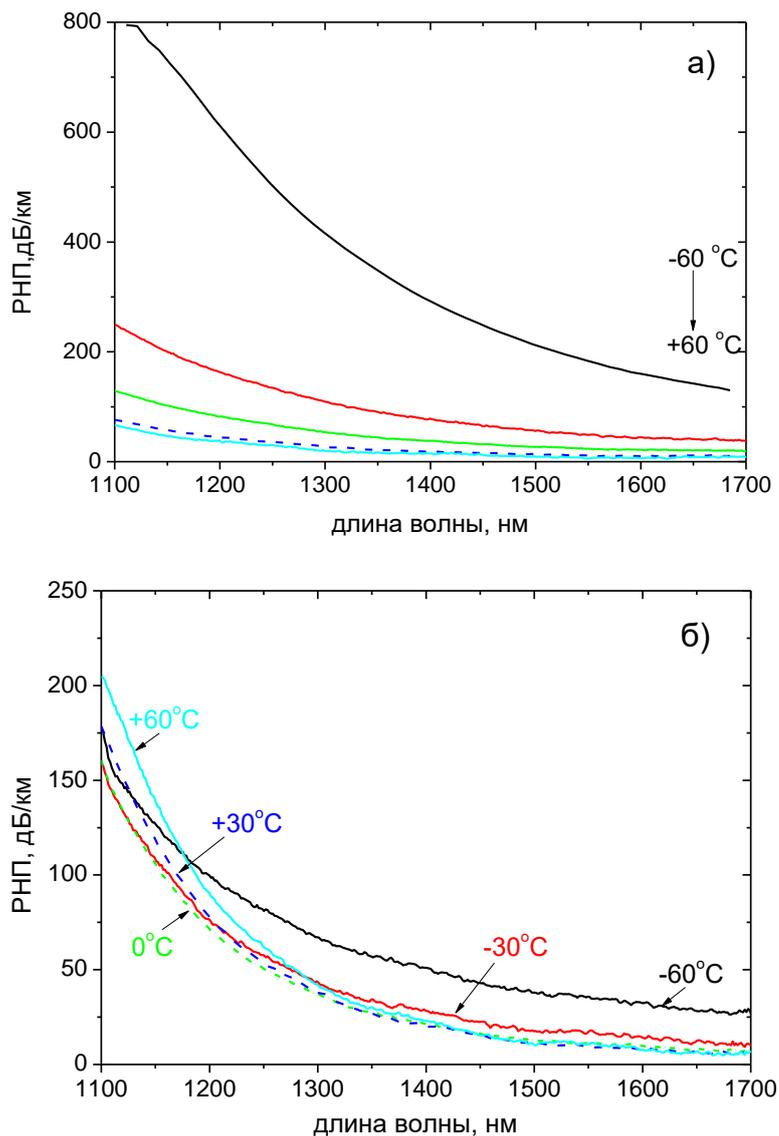
№.	$\Delta n$ , $10^{-3}$	Диаметр сердцевины, мкм	Диаметр оболочки, мкм	Длина волны отсечки, нм	Содержание (%)	Метод изготовления преформы	Особенности
1	5	8.2	125	1260	3.5	OVD	Стандартный телекоммуникационный световод типа SMF-28
2	5	8.2	125	1260	3.5	MCVD (?)	Радиационно-стойкий с
3	10	6.5	80	1450	6.9	MCVD	Сохраняющий поляризацию световод типа ПАНДА
4	26	3.1	125	1120	19	MCVD	В сердцевину и оболочку световода добавлено 0,3 ат.% фтора
	70	2	125	1170		MCVD	-
	70	2	125	1 1 7		MCVD	В сердцевину световода добавлено 0.018 wt. % Bi

На рис. 4.10 представлены зависимости РНП от температуры облучения на длине волны  $\lambda=1550$  нм для всех исследуемых образцов. Видно, что с увеличением концентрации  $\text{GeO}_2$  в сердцевине происходит изменение характера зависимости РНП. Если для слаболегированных германием BC 1 и 2 при уменьшении температуры от +60 до -60 °C происходит рост РНП более чем на порядок, то для BC с концентрацией  $\text{GeO}_2$  в сердцевине более 7 мол. % (BC 3-5) температурная зависимость РНП значительно слабее. Отметим, что достаточно низкий уровень РНП для BC 4 видимо связан с наличием малой добавки фтора, который, как известно [59] уменьшает концентрацию РЦО, связанных с германием.



**Рис.4.10.** Зависимость РНП от температуры в процессе облучения от  $-60$  до  $+60$  °C на длине волны  $\lambda=1550$  нм в процессе  $\gamma$ -облучения при поглощенной дозе 1 кГр

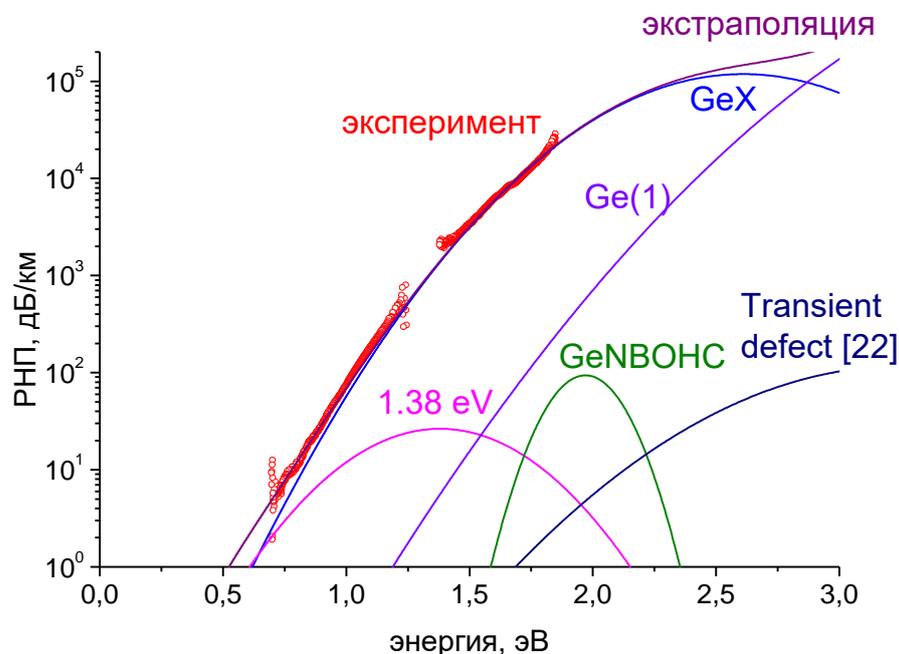
Рассмотрим более подробно спектры РНП в температурном диапазоне  $\pm 60$  °C для ВС 2 и 4 (рис.4.11) с концентрацией  $\text{GeO}_2$  в сердцевине 3,5 и 19 мол % соответственно поведение которых наиболее наглядно показывает качественную разницу зависимости РНП от температуры для слаболегированных и сильнолегированных оксидом германия ВС. Видно, что для обоих ВС РНП в исследуемом диапазоне определяется в основном коротковолновым хвостом, с центром  $\lambda < 1100$  нм. Для ВС 2 (рис. 4.11 а) наблюдается монотонный рост РНП во всем диапазоне 1100-1700 нм с уменьшением температуры. Однако, для сильнолегированного ВС 4 (19 мол. %  $\text{GeO}_2$ ) наблюдается качественно иная температурная зависимость РНП, особенно в коротковолновом диапазоне  $\lambda < 1300$  нм (рис. 4.11 б). С ростом температуры облучения от  $-60$  до  $0$  °C происходит уменьшение РНП, дальнейшее увеличение температуры от  $0$  до  $+60$  °C приводит к росту коротковолнового хвоста РНП (рис. 4.11 б).



**Рис.4. 11.** Спектры РНП для ВС а) 2 и б) 4 в температурном диапазоне  $\pm 60$  °С, измеренные в процессе облучения, при поглощенной дозе 1 кГр.

Гауссово разложение в более широком спектральном диапазоне при  $T=+30$  °С спектра РНП сильнолегированного ВС 4 показывает, что основной вклад в РНП вносит GeX-центр, имеющий максимум полосы поглощения на длине волны 2.61 эВ (рис.5). Из работы [6] известно, что в результате термического распада Ge(1)-центра после облучения происходит рост концентрации Ge(X)-центра. Таким образом, можно предположить, что увеличение РНП с ростом температуры для сильнолегированных ВС также обусловлено этим процессом, т.е. при увеличении температуры облучения происходит увеличение скорости

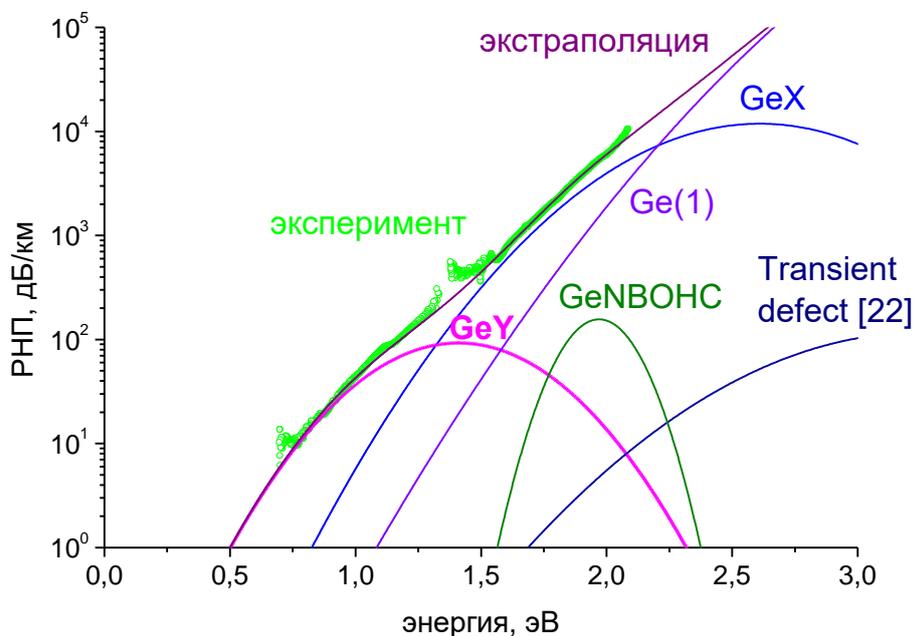
термического распада Ge(1)-центра и его переход в GeX-центр, в результате чего мы наблюдаем рост РНП в диапазоне  $\lambda < 1100$  нм (рис. 4.11 б).



**Рис.4. 12.** Гауссова экстраполяция спектра РНП ВС 4, измеренного в процессе облучения при  $T=+30$  °С и поглощенной дозе 1 кГр. Параметры известных полос поглощения РЦО взяты из [6, 22].

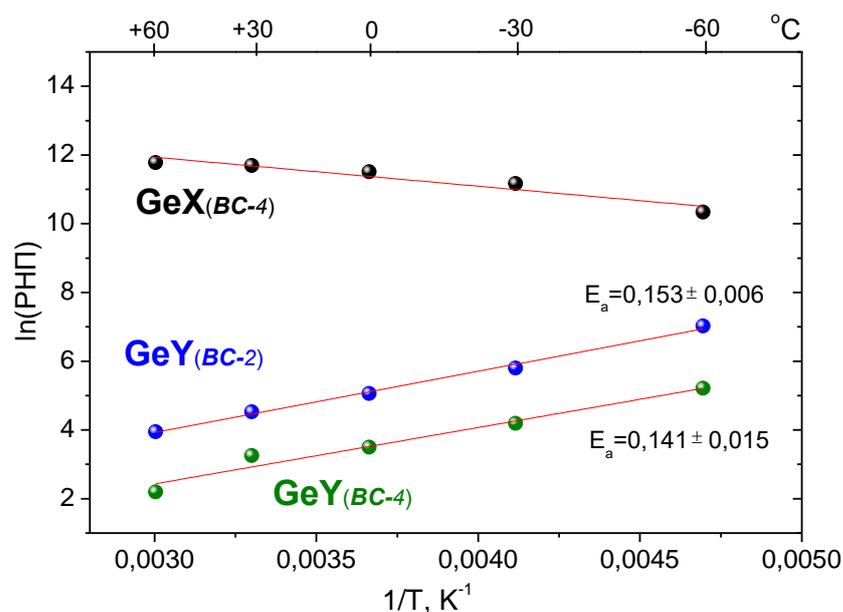
Интересным является тот факт, что для более точного разложения (рис. 4.12) нам пришлось ввести еще одну полосу РНП с центром на длине волны  $\sim 900$  нм (соответствует энергии  $E=1.38$  эВ) и полной шириной на половине высоты  $\sim 495$  нм ( $\Delta E=0.71$  эВ). Эта полоса принадлежит ранее не известному РЦО, на возможность существования которого указывали авторы в работе [9]. По аналогии уже с известным GeX-центром мы назвали этот РЦО «GeY-центр». Если, для сильнолегированных ВС полоса GeY-центра имеет достаточно малый вклад в общее РНП (рис. 4.12), то для световодов с малым содержанием  $GeO_2$ , к которым принадлежат в том числе стандартные телекоммуникационные ВС, она является главным РЦО, ограничивающих радиационную стойкость в ближнем ИК-диапазоне (рис. 4.13). Так, например, на длине волны  $\lambda=1550$  нм при

поглощенной дозе 1 кГр вклад данной полосы в общее РНП ВС 2 со стандартной концентрацией  $\text{GeO}_2$  (3.5 мол.%), составляет более 90 % (рис. 4.13).



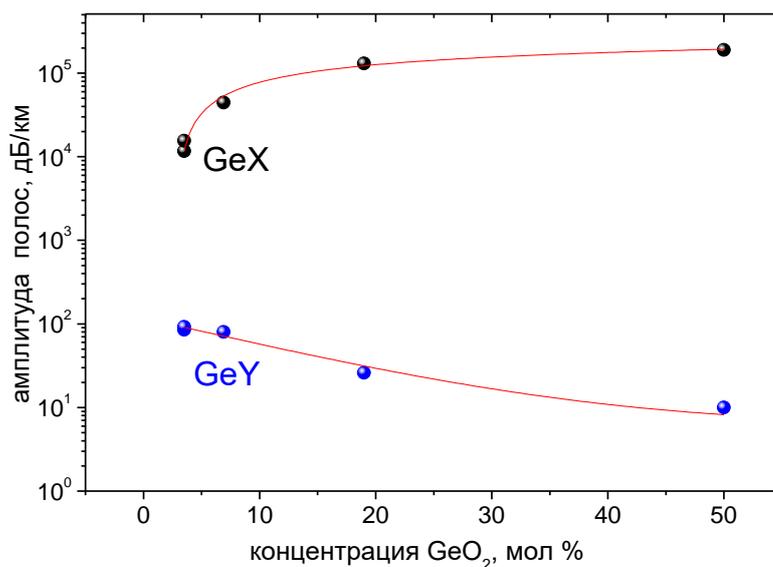
**Рис.4. 13** Гауссова экстраполяция спектра РНП ВС 2, измеренного в процессе облучения при  $T=+30$  °С и поглощенной дозе 1 кГр. Параметры известных полос поглощения РЦО взяты из [6, 22]

Рассмотрим подробнее свойства GeY-центра. Из зависимостей натурального логарифма амплитуд полос GeY- и GeX-центров от обратной температуры для сильнолегированного ВС 4 (рис. 4.14). Видно, что данные РЦО имеют противоположенные зависимости. В то время как интенсивность полосы поглощения GeX-центра увеличивается по мере роста температуры, GeY-центр имеет «нормальную» для большинства РЦО температурную зависимость, т.е. его концентрация уменьшается с ростом температуры облучения.



**Рис. 4. 14.** Зависимость натурального логарифма амплитуд полос GeY и GeX-центров для BC 4 и GeY-центра для BC 2 от обратной температуры облучения. Уравнения аппроксимирующих прямых: GeY (BC 2)  $y = 1777.44x - 1.40$  ( $R_{xy} = 0.998$ ); GeY (BC 4)  $y = 1641.72x - 2.50$  ( $R_{xy} = 0.982$ )

Из рис. 4.14 также видно, что интенсивность поглощения полосы GeY-центра подчиняется аррениусовской зависимости с энергией активации  $E_a \sim 0.15$  эВ. Стоит заметить, что для слаболегированного и сильнолегированного световодов (BC 2 и 4 соответственно) мы имеем различную концентрацию GeY-центра, но одну и ту же энергию активации (рис.4.14), что косвенно подтверждает существование этого нового РЦО.



**Рис.4. 15.** Зависимость интенсивности полос РНП GeX- и GeY-центров от концентрации GeO<sub>2</sub> в сердцевине световода при поглощенной дозе 1 кГр и температуре T=+30 °С.

Не менее интересной является зависимость GeX- и GeY-центров от концентрации GeO<sub>2</sub> в сердцевине световода. Из рис. 4.15 видно, что при увеличении содержания происходит рост GeX-центра и уменьшение GeY-центра. Т.е. два РЦО имеют противоположные зависимости и от температуры облучения, и от концентрации германия в сердцевине. При этом, как видно из рис. 4.15, GeY-центр определяет радиационную стойкость, в первую очередь, стандартных световодов для оптической связи с 3.5 мол.% GeO<sub>2</sub> и поэтому исключительно важен с практической точки зрения.

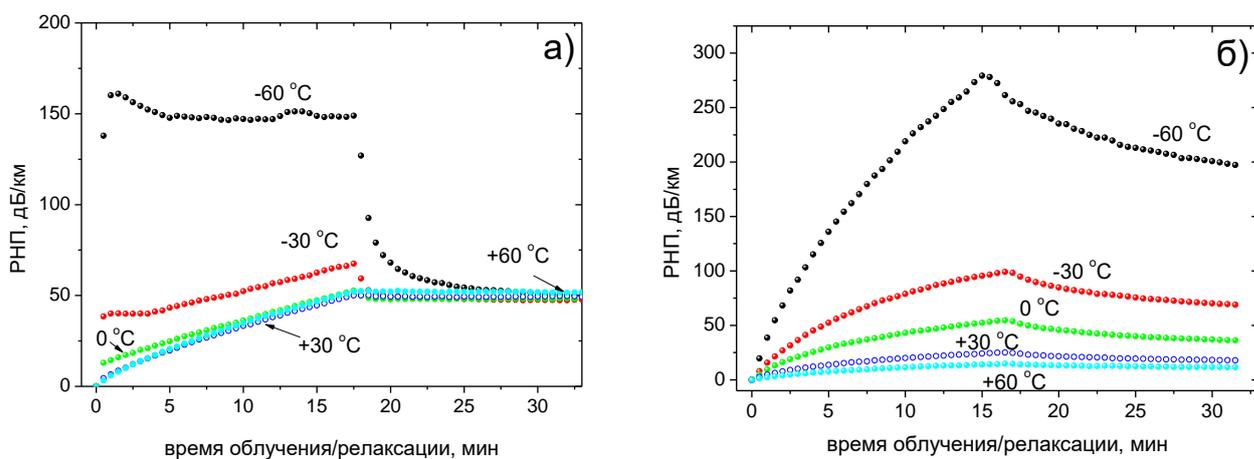
#### 4.2.2. Длинноволновое поглощение самозахваченных дырок в германосиликатных ВС

Из общей картины зависимости РНП от концентрации GeO<sub>2</sub> в германосиликатных ВС, описанной выше, выбивается высоколегированный ВС 5 (табл. 4.2), а точнее длинноволновая часть РНП для этого ВС при температурах

$T \leq -30$  °С, которое проявляется в виде переходного поглощения (рис. 4.16 а), с максимумом при поглощенной дозе  $\sim 50$  Гр подобно временной зависимости РНП нелегированных ВС (см. раздел 4.1). Данное поведение свойственно в основном короткоживущим РЦО, которые ранее не наблюдались в германосиликатных ВС при непрерывном  $\gamma$ -облучении.

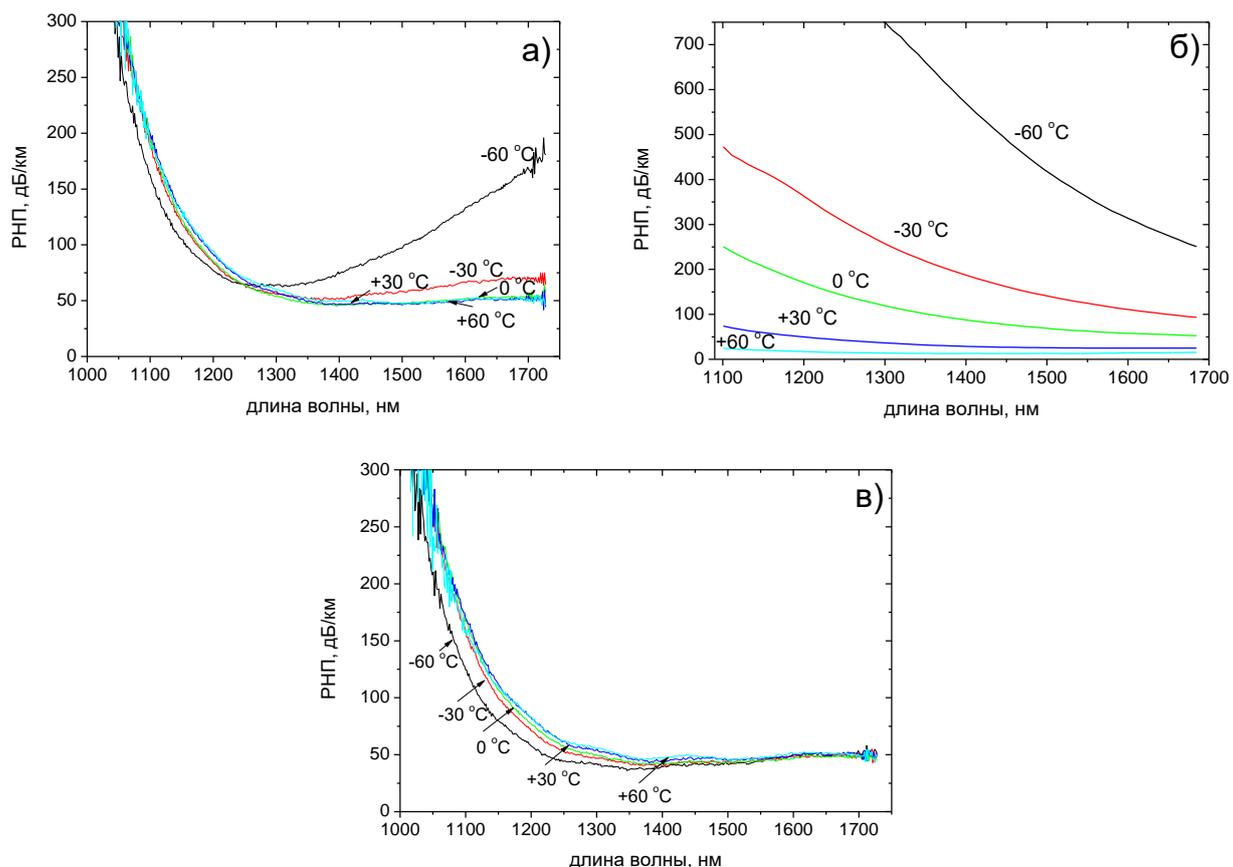
В отличие от типичного поведения РНП для стандартного германосиликатного ВС 1 (рис. 4.16 б) [69, 70], зависимость РНП ВС 5 при температурах  $T \leq -30$  °С качественно отличается: РНП быстро растет в самом начале облучения, достигает максимума в момент времени  $\sim 1.5$  мин., немного спадает, а затем либо остается постоянным до прекращения облучения (при  $-60$  °С), либо начинает расти (при  $-30$  °С) почти с той же скоростью, что и при больших температурах  $T > 0$  °С. Релаксация РНП ВС 5 (рис. 4.16 а) после прекращения облучения при  $T = -60$  °С является относительно быстрой по сравнению с ВС 1 (рис. 4.16 б), что говорит о малом времени жизни РЦО, ответственных за длинноволновое РНП.

Характер временной и температурной зависимости РНП ВС 5 при облучении, а также его быстрая релаксация после прекращения облучения позволяют предположить, что мы имеем дело с короткоживущими РЦО типа СТН. Еще раз отметим, что такое поведение РНП наблюдалось только в сильно легированном ВС 5, для других ВС, зависимость длинноволнового поглощения РНП была «классической» для германосиликатных ВС (рис.4.16 б).



**Рис. 4.16.** Эволюция РНП на длине волны  $\lambda=1650$  нм в процессе  $\gamma$ -облучения до дозы 1 кГр (мощность дозы 0.95 Гр/с) в течение 17.5 мин. и последующее восстановление после облучения (интервал времени 17.5-32.5 мин.), при различных температурах (-60, -30, 0, +30 и +60 °С) для ВС 5 (а) и 1 (б). Зависимости РНП для ВС 1, -60 °С была получена при мощности дозы 1.1 Гр/с и продолжительности облучения 15.5 мин.

На рис. 4.17 а представлены спектры РНП ВС 5 в процессе облучения при поглощенной дозе 1 кГр. Видно, что РНП на коротких длинах волн ( $\lambda < 1300$  нм) слабо зависит от температуры. Причина этого была описана в предыдущем подразделе 4.2.1. Длинноволновое РНП, которое особенно отчетливо видно при  $T = -60$  °С, достигает максимума за пределами исследуемого спектрального диапазона при  $\lambda > 1700$  нм. При температуре облучения  $T = -30$  °С максимум поглощения, по-видимому, сдвигается в более коротковолновую область, ближе к  $\sim 1700$  нм. При +30 и +60 °С длиноволновое РНП практически исчезает, вместо него мы наблюдаем полосу поглощения с крайне малой интенсивностью с максимумом на длине волны  $\lambda \sim 1630$  нм. Не исключено, что это остаток переходного РНП. Однако, данная полоса также может быть зарождающейся термостабильной полосой, которая наблюдалась при более высоких дозах ( $\sim 1$  МГр) в работах [23, 24].



**Рис. 4.17.** Спектры РНП, измеренные непосредственно в процессе  $\gamma$ -облучения в дозе 1 кГр и мощности дозы 0.95 Гр/с при различных температурах (-60, -30, 0, +30 и +60 °С) в ВС 5 (а) и в ВС 1 (б); Спектры РНП, измеренные через 15 мин. после прекращения  $\gamma$ -облучения до дозы в ВС 5 (в). Спектр РНП ВС 1 при  $T=-60$  °С был зарегистрирован при мощности дозы 1.1 Гр/с и продолжительности облучения 15.5 мин.

Исходя из температурной зависимости (рис. 4.16 а) и поведения спектров РНП (рис. 4.17 а) можно предположить, что мы на самом деле имеем дело с поглощение самозахваченных дырок – STH, подобное LTIRA, которое наблюдали авторы работы [27]. Напомним, что LTIRA в ВС с сердцевинной из нелегированного  $\text{SiO}_2$  после  $\gamma$ -облучения до 10 кГр было обнаружено при температуре жидкого азота, с максимумом полосы поглощения при энергии 0.77 эВ (длина волны  $\sim 1600$  нм), то есть приблизительно в том же спектральном диапазоне. В процессе изохронного нагрева максимум полосы РНП смещался в сторону более высоких энергий, достигая  $\sim 0.83$  эВ (1500 нм) [27]. Таким

образом, по спектральному положению, термостабильности и тенденции смещения максимума поглощения к более коротким длинам волн при повышении температуры длинноволновое РНП в высоколегированном германием ВС 5 схоже с поглощением LTIRA [27]. Отметим, что максимальная длина волны в спектрах ВС 5 смещена в сторону более длинных волн относительно LTIRA, что, по-видимому, является их единственным отличием.

Из спектров РНП, зарегистрированных в ВС 5 через 15 мин. после прекращения облучения (рис. 4.17 в) уже не выявляются признаки переходного РНП. Спектры РНП в интервале  $\lambda > 1500$  нм, измеренные при разных температурах, практически совпали. Во всех спектрах наблюдается полоса РНП с максимумом на длине волны  $\lambda = 1630$  нм, по-видимому, такая же, как на рис. 4.17 а. Отметим, что ее интенсивность оставалась неизменной при всех температурах, что указывает на ее высокую термостабильность.

Зависимости РНП от времени на рис. 4.16 а даже на длине волны 1650 нм содержат вклад коротковолнового хвоста РНП. Чтобы устранить это, мы вычли спектры РНП, измеренные при  $+30^\circ\text{C}$ , из спектров, измеренных при  $-60$ ,  $-30$  и  $0^\circ\text{C}$ , чтобы получить «классическую» немонотонную зависимость РНП от  $STH$  [9, 11] (рис. 4.18 а). Мы также обнаружили, что РНП в процессе  $\gamma$ -облучения (например, в моменты времени 0.5 и 17.5 мин) и релаксации (в 18 и 18.5 мин) подчиняется зависимости Аррениуса от обратной температуры (рис. 4.18 б):

$$RIA = A \cdot \exp(E_a / kT) \quad (4.1)$$

где  $E_a$  - энергия активации,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура,  $A$  - коэффициент.  $E_a$  увеличивается как в процессе облучения (с 0.23 до 0.30 эВ за время облучения с 0.5 до 17.5 мин.), так и в процессе релаксации после облучения (0.42 и 0.60 эВ в моменты времени 0.5 и 1 мин. релаксации соответственно). Таким образом,  $E_a$  увеличивается при релаксации с большей скоростью, чем в процессе облучения.

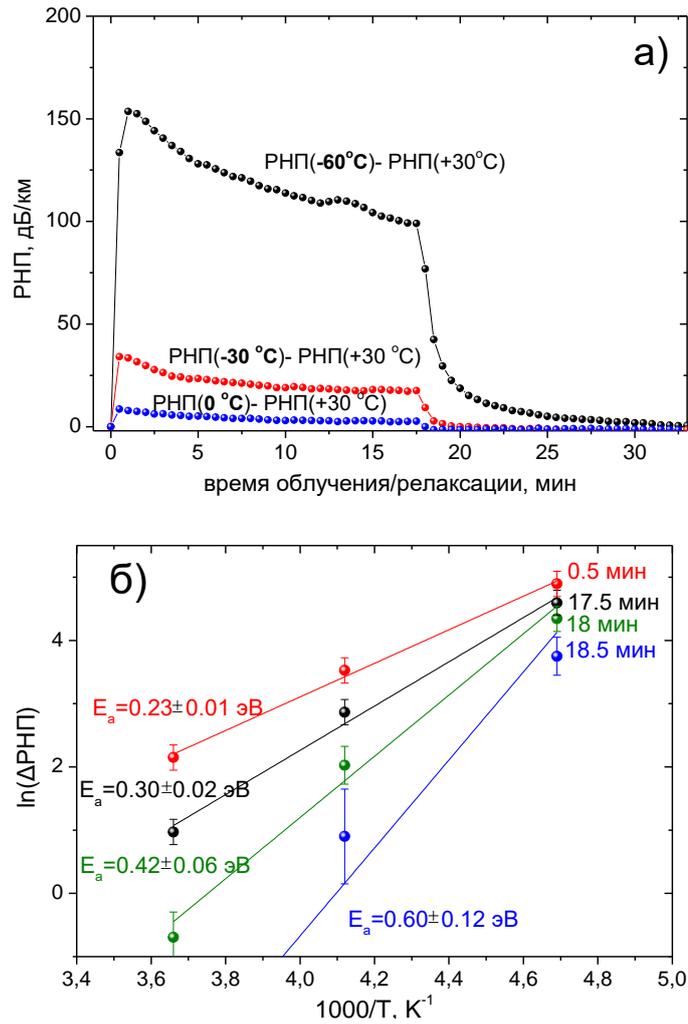


Рис. 4.18. (а) Зависимости РНП ВС 5 на длине волны  $\lambda=1650$  нм в процессе  $\gamma$ -облучения до дозы 1 кГр и релаксации после облучения при температурах -60, -30 и 0 °С, полученные вычитанием РНП, измеренного при +30 °С; (б) – логарифм РНП, приведенный на рис. 3а, в зависимости от обратной величины абсолютной температуры, в четырех временных точках – 0.5, 17.5, 18 и 18.5 мин. - и соответствующие значения  $E_a$ , рассчитанные по наклонам четырех прямых. Прямыми линиями показана линейная аппроксимация полученных данных. Уравнения прямых:  $\ln(\Delta RIA_{0.5}) = 2655.2x - 7.5$  ( $R^2=0.992$ );  $\ln(\Delta RIA_{17.5}) = 3499.5x - 11.7$  ( $R^2=0.985$ );  $\ln(\Delta RIA_{18}) = 4842.2x - 18.2$  ( $R^2=0.953$ );  $\ln(\Delta RIA_{18.5}) = 6956.9x - 28.5$  ( $R^2=0.920$ ). Большие погрешности для времен релаксации 18 и 18.5 мин связаны с малой, приближающейся к уровню шумов, величиной разности РНП.

Изменение  $E_a$ , а также сдвиг максимума переходного РНП с ростом температуры облучения (рис. 4.17 а) позволяют предположить, что наблюдаемая РНП состоит из континуума состояний с различной энергией, подобно LTIRA, исследованной в работе [27]. Таким образом, данное наблюдение является еще одним свидетельством того, что выявленное длинноволновое РНП обусловлено поглощением собственных СТН.

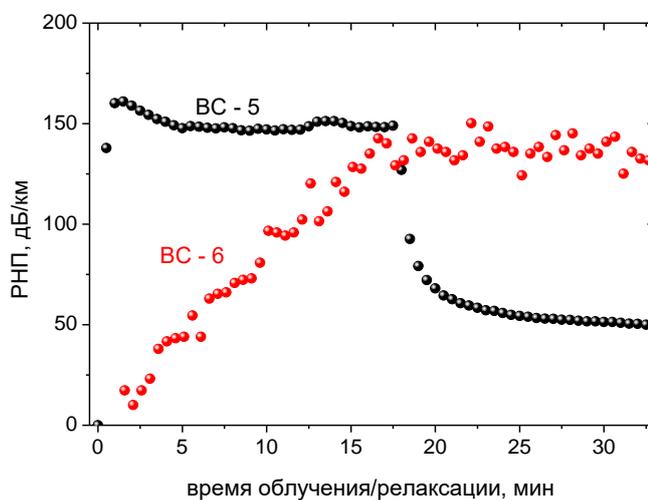
Авторами работы [37], на основе квантово-механических расчетов, была предложена модель самозахваченных дырок в кварцевом стекле, легированном Ge. В данной модели дырка локализуется на атоме кислорода, соединенного с кремнием с одной стороны и с германием с другой ( $\equiv\text{Si}-\text{O}^+-\text{Ge}\equiv$ ). Было рассчитано, что энергия первого возбужденного уровня в этой модели составляет 0.64 эВ ( $\lambda\sim 1940$  нм), что примерно совпадает со спектральным положением исследуемой РНП полосы (рис. 4. 17 а), но сила осциллятора этой полосы была оценена как чрезвычайно низкая ( $f=6\cdot 10^{-5}$ ) [37]. Однако, если действительно переходное РНП описывается этим РЦО, то возникает вопрос, почему мы обнаружили ее только в ВС 5, содержащем наибольшую концентрацию  $\text{GeO}_2$  в сердцевине.

Возможное объяснение может быть следующим. Так как предшественниками СТН являются напряжения и деформации сетки стекла, причиной их возникновения может являться разница физико-химических свойств (температура стеклования  $T_g$ , коэффициент теплового расширения, вязкость и т.д.) сердцевины и оболочки ВС. Таким образом, не исключено, что в ВС 5 проявление СТН связано с большей степенью замороженных напряжений из-за значительной разности физико-химических свойств сердцевины и оболочки ВС.

Так как переходное РНП наблюдается только в наиболее легированном германием ВС 5, то в этом случае дырка может быть автолокализованной на мостиковом кислороде, находящимся между двумя атомами германия ( $\equiv\text{Ge}-\text{O}^+-\text{Ge}\equiv$ ). Подобная модель (Н(III) -центр) была предложена в работах [28, 29] для

кристалла кварца, легированного германием. В пользу этой модели STN говорит тот факт, что Н (III) -центр оказался более термостабильным [29], чем Н (I) - и Н (II) -центры, структура которых  $\equiv\text{Si}-\text{O}^+-\text{Ge}\equiv$ . То есть, по аналогии, мы можем предположить, что структура  $\equiv\text{Ge}-\text{O}^+-\text{Ge}\equiv$  с большей вероятностью будет обнаруживаться в германосиликатном стекле при температурах до  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ .

На рис. 4.19 приведено сравнение зависимостей РНП от времени в ВС 5 и 6, которые отличались только тем, что в ВС 6 содержалась небольшая добавка висмута (0.018 масс.%). Переходное РНП оказалось полностью подавленным в ВС 6, вместо него мы видим «классический» монотонный рост РНП с поглощенной дозой. Стабильное РНП в ВС 6 после прекращения облучения, очевидно, обусловлено РЦО, связанными с ионами висмута [105, 106]. Исчезновение переходного РНП при добавлении небольшой добавки висмута можно объяснить, если предположить, что ионы висмута в сетке германосиликатного стекла эффективно действуют как ловушки дырок.



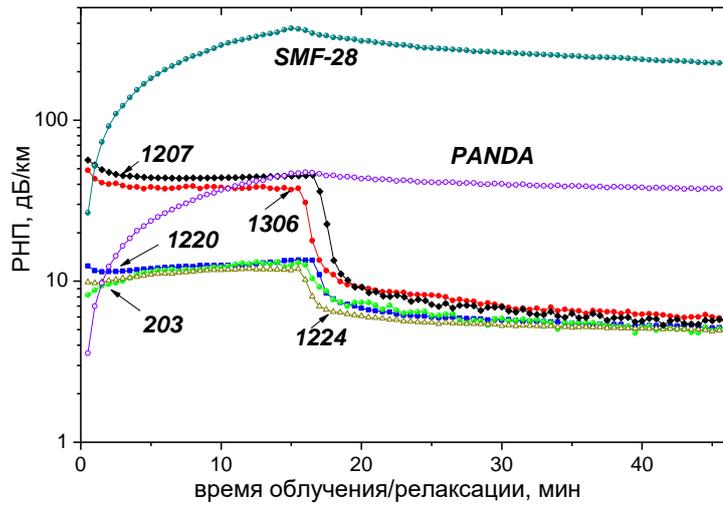
**Рис. 4.19.** Эволюция РНП на длине волны  $\lambda=1650\text{ нм}$  в ходе  $\gamma$ -облучения до дозы 1 кГр (мощность дозы 0.95 Гр/с) в течение 17.5 мин. и в ходе последующего восстановления после облучения (интервал времени 17.5-32.5 мин), при  $T=-60\text{ }^\circ\text{C}$  в ВС 5 (черный) и ВС 6 (красный).

### 4.3. РНП волоконных световодов с нелегированной и легированной германием сердцевиной из кварцевого стекла в перспективе космических применений

На рис. 4.20 представлены сводные зависимости РНП от времени  $\gamma$ -облучения и релаксации для нелегированных (табл. 4.1) и германосиликатных ВС (табл. 4.2) при  $T=-60$  °С на длине волны  $\lambda=1550$  нм. Из германосиликатных были выбраны световоды SMF-28 и PANDA (ВС 1 и 3 соответственно из табл. 4.2)

Нелегированные ВС 1224, 203, 1220 (табл. 4.1) демонстрируют практически одинаковое РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм в процессе облучения во всем диапазоне доз до 1 кГр, за исключением только РНП в начале облучения при малых дозах из-за полосы переходной поглощения с максимумом на длине волны  $\lambda\sim 1250$  нм (см. подраздел 4.1.3). РНП в неоптимизированных (напряженных) ВС 1207 и 1306 в 3-4 раза больше. РНП в германосиликатных ВС отличается гораздо меньшей скоростью релаксации после прекращения облучения.

Несмотря на разницу РНП в процессе облучения, через 30 мин. релаксации после облучения все нелегированные ВС 1-5 показали очень близкое значение РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм –  $5.2\pm 1.0$  дБ/км (рис. 4.20). Разница РНП в нелегированных ВС в процессе облучения обусловлена поглощением STN, вклад которых будет отсутствовать в случае реального применения в космосе с малой мощностью дозы [39]. Соответственно, вклад от STN должен полностью исчезнуть при правильной экстраполяции релаксации РНП на 10-15 лет.



**Рис. 4.20.** Эволюция РНП в нелегированных ВС 1224, 203, 1220, 1306, 1207 (из табл. 4.1) и двух германосиликатных световодах SMF-28 и PANDA (в табл. 4.2 SMF-28 – ВС 1, PANDA – ВС 3) в процессе  $\gamma$ -облучения на длине волны  $\lambda=1550$  нм до дозы  $\sim 1$  Гр при мощности дозы 1.0 или 1.1 Гр/с (в течение 16 или 15 мин соответственно) и в течение  $\sim 30$  мин релаксации после облучения.

Экстраполяция релаксации РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм на время миссии в космосе 15 лет проводилась в рамках модели кинетики  $n$ -го порядка [85, 88-90] (рис. 4.21) по формуле:

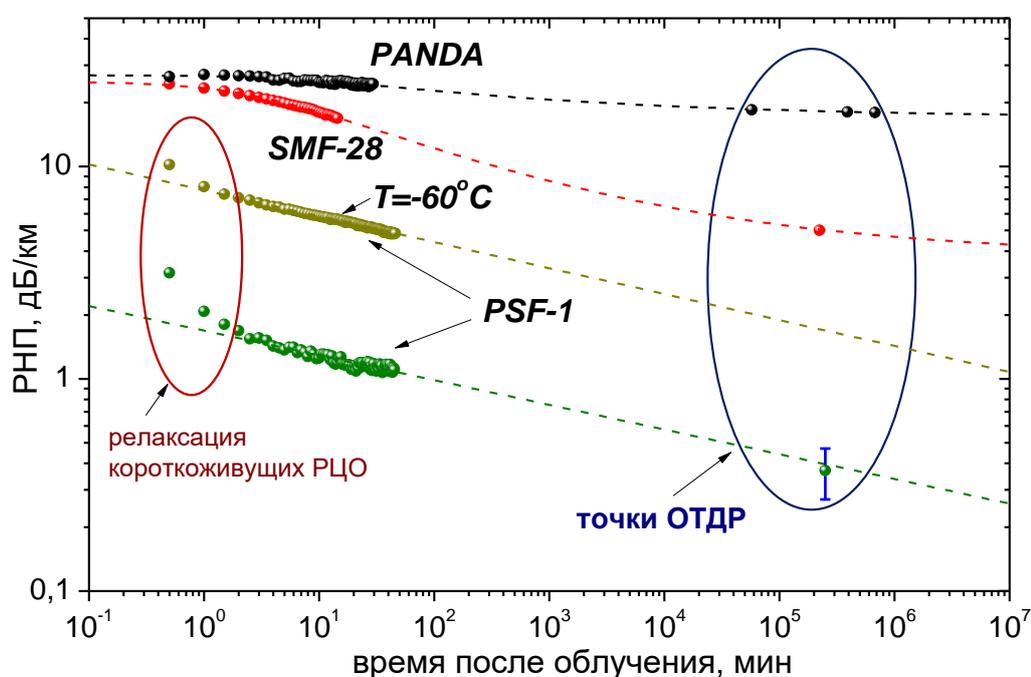
$$A(t) = (A_0 + A_f)(1 + ct)^{-x} + A_f, \quad (4.2)$$

где

$$c = \frac{1}{\tau}(2^{n-1} - 1), \quad x = \frac{1}{n-1}, \quad (4.3)$$

$A(t)$  – зависимость РНП от времени после облучения,  $A_0$  – исходное РНП в начале релаксации;  $A_f$  – РНП в конце экстраполяции;  $\tau$  – время за которое РНП в процессе релаксации уменьшается в 2 раза;  $n$  – порядок кинетики релаксации РНП [85]. Все четыре параметра уравнений (1) и (2) –  $A_0$ ,  $A_f$ ,  $\tau$  и  $n$  – были найдены численно с помощью компьютерного программного обеспечения (таблица 4.3). Для трех экстраполяций, выполненных при комнатной температуре (рис. 4.21),

были измерены дополнительные точки РНП через 40, 155, 173, 270 и 663 дней после облучения с помощью оптического рефлектометра, что позволило повысить точность экстраполяции [90]. Точки РНП, измеренные для световода PANDA через 270 и 663 дней после окончания облучения, были добавлены после построения экстраполяции и, тем не менее, с хорошей точностью легли на экстраполяционную зависимость, что говорит в пользу корректности используемой модели. Стоит отметить, что экстраполяцию для ВС 1224 при  $T = -60^\circ\text{C}$ , проведенную на основе только ограниченного времени релаксации (45 мин.), по-видимому, можно считать не столь точной.



**Рис. 4. 21.** Релаксация РНП после  $\gamma$ -облучения до дозы 1 кГр в четырех световодах: BC 1224 облучался и релаксировал в течение 45 мин. при  $T = -60^\circ\text{C}$  (темно-желтый), BC 1224, SMF-28 и PANDA облучались и релаксировали в течение 15-45 мин. при  $T = +30^\circ\text{C}$ . После этого все световоды продолжали отжигаться при комнатной температуре. Пунктирные линии показывают экстраполяцию экспериментальных точек в рамках кинетической модели n-го порядка до  $10^7$  мин. Точки в моменты времени  $> 10^4$  мин. были измерены методом рефлектометрии. Вилка значений, измеренная через 173 дня после облучения, отображает разброс РНП среди пяти нелегированных ВС из табл. 4.1

Для двулучепреломляющего световода типа PANDA экстраполяция даже при комнатной температуре на 15 лет показала слишком большие значения для применения таких ВС в космосе (рис. 4.21, табл. 4.3). Прогноз для световода SMF-28 при комнатной температуре (4.3 дБ/км) можно считать удовлетворительным для длины 1-1.5 км, однако, очевидно, что при  $T = -60$  °C РНП будет неприемлемо высоким для применений в гироскопах (рис. 4.20).

Из рис. 4.21 видно, что в течение первых 2-3 минут релаксации, для световода с нелегированной сердцевиной ВС 1224, происходит быстрый распад короткоживущих РЦО, которые, очевидно, не будут возникать при несравнимо более низкой мощности космической дозе. Поэтому при экстраполяции эти точки можно не учитывать. Следует отметить, что в работах [26, 28] при экстраполяции также пренебрегали первыми точками при релаксации.

**Таблица 4.3.** Значения коэффициентов экстраполяции модели кинетики n-го порядка

Название световода	$A_0$ (дБ/км)	$A_f$ (дБ/км)	$\tau$ (мин.)	n	РНП через 15 лет (дБ/км)
SMF-28	25.2	3.8	36.6	5.2	4.3
PANDA	28.9	17.0	220.6	6.1	17.5
BC-1	9.2	0.0	0.1	9.6	0.3
BC-1224 ( $T=-60$ °C)	16.0	0.0	0.8	9.2	1.1

Интересно, что модель предсказала релаксацию РНП практически до нуля ( $A_f \sim 0$ ) для ВС 1224 при комнатной температуре и  $T = -60$  °C. Следует также отметить, что значения n экстраполяции PSF-1 оказались довольно близкими при обеих температурах (n = 9.2 и 9.6).

Вилка значений РНП 0.27-0.47 дБ/км в момент времени 173 дня на кривой для ВС 1224, построенной при комнатной температуре, соответствует разбросу РНП среди всех пяти световодов с нелегированной сердцевиной. Из экстраполяции следует, что РНП для ВС 1224 составляет  $\sim 0.3$  дБ/км для 15-летней миссии с поглощенной дозой 1 кГр при комнатной температуре и  $\sim 1.1$  дБ/км для  $T=-60$  °C (табл. 4.3). Таким образом, можно заключить, что все

нелегированные ВС будут иметь допустимый низкий уровень РНП на длине волны  $\lambda=1550$  нм, чтобы сделать возможным использование световодов длиной несколько километров даже при температуре  $T=-60$  °С. Интересным является тот факт, что в отличие от применений нелегированных световодов при высоких дозах (например, в ядерной промышленности), для которых особенности процесса изготовления преформы играют значительную роль (см. Гл. 3), они практически не будут иметь значения для использования световодов в космосе.

#### 4.4. Выводы по главе

В световодах с сердцевиной из нелегированного  $\text{SiO}_2$  впервые были выявлены полосы РНП с максимумами на длинах волн 477 и 574 нм (2.6 и 2.16 эВ) принадлежащие  $\text{STN}_1$  и  $\text{STN}_2$  (англ. self-trapped holes – самозахваченные дырки) соответственно, которые ранее были известны только в объемных образцах кварцевого стекла. Предложена классификация самозахваченных дырок на «собственные», которые присутствуют как в объемных образцах, так и в световодах, и «деформационные», присутствующие только в световодах из-за дополнительных напряжений, замороженных в сетку стекла при вытяжке.

Впервые выявлено и дано объяснение аномальному увеличению РНП при  $T\sim 0$  °, которое обусловлено ростом полос РНП от «деформационных»  $\text{STN}$  с максимумами на длинах волн 660 и 760 нм из-за аномального сжатия кварцевого стекла при этой температуре. Кроме того, обнаружена и исследована ранее неизвестная полоса РНП с центром на  $\lambda\sim 1250$  нм, которая особенно проявляется при низких температурах ( $T<-30$  °С) и может в значительной степени ограничивать радиационную стойкость в ближнем ИК-диапазоне.

Впервые в ВС с высоколегированной германосиликатной сердцевиной (50 мол.%  $\text{GeO}_2$ ) обнаружена полоса РНП с центром на  $E\leq 0.8$  эВ негауссовой формы, обусловленная «собственными» СД. В световодах со слаболегированной

германосиликатной сердцевиной ( $\leq 3.5$  мол.%  $\text{GeO}_2$ ) обнаружена сравнительно долгоживущая полоса РНП гауссовой формы с максимумом на 1.38 эВ и с шириной на полувысоте 0.71 эВ и энергией активации 0.15 эВ. Установлено, что данная полоса является основным механизмом, ограничивающим радиационную стойкость стандартных световодов для оптической связи в ближнем ИК-диапазоне

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В спектре радиационно наведенного поглощения (РНП) световодов с сердцевинной из нелегированного кварцевого стекла обнаружены полосы с максимумами на 2.6 и 2.16 эВ, принадлежащие радиационно индуцированным самозахваченным дыркам на немостиковой р-орбитали атомов кислорода сетки стекла («self-trapped holes», STH). Эти полосы ранее наблюдались только в спектрах РНП объемных образцов. В таких световодах также обнаружена ранее не наблюдавшаяся короткоживущая полоса РНП с центром на  $\sim 1$  эВ.
2. Предложена концепция двух классов радиационно индуцированных STH – «собственных» и «деформационных». «Собственные» STH характеризуется крайне низкой термостабильностью. Определен класс всех ранее известных полос STH (полосы на 2.16, 2.6 и 0.8 эВ принадлежат «собственным» STH, на 1.63 и 1.88 эВ – «деформационным» STH). Выявлена и объяснена аномалия зависимости РНП от температуры в световодах с сердцевинной из нелегированного кварцевого стекла при температуре около  $0^\circ \text{C}$ , при которой РНП достигает экстремально большого значения из-за роста полос поглощения «деформационных» STH. Эта аномалия обусловлена эффектом экстремального сжатия кварцевого стекла при  $T \sim 0^\circ \text{C}$ .
3. В световоде с высоколегированной германосиликатной сердцевинной (50 мол. %  $\text{GeO}_2$ ) обнаружена полоса РНП с центром на  $E \leq 0.8$  эВ негауссовой формы. Обосновано, что эта полоса принадлежит «собственными» STH. В световодах с германосиликатной сердцевинной также обнаружена сравнительно долгоживущая полоса РНП гауссовой формы с максимумом на 1.38 эВ. Показано, что данная полоса является основным механизмом, ограничивающим радиационную стойкость стандартных световодов для оптической связи.
4. Установлено, что для максимального подавления РНП в световодах с сердцевинной из нелегированного кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой необходим, во-первых, большой избыток кислорода над

тетрахлоридом кремния в парогазовой смеси при синтезе сердцевины (не менее ~60), что позволяет подавить вхождение хлора в сетку стекла. Во-вторых, необходимо, чтобы избыток кислорода был сбалансирован с количеством фтора в оболочке (чем больше концентрация фтора, тем больше должен быть избыток кислорода при синтезе сердцевины). Установлено, что в этом случае достигается минимума РНП, обусловленное «деформационными» СТН.

5. Определено влияние параметров вытяжки таких световодов на величину РНП в ближнем ИК-диапазоне. РНП в наибольшей степени возрастает с ростом температуры вытяжки. При увеличении температуры вытяжки на 50 °С РНП увеличивается в 2-3 раза. Увеличение натяжения и скорости вытяжки также приводят к увеличению РНП, но в гораздо меньшей степени.

6. Оптимизация процессов изготовления заготовки и вытяжки световода позволила снизить РНП в световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла в лабораторной технологии НЦВО-ИХВВ РАН более чем на порядок величины на длине волны 1.55 мкм (при дозе до 1 кГр и мощности дозы в интервале и 1.1-1.6 Гр/с). При этих условиях РНП в оптимизированных в работе световодах совпало со средним значением в серии радиационно стойких световодов «RRSMFB» фирмы «Fujikura», считающихся мировыми лидерами по радиационной стойкости.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Александру Леонидовичу Томашуку за предоставление темы диссертации, всестороннюю помощь, переданные знания и опыт, а также за товарищескую поддержку; сотрудникам Лаборатории технологии волоконных световодов А.Ф. Косолапову, В.В. Вельмискину, А.К. Михайлову, А.В. Лобызову и А.А. Зленко за подготовку заготовок и вытяжку световодов; Л.Д. Исхаковой за проведение микроанализа, заведующему Лабораторией волоконных лазеров и усилителей М.А. Мелькумову за любезное предоставление спектрометров видимого и ИК-диапазонов; сотрудникам Лаборатории специальных волоконных световодов Т.А. Кочергиной и С.С. Алёшкиной за измерение профилей показателя преломления в световодах и заготовках; В.М. Машинскому и С.В. Фирстову за предоставление высоколегированных германием световодов; В.Г. Плотниченко, М.М. Бубнову, В.О. Соколову, В.М. Машинскому, С.А. Васильеву и А.С. Бирюкову за обсуждение полученных результатов и ценные советы.

Отдельно автор выражает благодарность сотрудникам ИХВВ РАН М.Ю. Салганскому и А.Н. Гурьянову за изготовление всех заготовок световодов, использованных в настоящей работе.

Также автор благодарит директора НЦВО РАН С.Л. Семёнова и академика Е.М. Дианова за поддержку, постоянный интерес и внимание к данной работе, и всех сотрудников НЦВО РАН за доброжелательное отношение и отзывчивость.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wijnands T. et al. Radiation tolerant optical fibers: From sample testing to large series production //Journal of Lightwave Technology. – 2011. – Т. 29. – №. 22. – С. 3393-3400
2. Matthijsse P. et al. Fluorine-doped optical fiber: пат. 7526177 США. – 2009.
3. Aikawa K. et al. Radiation resistant single-mode optical fiber and method of manufacturing thereof: пат. 7440673 США. – 2008.
4. Nagel S. R., MacChesney J. B., Walker K. L. An overview of the modified chemical vapor deposition (MCVD) process and performance //IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1982. – Т. 30. – №. 4. – С. 305-322.
5. [http://www.j-fiber.com/images/pdf\\_english/DB-FTR-101-00-0608-specialty-rad-hard-MIL-Spec\\_09-125-500.pdf](http://www.j-fiber.com/images/pdf_english/DB-FTR-101-00-0608-specialty-rad-hard-MIL-Spec_09-125-500.pdf)
6. Neustruev V. B. Colour centres in germanosilicate glass and optical fibres //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Т. 6. – №. 35. – С. 6901.
7. Friebele E. J., Griscom D. L. Color centers in glass optical fiber waveguides //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1985. – Т. 61.
8. Alessi A. et al. Influence of the manufacturing process on the radiation sensitivity of fluorine-doped silica-based optical fibers //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2012. – Т. 59. – №. 4. – С. 760-766.
9. Girard, S., et al. Transient radiation responses of optical fibers: Influence of MCVD process parameters // IEEE Trans. Nucl. Sci.–2012. Т. 59. №.6. –С. 2894-2901.
10. Долгов И.И., Иванов, Г. А., Чаморовский Ю.К., Яковлев М.Я. Радиационно-стойкие одномодовые оптические волокна с кварцевой сердцевиной //Фотон-экспресс. – 2005. – №. 6. – С. 4-10.

11. Girard S. et al. Radiation effects on silica-based optical fibers: Recent advances and future challenges //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2013. – Т. 60. – №. 3. – С. 2015-2036
12. Силян А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>. – Зинатне, 1985.
13. Griscom D. L. Nature of defects and defect generation in optical glasses //Radiation Effects on Optical Materials. – International Society for Optics and Photonics, 1985. – Т. 541. – С. 38-60.
14. Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел: Пер. с англ./Под ред. ЮА Осипьяна. М. Атомиздат. – 1970.
15. Арбузов В. И. Основы радиационного оптического материаловедения //СПб: СПб ГУ ИТМО. – 2008.
16. Skuja L. N., Silin A. R. Optical properties and energetic structure of non-bridging oxygen centers in vitreous SiO<sub>2</sub> //physica status solidi (a). – 1979. – Т. 56. – №. 1. – С. K11-K13.
17. Tsai T. E. et al. Radiation-induced defect centers in high-purity GeO<sub>2</sub> glass //Journal of applied physics. – 1987. – Т. 62. – №. 6. – С. 2264-2268.
18. Friebele E. J., Griscom D. L., Sigel Jr G. H. Defect centers in a germanium-doped silica-core optical fiber //Journal of applied physics. – 1974. – Т. 45. – №. 8. – С. 3424-3428.
19. Alessi A. et al. Formation of optically active oxygen deficient centers in Ge-doped SiO<sub>2</sub> by  $\gamma$ - and  $\beta$ -ray irradiation //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – Т. 356. – №. 4-5. – С. 275-280.
20. Girard S. et al. Radiation effects on silica-based preforms and optical fibers—I: Experimental study with canonical samples //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Т. 55. – №. 6. – С. 3473-3482.
21. Anokin E. V. et al. Effects of exposure to photons of various energies on transmission of germanosilicate optical fiber in the visible to near IR spectral range //Journal of non-crystalline solids. – 1994. – Т. 179. – С. 243-253.

22. Girard S., Baggio J., Bisutti J. 14-MeV Neutron, gamma X-Ray, and Pulsed X-Ray Radiation-Induced Effects on Multimode Silica-Based Optical Fibers //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2006. – T. 53. – №. 6. – C. 3750-3757.
23. Anokin E. V. et al. UV and gamma radiation damage in silica glass and fibres doped with germanium and cerium //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1992. – T. 65. – №. 1-4. – C. 392-396.
24. Regnier E. et al. Low-dose radiation-induced attenuation at infrared wavelengths for P-doped, Ge-doped and pure silica-core optical fibres //IEEE transactions on nuclear science. – 2007. – T. 54. – №. 4. – C. 1115-1119
25. Griscom D. L. Self-trapped holes in amorphous silicon dioxide //Physical Review B. – 1989. – T. 40. – №. 6. – C. 4224.
26. Griscom D. L. Electron spin resonance characterization of self-trapped holes in amorphous silicon dioxide //Journal of non-crystalline solids. – 1992. – T. 149. – №. 1-2. – C. 137-160.
27. Chernov P. V. et al. Spectroscopic manifestations of self-trapped holes in silica //Physica Status Solidi B. – 1989. – T. 156. – №. 2. – C. 663-675.
28. Hayes W., Jenkin T. J. L. Charge-trapping properties of germanium in crystalline quartz //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1986. – T. 19. – №. 31. – C. 6211.
29. Jenkin T. J. TJ Jenkin, J. Koppitz, OF Schirmer, and W. Hayes, J. Phys. C 20, L367 (1987) //J. Phys. C. – 1987. – T. 20. – C. L367.
30. Tomashuk A. L., Golant K. M. Radiation-resistant and radiation-sensitive silica optical fibers //Advances in Fiber Optics. – International Society for Optics and Photonics, 2000. – T. 4083. – C. 188-202.
31. Skuja L. et al. Defects in oxide glasses //physica status solidi (c). – 2005. – T. 2. – №. 1. – C. 15-24.

32. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide //Journal of NON-crystalline Solids. – 1998. – T. 239. – №. 1-3. – C. 16-48.
33. Skuja L. et al. Oxygen-excess-related point defects in glassy/amorphous SiO<sub>2</sub> and related materials //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2012. – T. 286. – C. 159-168.
34. Tomashuk A. L., Zabezhailov M. O. Formation mechanisms of precursors of radiation-induced color centers during fabrication of silica optical fiber preform //Journal of Applied Physics. – 2011. – T. 109. – №. 8. – C. 083103.
35. Awazu K., Kawazoe H. Strained Si–O–Si bonds in amorphous SiO<sub>2</sub> materials: a family member of active centers in radio, photo, and chemical responses //Journal of Applied physics. – 2003. – T. 94. – №. 10. – C. 6243-6262.
36. Edwards A. H. Theory of the self-trapped hole in a-SiO<sub>2</sub> //Physical review letters. – 1993. – T. 71. – №. 19. – C. 3190.
37. Pacchioni G., Basile A. Calculated spectral properties of self-trapped holes in pure and Ge-doped SiO<sub>2</sub> //Physical Review B. – 1999. – T. 60. – №. 14. – C. 9990.
38. Sicolo S. et al. Structure and ESR properties of self-trapped holes in pure silica from first-principles density functional calculations //Physical Review B. – 2007. – T. 76. – №. 7. – C. 075121.
39. Griscom D. L. Self-trapped holes in pure-silica glass: A history of their discovery and characterization and an example of their critical significance to industry //Journal of non-crystalline solids. – 2006. – T. 352. – №. 23-25. – C. 2601-2617.
40. Sasajima Y., Tanimura K. Optical transitions of self-trapped holes in amorphous SiO<sub>2</sub> //Physical Review B. – 2003. – T. 68. – №. 1. – C. 014204.
41. Nagasawa K., Tanabe M., Yahagi K. Gamma-ray-induced absorption bands in pure-silica-core fibers //Japanese journal of applied physics. – 1984. – T. 23. – №. 12R. – C. 1608.

42. Griscom D. L.  $\gamma$ -Ray-induced visible/infrared optical absorption bands in pure and F-doped silica-core fibers: are they due to self-trapped holes? //Journal of non-crystalline solids. – 2004. – T. 349. – C. 139-147.
43. Griscom D. L. Radiation hardening of pure-silica-core optical fibers: Reduction of induced absorption bands associated with self-trapped holes //Applied physics letters. – 1997. – T. 71. – №. 2. – C. 175-177.
44. Harari E., Wang S., Royce B. S. H. Low-temperature irradiation effects in SiO<sub>2</sub>-insulated MIS devices //Journal of Applied Physics. – 1975. – T. 46. – №. 3. – C. 1310-1317.
45. Griscom D. L. Self-trapped holes in pure-silica glass: A history of their discovery and characterization and an example of their critical significance to industry //Journal of non-crystalline solids. – 2006. – T. 352. – №. 23-25. – C. 2601-2617.
46. Brückner R. Silicon Dioxide //Encyclopedia of Applied Physics, – 1997. – T. 18. – C. 95-131.
47. Wang R. P., Saito K., Ikushima A. J. Energy levels of self-trapped holes in amorphous SiO<sub>2</sub>: fictive temperature dependence //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – T. 42. – №. 9. – C. 095418.
48. Yamaguchi M., Saito K., Ikushima A. J. Fictive-temperature-dependence of photoinduced self-trapped holes in a-SiO<sub>2</sub> //Physical Review B. – 2003. – T. 68. – №. 15. – C. 153204.
49. Griscom D. L. et al.  $\gamma$ -radiation resistance of aluminum-coated all-silica optical fibers fabricated using different types of silica in the core //Applied physics letters. – 1996. – T. 69. – №. 3. – C. 322-324.
50. Ismail-Beigi S., Louie S. G. Self-trapped excitons in silicon dioxide: mechanism and properties //Physical review letters. – 2005. – T. 95. – №. 15. – C. 156401.
51. Itoh N., Shimizu-Iwayama T., Fujita T. Excitons in crystalline and amorphous SiO<sub>2</sub>: formation, relaxation and conversion to Frenkel pairs //Journal of non-crystalline solids. – 1994. – T. 179. – C. 194-201.

52. El-Sayed A. M. et al. Nature of intrinsic and extrinsic electron trapping in SiO<sub>2</sub> //Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 12. – C. 125201.
53. El-Sayed A. M., Tanimura K., Shluger A. L. Optical signatures of intrinsic electron localization in amorphous SiO<sub>2</sub> //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – T. 27. – №. 26. – C. 265501.
54. Zabezhailov M. O. et al. Radiation-induced absorption in optical fibers in the near-infrared region: the effect of H<sub>2</sub>-and D<sub>2</sub>-loading //RADECS 2001. 2001 6th European Conference on Radiation and Its Effects on Components and Systems (Cat. No. 01TH8605). – IEEE, 2001. – C. 192-194.
55. Henschel H., Koehn O., Schmidt H. U. Radiation-induced loss of optical fibers at 1300-nm and 1550-nm wavelength //Photonics for Space Environments IV. – International Society for Optics and Photonics, 1996. – T. 2811. – C. 68-77.
56. Kyoto M. et al. Gamma-ray irradiation effect on loss increase of single mode optical fibers, (I) loss increase behavior and kinetic study //Journal of Nuclear Science and Technology. – 1989. – T. 26. – №. 5. – C. 507-515.
57. Risch B. G. et al. Optical fiber and cable reliability for high radiation environments //Proceedings of the 61st International Wire and Cable Symposium. – 2012. – T. 61. – C. 543-551.
58. Kyoto M. et al. Characterization of fluorine-doped silica glasses //Journal of materials science. – 1993. – T. 28. – №. 10. – C. 2738-2744.
59. Shibata S., Nakahara M. Fluorine and chlorine effects on radiation-induced loss for GeO<sub>2</sub>-doped silica optical fibers //Journal of lightwave technology. – 1985. – T. 3. – №. 4. – C. 860-863.
60. [https://www.prysmiangroup.com/sites/default/files/business\\_markets/markets/downloads/datasheets/Data-Sheet-Super-RadHard-SMF\\_2013-04.pdf](https://www.prysmiangroup.com/sites/default/files/business_markets/markets/downloads/datasheets/Data-Sheet-Super-RadHard-SMF_2013-04.pdf)
61. Aikawa K. et al. Radiation-resistant single-mode optical fibers //Fujikura Giho. – 2008. – C. 10-14.

62. Дианов Е. М. и др. Влияние технологических факторов на образование радиационных центров окраски в стеклянных волоконных световодах //Физика и химия стекла. – 1986. – Т. 12. – №. 6. – С. 555-561.
63. Hibino Y., Hanafusa H. Defect structure and formation mechanism of drawing-induced absorption at 630 nm in silica optical fibers //Journal of applied physics. – 1986. – Т. 60. – №. 5. – С. 1797-1801.
64. Hanafusa H., Hibino Y., Yamamoto F. Formation mechanism of drawing-induced E'centers in silica optical fibers //Journal of applied physics. – 1985. – Т. 58. – №. 3. – С. 1356-1361.
65. Hanafusa H., Hibino Y., Yamamoto F. Drawing condition dependence of radiation-induced loss in optical fibres //Electronics Letters. – 1986. – Т. 22. – №. 2. – С. 106-108.
66. Nagasawa K. et al. Gamma-ray induced absorption band at 770 nm in pure silica core optical fibers //Japanese Journal of Applied Physics. – 1984. – Т. 23. – №. 5R. – С. 606.
67. Alessi A. et al. Influence of drawing conditions on the properties and radiation sensitivities of pure-silica-core optical fibers //Journal of Lightwave Technology. – 2012. – Т. 30. – №. 11. – С. 1726-1732.
68. Дианов Е. М. и др. Радиационные центры окраски в волоконных световодах с сердцевиной из чистого кварцевого стекла //Физика и химия стекла. – 1982. – Т. 8. – №. 2. – С. 192-199.
69. Henschel H. Radiation hardness of present optical fibres //Optical Fibre Sensing and Systems in Nuclear Environments. – International Society for Optics and Photonics, 1994. – Т. 2425. – С. 21-32.
70. Griscom D. L., Gingerich M. E., Friebele E. J. Model for the dose, dose-rate and temperature dependence of radiation-induced loss in optical fibers //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1994. – Т. 41. – №. 3. – С. 523-527.

71. Friebele E. J. et al. Overview of radiation effects in fiber optics //Radiation Effects on Optical Materials. – International Society for Optics and Photonics, 1985. – T. 541. – C. 70-89.
72. Girard S. et al. Combined high dose and temperature radiation effects on multimode silica-based optical fibers //IEEE transactions on nuclear science. – 2013. – T. 60. – №. 6. – C. 4305-4313.
73. Alessi A. et al. Effect of irradiation temperature on the radiation induced attenuation of Ge-doped fibers //2016 16th European Conference on Radiation and Its Effects on Components and Systems (RADECS). – IEEE, 2016. – C. 1-5.
74. Alessi A. et al. Irradiation temperature influence on the in situ measured radiation induced attenuation of Ge-doped fibers //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2017. – T. 64. – №. 8. – C. 2312-2317.
75. Alessi A. et al. Coupled irradiation-temperature effects on induced point defects in germanosilicate optical fibers //Journal of materials science. – 2017. – T. 52. – №. 18. – C. 10697-10708.
76. Kuhnenn, J., Schumann, O. J., Weinand, U., Wolf, R. *in: 16th European Conference on Radiation and Its Effects on Components and Systems (RADECS) 2016*
77. Friebele E. J. et al. Correlation of single-mode fiber radiation response and fabrication parameters //Applied optics. – 1991. – T. 30. – №. 15. – C. 1944-1957.
78. Morita Y., Kawakami W. Dose rate effect on radiation induced attenuation of pure silica core optical fibres //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1989. – T. 36. – №. 1. – C. 584-590.
79. Blanc J. et al. Irradiation of Radiation-Tolerant Single-Mode Optical Fibers at Cryogenic Temperature //Journal of Lightwave Technology. – 2017. – T. 35. – №. 10. – C. 1929-1935.

80. Абрамов А. В. Термостимулированные переходы радиационных центров окраски в волоконных световодах на основе чистого кварцевого стекла //Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – №. 2. – С. 226-230.
81. Дианов Е. М. и др. Влияние температуры и уровня оптической мощности на наведенное поглощение в стеклянных волоконных световодах на основе чистого кварцевого стекла //Квантовая электроника. – 1981. – Т. 8. – №. 9. – С. 1935-1944.
82. Girard S. et al. Transient optical absorption in pulsed-X-ray-irradiated pure-silica-core optical fibers: Influence of self-trapped holes //Journal of non-crystalline Solids. – 2006. – Т. 352. – №. 23-25. – С. 2637-2642.
83. Bogatyryov V. A. et al. Super-high-strength metal-coated low-hydroxyl low-chlorine all-silica optical fibers //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1996. – Т. 43. – №. 3. – С. 1057-1060.
84. Girard S. et al. Recent advances in radiation-hardened fiber-based technologies for space applications //Journal of Optics. – 2018. – Т. 20. – №. 9. – С. 093001.
85. Friebele E. J., Gingerich M. E., Griscom D. L. Survivability of optical fibers in space //Optical materials reliability and testing: Benign and adverse environments. – International Society for Optics and Photonics, 1993. – Т. 1791. – С. 177-189.
86. Friebele E. J. et al. Optical fiber sensors for spacecraft: applications and challenges //Photonics for Space Environments IX. – International Society for Optics and Photonics, 2004. – Т. 5554. – С. 120-132.
87. Buret T. et al. Fibre optic gyroscopes for space application //Optical Fiber Sensors. – Optical Society of America, 2006. – С. MC4.
88. Friebele E. J., Gingerich M. E., Griscom D. L. Survivability of optical fibers in space //Optical materials reliability and testing: Benign and adverse environments. – International Society for Optics and Photonics, 1993. – Т. 1791. – С. 177-189.

89. Jin J. et al. Effect of color center absorption on temperature dependence of radiation-induced attenuation in optical fibers at near infrared wavelengths //Journal of Lightwave Technology. – 2013. – Т. 31. – №. 6. – С. 839-845.
90. Valle M. J. L. et al. Radiation-induced loss predictions for pure silica core polarization-maintaining fibers //Reliability of Optical Fiber Components, Devices, Systems, and Networks III. – International Society for Optics and Photonics, 2006. – Т. 6193. – С. 61930J.
91. Kirchhof J. et al. A new MCVD technique for increased efficiency of dopant incorporation in optical fibre fabrication //Crystal research and technology. – 1990. – Т. 25. – №. 2. – С. K29-K34.
92. Бурков В. Д., Иванов Г. А. Физико-технологические основы волоконно-оптической техники. – 2007.
93. Бюргановская Г. В., Гвоздев Е. Г., Хованович А. И. Дозиметры на основе стекол с изменяющейся при облучении оптической плотностью //Атомная энергия. Т. 21, июль. – 1966. – С. 38.
94. Griscom D. L., Friebele E. J. Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: Atomic chlorine, delocalized E' centers, and a triplet state //Physical Review B. – 1986. – Т. 34. – №. 11. – С. 7524.
95. Nishikawa H. et al. Defects and optical absorption bands induced by surplus oxygen in high-purity synthetic silica //Journal of Applied Physics. – 1989. – Т. 65. – №. 12. – С. 4672-4678.
96. Carvalho W. et al. Raman spectra and oxygen-related absorption bands in pure silica core fibres //Journal of Raman spectroscopy. – 1985. – Т. 16. – №. 5. – С. 330-331.
97. Lemaire P. J. Hydrogen-induced losses and their effects on optical fiber reliability //Fiber Optics Reliability and Testing: A Critical Review. – International Society for Optics and Photonics, 1993. – Т. 10272. – С. 1027207.

98. Hibino Y., Hanawa F., Horiguchi M. Drawing-induced residual stress effects on optical characteristics in pure-silica-core single-mode fibers //Journal of Applied Physics. – 1989. – Т. 65. – №. 1. – С. 30-34.
99. Park Y. et al. Residual stresses in a doubly clad fiber with depressed inner cladding (DIC) //Journal of Lightwave Technology. – 1999. – Т. 17. – №. 10. – С. 1823-1834.
100. Pinnow D. A. et al. Fundamental optical attenuation limits in the liquid and glassy state with application to fiber optical waveguide materials //Applied Physics Letters. – 1973. – Т. 22. – №. 10. – С. 527-529.
101. Biriukov A. S. et al. Theoretical Investigation of Metal Coating Deposition on Optical Fibers by Freezing Technique. The Model of the Process //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1998. – Т. 531.
102. Bogatyryov V. A. et al. Super-high-strength hermetically metal-coated optical fibres //Soviet lightwave communications. – 1991. – Т. 1. – №. 3. – С. 227-234.
103. Bruckner R. R. Bruckner, J. Non-Cryst. Solids 5, 123 (1970) //J. Non-Cryst. Solids. – 1970. – Т. 5. – С. 123.
104. Дианов Е. М. и др. Радиационно-оптические свойства волоконных световодов на основе кварцевого стекла (обзор) //Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10. – №. 3. – С. 473-496.
105. Firstov S. V. et al. Effect of gamma-irradiation on the optical properties of bismuth-doped germanosilicate fibers //Optical Materials Express. – 2016. – Т. 6. – №. 10. – С. 3303-3308.
106. Firstov S. V. et al. Radiation-induced absorption in bismuth-doped germanosilicate fibres //Quantum Electronics. – 2017. – Т. 47. – №. 12. – С. 1120.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Tomashuk A. L., Salgansky M. Yu., Kashaykin P. F., Khopin V. F., Sultangulova A. I., Nishchev K. N., Borisovsky S. E., Guryanov A. N., and Dianov E. M., Enhanced Radiation Resistance of Silica Optical Fibers Fabricated in High O<sub>2</sub> Excess Conditions //Journal of Lightwave Technology. – 2014. – Т. 32. – №. 2. – С. 213-219.
- A2. Kashaykin P.F., Tomashuk A.L., Salgansky M.Y., Abramov A.N., Nishchev K.N., A.N. Guryanov, E.M. Dianov, Radiation-Induced Attenuation in Silica Optical Fibers Fabricated in High O<sub>2</sub> Excess Conditions //Journal of Lightwave Technology. – 2015. – Т. 33. – №. 9. – С. 1788-1793.
- A3. Kashaykin P.F., Tomashuk A. L., Salgansky M. Yu., Abramov A. N., Iskhakova L. D., Lobanov N. S., Nishchev K. N., Guryanov A. N., Dianov E. M. Silica optical fibers with high oxygen excess in the core: a new type of radiation-resistant fiber //Micro-structured and Specialty Optical Fibres IV. – SPIE Proc., – 2015. – Т. 9507. – С. 950705
- A4. Kashaykin, P. F., Tomashuk, A. L., Salgansky, M. Y., Guryanov, A. N., Dianov, E. M. Anomalies and peculiarities of radiation-induced light absorption in pure silica optical fibers at different temperatures, //Journal of Applied Physics. – 2017. – Т. 121. – №. 21. – С. 213104.
- A5. Kashaykin P. F., Tomashuk A. L., Salganskii M. Yu., Guryanov A. N., Dianov E. M. Influence of drawing conditions on radiation-induced attenuation of pure silica-core fibers in the near-IR range //Micro-Structured and Specialty Optical Fibres V. – SPIE Proc., – 2018. – Т. 10681. – С. 1068110.
- A6. Kashaykin P. F. Gamma Radiation Induced Attenuation in Ge-doped Fibers in Near IR Range: Influence of Irradiation Temperature and Doping Level, GeY-center //Optical Sensors– OSA Advanced Photonics Proc., – 2018. – С. JTU6A.1.

- A7. Kashaykin P.F., Tomashuk A.L., Khopin V.F., Firstov S.V., Guryanov A.N., Dianov E.M. Observation of radiation-induced absorption of self-trapped holes in Ge-doped silica fiber in near infrared range at reduced temperature //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Т. 496. – С. 24-28.
- A8. Кашайкин П. Ф., Томашук А. Л., Хопин В. Ф., Гурьянов А. Н., Семёнов С. Л., Дианов Е. М. Новый радиационный центр окраски в световодах из германосиликатного стекла //Квантовая электроника. – 2018. – Т. 48. – №. 12. – С. 1143-1146.
- A9. Кашайкин П.Ф., Томашук А.Л., Салганский М.Ю., Азанова И.С., Цибиногина М.К., Димакова Т.В., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. Прогнозирование радиационно-наведенного поглощения света в волоконных световодах с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла в космических применениях //Журнал технической физики. – 2019. – Т.89. –№. 5. – С. 752-758.
- A10. Томашук А.Л., Дворецкий Д.А., Лазарев В.А., Пнев А.Б., Карасик В.Е., Салганский М.Ю., Кашайкин П.Ф., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. Отечественные радиационно-стойкие волоконные световоды //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. – 2016. – №. 5. – С.110-124.
- A11. Томашук А.Л., Салганский М.Ю., Кашайкин П.Ф., Хопин В.Ф., Пнев А.Б., Карасик В.Е., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. «Радиационно-стойкий волоконный световод, способ его изготовления и способ повышения радиационной стойкости волоконного световода (варианты)», Патент РФ на изобретение № 2537523. Заявка № 2013141980, входящий номер ФИПСа № 064255, дата подачи (приоритета) 13.09.2013 г.

- A12. Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю., Томашук А.Л., Абрамов А.Н., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Нищев К.Н., Дианов Е.М. Радиационно-стойкие световоды, изготовленные методом MCVD //Сборник трудов 12-ой Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применения», Изд. Мордовского ун-та. – 2013. – С. 66.
- A13. Султангулова А.И., Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю., Томашук А.Л., Абрамов А.Н., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Нищев К.Н., Дианов Е.М. Оптические потери в волоконных световодах после  $\gamma$ -облучения сверхвысокими (мегагрейнными) дозами //Сборник трудов 12-ой Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применения», Изд. Мордовского ун-та. – 2013. – С. 69.
- A14. Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю., Томашук А.Л., Абрамов А.Н., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Нищев К.Н., Дианов Е.М. Повышение радиационной стойкости волоконных световодов в технологии MCVD //Фотон-экспресс. – 2013. – №. 6. – С. 152-153.
- A15. Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю. Получение MCVD – методом фторированного кварцевого стекла и волоконных световодов на его основе с повышенной радиационной стойкостью //Тезисы докладов 2-го симпозиума, 7-ой школы молодых учёных «Новые высокочистые материалы» – 2013. С. 99.
- A16. Султангулова А.И., Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю., Томашук А.Л., Абрамов А.Н., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. Оптические потери в волоконных световодах после  $\gamma$ -облучения сверхвысокими (мегагрейнными) дозами //Аннотация докладов в 3 томах. Том 2. Экспериментальная электроника и сенсорика. Радиационные технологии. Теоретическая физика и математическое моделирование (прикладная математика). Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014. – 2014. С. 178-179.

- A17. Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю. Волоконные световоды на основе кварцевого стекла, стойкие к воздействию радиации // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014». – 2014. С. 89-90.
- A18. Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю., Томашук А.Л., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. Сравнение отечественных и зарубежных волоконных световодов по радиационной стойкости // Сборник трудов 13-ой Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применения», Изд. Мордовского ун-та. – 2014. – С. 68.
- A19. Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю. Радиационно-стойкие волоконные световоды, разработанные в ИХВВ-НЦВО РАН: сравнение с зарубежными аналогами // Труды XV Всероссийской конференции и VIII Школы молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» Н. Новгород. – 2015. – С. 125.
- A20. Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю., Томашук А. Л. Получение волоконных световодов на основе кварцевого стекла, легированного фтором, обладающих повышенной радиационной стойкостью // Труды IV Международной конференции по химии и химической технологии, Ереван, – 2015. – С. 155-156.
- A21. Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю., Томашук А.Л., Нищев К.Н., Дианов Е.М. Радиационная стойкость волоконных световодов при низких температурах // Сборник трудов 14-ой Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применения», Изд. Мордовского ун-та. – 2015. – С. 70.
- A22. Кашайкин П.Ф., Салганский М.Ю., Томашук А.Л., Лобанов Н.С., Нищев К.Н., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. Влияние температуры на радиационно-

наведенное поглощение света в волоконных световодах //Фотон-экспресс. – 2015. – №. 6. – С. 138-139.

A23.Кашайкин П.Ф., Томашук А.Л., Салганский М.Ю., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. Радиационно-индуцированные автолокализованные дырочные состояния в сетке стекла волоконных световодов из нелегированного SiO<sub>2</sub> //Фотон-экспресс. – 2017. – Т. 6. – №. 6. – С. 264-265.