

07

## Корреляция между концентрацией примесей и ангармонизмом деформационных колебаний в кварцевых волоконных световодах

© И.В. Александров, Г. Мело Мелчор, Д.Н. Виноградов,  
М.П. Петров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: mpetr.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 17 января 2006 г.

С помощью пикосекундной техники вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) исследована генерация стоксовых компонент высших порядков в кварцевом волокне, легированном германием с концентрацией порядка 10 и 45 mol.%. Обнаружено уменьшение ангармонизма вибрационных колебаний при увеличении концентрации германия. Обсуждается возможность появления обнаруженного эффекта за счет увеличения энергии диссоциации и силовых констант в колеблющихся комплексах.

PACS: 78.20.-e, 42.79.Jn

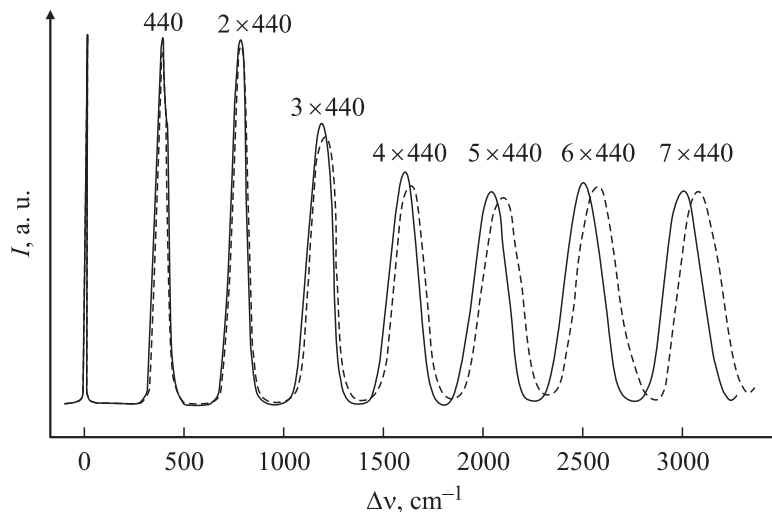
При изготовлении волоконных световодов (ВС) широко используется легирование окиси кремния окислами германия, фосфора или другими элементами для придания волокну наперед заданных свойств. Германий является главной примесью для создания требуемого профиля показателя преломления в сердцевине волокна. Хорошо известно также, что допирование германием обеспечивает повышение коэффициента усиления в волоконных усилителях на основе вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) [1]. Этот коэффициент относительно невелик (порядка  $5 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ ) в стандартных ВС, которые содержат около 4 mol.%  $\text{GeO}_2$ , но может возрастать с увеличением концентрации германия. Так легирование волокон 75 mol.%  $\text{GeO}_2$  увеличивает коэффициент усиления для излучения с частотным сдвигом стоксовых компонент в  $440 \text{ cm}^{-1}$  до  $300 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$  [1]. Явление ВКР в допированных волокнах может быть использовано также и

для создания динамической оптической памяти, полностью оптических логических элементов и регенераторов оптических импульсов [2]. Имеется также множество и других практических применений кварцевых ВС, легированных германием. Так, волоконные брэгговские решетки, записываемые в легированном германием волокне, стали важнейшим компонентом в волоконных системах связи и волоконных датчиках. Добавление в кварцевое волокно различных примесей может приводить и к негативным последствиям, в частности, к структурным дефектам, что вызывает увеличение потерь [3]. Несмотря на очень большой интерес к легированным волокнам и большой объем исследований, проведенных в этой области, многие аспекты структурных свойств таких волокон, а также параметров колебаний кремниевых и германиевых групп в волокне остаются еще недостаточно изученными.

В настоящем сообщении мы представляем результаты исследований ВКР в Ge-допированных кварцевых ВС. Концентрация Ge варьировалась от 10 до 45 молярных процента.

Было зарегистрировано появление спектральных сдвигов для обертонов полос ВКР при увеличении концентрации германия и выдвинуто предположение, что это связано с изменением силовых констант и энергии диссоциации колеблющихся комплексов.

Экспериментальная установка, использованная в настоящей работе, подробно описана ранее в [4]. Исследуемые ВС имели ступенчатый профиль показателя преломления в пластиковую оболочку. Образцы с низкой концентрацией германия производства Научного центра волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН имели типичные для многомодовых волокон значения диаметра сердцевины  $50\ \mu\text{m}$ . Длина ВС составляла при этом 5–100 м. Образцы волокон с высокой концентрацией германия 45% производства фирмы Corning Incorporated имели диаметр сердцевины  $6\ \mu\text{m}$  и длину порядка 30 м. Излучение импульсного лазера фокусировалось на торец волокна с помощью микрообъектива с числовой апертурой меньше числовой апертуры волокна, с тем чтобы гарантировать эффективный ввод лазерного луча в сердцевину волокна. Во всех случаях обеспечивалось преимущественно приосевое возбуждение низших мод, чтобы избежать распространения света в оболочке. Для возбуждения ВКР использовались в основном одиночные импульсы второй гармоники (с длиной волны 532 nm) YAG:Nd лазера. Длительность импульсов составляла 35 ps, излучаемая пиковая мощность была  $10^4$ – $10^5$  W. В отдельных



Спектры ВКР для кварцевого волокна, допированного германием. Сплошная линия — 10 mol.%, пунктирная — 45 mol.% германия. По оси абсцисс отложены частотные сдвиги ВКР, по оси ординат приведены нормированные величины интенсивности ВКР (в произвольных единицах).

случаях использовался цуг импульсов. Накачка и стоксовы компоненты ВКР, излучаемые на выходе волокна, направлялись на входную щель спектрографа СТЕ-1 (фирмы ЛОМО), оборудованного компактной фотоприемной линейкой. При необходимости прямое визуальное наблюдение излучения накачки и стоксовых компонент осуществлялось с помощью проектирования изображения выхода спектрографа на экран, расположенный в фокальной плоскости спектрографа.

На рисунке представлены спектры ВКР кварцевых волокон, легированных германием с концентрацией 10 и 45 mol.%. Отличительная особенность ВКР спектров для ВС с малыми потерями заключается в появлении большого числа обертонов (высших стоксовых порядков). На рисунке видно, что стоксовой полосе ВКР, которая принадлежит фундаментальному колебанию (с частотным сдвигом около  $440 \text{ cm}^{-1}$ ), в легированном германием кварцевом волокне сопутствуют обертона вплоть до седьмого стоксова порядка. Причем отчетливо наблюдается монотонное увеличение частотного сдвига для высших стоксовых порядков для волокон с 45%-ной концентрацией Ge по сравнению с

волокнами 10%-ной концентрации Ge. Из этих данных рассчитывались константы ангармоничности. Из рисунка видно, что ширина полосы фундаментального колебания ( $440 \text{ cm}^{-1}$ ) имеет то же самое значение как для высоко-, так и для низколегированных образцов, что фактически означает, что эффективность взаимодействия фундаментального колебания с другими колебаниями не зависит от концентрации примеси. В то же время наблюдается уширение полос для высших порядков, также независимое от концентрации примеси.

Фундаментальные колебания, ответственные за комбинационное рассеяние для Ge-допированного кварцевого волокна, хорошо известны и интерпретированы в [5]. Наиболее интенсивная полоса КР с частотой  $440 \text{ cm}^{-1}$  возникает за счет деформационных колебаний тетраэдрических кремниевых групп, в то время как аномально узкая полоса с  $490 \text{ cm}^{-1}$  считается обусловленной вибрационными колебаниями дефектных групп, в которых дефектность означает отсутствие кремния в одной из химических связей. Легирование германием приводит к ослаблению (а при высокой концентрации германия и к полному исчезновению) этой полосы. Это означает, что атомы германия захватываются этими дефектами. Другими словами, атомы германия не разрушают Si—O связь, а лишь занимают вакантные места, в которых отсутствуют атомы кремния. Строгий теоретический расчет спектра ВКР в сложной многоатомной стекольной структуре с учетом ангармонизма колебаний не представляется возможным. Однако для качественного анализа можно воспользоваться теорией для ангармонических колебаний двухатомной молекулы. В соответствии с [6] измеренная колебательная частота  $\nu$  и частота обертона  $\nu_{ob}$  связаны с фундаментальной частотой гармонического колебания  $\omega$  и константой ангармоничности  $\chi$  следующим образом [6]:

$$\nu = \omega(1 - 2\chi), \quad \nu_{ob} = 2\omega(1 - 3\chi), \dots \quad (1)$$

и т. д. Здесь

$$\chi = ha / [4\pi(2D\mu)^{1/2}], \quad (2)$$

$$\omega = (K/\mu)^{1/2}/2\pi, \quad (3)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $a$  — численный коэффициент, зависящий от конкретного вида потенциала ангармонического осциллятора,  $D$  — энергия диссоциации двухатомной молекулы,  $\mu$  — ее приведенная масса,  $K$  — силовая постоянная. Приведенные соотношения справедливы, если  $\chi \ll 1$ . В случае 10%-ной (молярной) концентрации Ge в легированном волокне рассчитанные значения  $\chi$  были опубликованы ра-

нее [4,7] и для полос с частотой вблизи  $440 \text{ cm}^{-1}$  величина  $\chi \approx 4 \cdot 10^{-3}$  (при  $\omega = 446 \text{ cm}^{-1}$ ). Подобный расчет для 45%-ной (молярной) концентрации Ge (в соответствии с рисунком) дает величину  $\chi \approx 3 \cdot 10^{-3}$  (при погрешности в оценке  $\chi$ , равной  $\pm 10\%$ ).

Как видно из соотношений (2) и (3), при замене кремния на германий в молекуле могут измениться  $D$ ,  $K$  и  $\mu$ . Изменение массы в данном случае не должно играть существенной роли, так как при деформационных колебаниях тетраэдров ВКР обусловлено в основном колебаниями кислорода, а не кремния или германия [5]. Поэтому наиболее вероятно, что уменьшение константы ангармоничности (и возможно увеличение фундаментальной частоты молекулярных колебаний) обусловлено увеличением  $D$  и  $K$ , поскольку ионизационный потенциал германия выше, чем кремния (7.85 и 7.39 eV соответственно).

Значительное уширение стоковых компонент высших порядков по сравнению с первой стоковой компонентой легко объяснить неоднородной природой уширения (разбросом значений  $\chi$  и  $\omega$  для различных тетраэдров), поскольку в этом случае ширина полосы возрастает с увеличением номера стоковой компоненты. Однако отметим, что это сугубо качественные выводы в силу слишком упрощенной модели, использованной для описания ангармонизма колебаний в исследованных волокнах. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что экспериментальные исследования высших стоковых компонент обеспечивают уникальную возможность обнаружения весьма слабых изменений в структуре кварцевого стекла, обычно недостижимую при исследованиях КР, инфракрасных спектров или низших стоковых порядков ВКР.

## Список литературы

- [1] Курков А.С., Дианов Е.М. // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. В. 10. С. 881–900.
- [2] Belotitskii V.I., Kuzin E.A., Petrov M.P., Spirin V.V. // Electron. Lett. 1993. V. 29. N 1. P. 49–50.
- [3] Grison D.L. // SPIE Proceedings. 1985. V. 541. P. 38–59.
- [4] Aleksandrov I.V., Nesterova Z.V., Petrovskii G.T. // Journ. of Non-Cryst. Sol. 1990. V. 123. P. 223–229.
- [5] Walfaren G.E., Stone J. // Appl. Spectr. 1975. V. 29. N 4. P. 337–344.
- [6] Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул, М. 1970. 347 с.
- [7] Нестерова З.В., Александров И.В. // Ж. прикл. спектр. 1986. Т. 45. № 4. С. 670–676.