

07;12

Взаимодействие молекулярного водорода с легированным кварцевым стеклом сердцевины оптических волокон при повышенных температурах

© А.В. Ланин, К.М. Голант, И.В. Николин

Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: lanin@fo.gpi.ru

(Поступило в Редакцию 30 декабря 2003 г. В окончательной редакции 13 мая 2004 г.)

Волоконные световоды с сердцевинами из германосиликатного, фосфосиликатного и нитросиликатного стекла насыщались молекулярным водородом при давлении 10 МПа и комнатной температуре. Предварительно насыщенные отрезки световодов выдерживались в атмосфере водорода при том же неизменном давлении и различных фиксированных температурах до 700°C. Измерения спектров пропускания отрезков волокон проводились „in-situ“ при постоянной температуре через равные промежутки времени. Кинетика химического взаимодействия водорода со стеклом исследовалась по возрастанию линий оптического поглощения на обертонах ОН и NH групп.

Введение

Интерес к взаимодействию водорода с оптическими волокнами вызван главным образом экспериментальными данными о его влиянии на принципиально важные для многих применений характеристики световодов, такие как спектр затухания оптического сигнала, радиационно-наведенные потери и фоточувствительность.

Хорошо известно, что стекла газопроницаемы, особенно по отношению к водороду и гелию [1]. Растворенный в стекле водород „залечивает“ радиационные центры окраски — микродефекты, возникающие в стекле под воздействием ионизирующего излучения, и снижает тем самым дополнительные оптические потери [2].

Прием насыщения оптоволокна молекулярным водородом используется и в технологии изготовления внутриволоконных брэгговских решеток [3]. Повышение фоточувствительности методом насыщения волокна молекулярным водородом играет принципиальную роль, например, при создании волоконных лазеров и усилителей на эффекте вынужденного комбинационного рассеяния в фосфосиликатных оптических волокнах [4,5]. Использование методики наводораживания повышает фоточувствительность фосфосиликатных волокон до уровня, достаточного для записи брэгговских решеток излучением ArF-экимерного лазера на длине волны 193 nm [6].

В то же время молекулы водорода в кварцевом стекле вызывают дополнительное резонансное поглощение света, которое имеет сложный спектр [7]. При повышенных температурах водород взаимодействует с атомами кислорода сетки стекла и встраивается в нее в виде гидроксильных групп. Обертон оптического резонансного поглощения ОН групп на длине волны 1.38 μm приходится на важный для телекоммуникаций

спектральный диапазон, поэтому возрастание их концентрации ухудшает характеристики линии связи.

Ранее было показано [8,9], что при температурах до 500°C диффузия молекулярного водорода в плавленом кварце происходит по междоузлиям без значительного химического взаимодействия с сеткой стекла. Однако остается актуальной задача определения температурной зависимости химического взаимодействия водорода с сердцевинами волоконных световодов с разным уровнем легирования различными примесями. Решение этой задачи позволит определить оптимальные температуры насыщения оптических волокон молекулярным водородом, при которых еще не возникает заметного химического взаимодействия. Такие данные дают возможность оптимизировать процесс насыщения, так как повышение температуры заметно сократит время, необходимое для полного насыщения образцов газами. Например, при температурах до 100°C для достижения максимальной (равновесной с окружающей газовой средой) концентрации водорода в стандартном оптическом волокне необходимо около 20 h. Повышение же температуры до 300°C сокращает это время до нескольких часов, а при 500°C на весь процесс уходят минуты.

Экспериментальная установка, процедура и образцы

До настоящего времени основная масса экспериментов по исследованию эффектов насыщения волоконных световодов молекулярным водородом проводилась без непосредственного контроля динамики вхождения газа в сетку стекла. Как правило, образцы волокна помещали в герметичный сосуд, наполняли его газом и выдерживали некоторое время при определенной температуре. После этого волокно извлекали из сосуда для проведения

оптических измерений. Недостатком такой методики является невозможность контролировать непосредственно в процессе насыщения водородом эволюцию оптических характеристик образцов и тем самым динамику наводо-раживания.

Ключевым пунктом в постановке наших экспериментов были разработка и использование специальной камеры для насыщения волоконных световодов молекулярным водородом, которая позволила методами оптической спектроскопии наблюдать за динамикой вхождения и взаимодействия водорода с атомами сетки стекла при комнатных и повышенных температурах. Мониторинг интенсивностей пиков поглощения, характерных для растворенных в стекле молекул и вновь образующихся в результате реакций при повышенных температурах атомарных групп, позволил провести анализ динамики изменения их концентраций.

Созданная для насыщения световодов молекулярным водородом установка представляет собой сосуд высокого давления в виде трубки-реактора, соединенной с двумя „стаканами“ из нержавеющей стали (рис. 1). Образец исследуемого оптического волокна укладывается петлями в реактор, а через уплотнения во фланцах наружу выводятся его концы, к которым можно подключить внешнюю спектрометрическую аппаратуру. Суммарная длина оптического волокна в камере составляет 10 м. Реактор снабжен внешним нагревательным элементом, что позволяет следить за динамикой изменения оптических спектров при температурах в реакторе до 700°C. Конструкция установки позволяет локально нагревать образец волокна практически без увеличения давления в камере во всем диапазоне рабочих температур.

Эксперимент с каждым образцом световода проводился в два этапа. На первом этапе образец насыщался молекулярным водородом при комнатной температуре. По временной динамике изменения пика поглощения на длине волны 1.24 μm , соответствующего первому обертому колебаниям молекулы водорода [7], делались выводы о степени насыщения.

На втором этапе насыщенные растворенным молекулярным водородом оптические волокна выдерживались

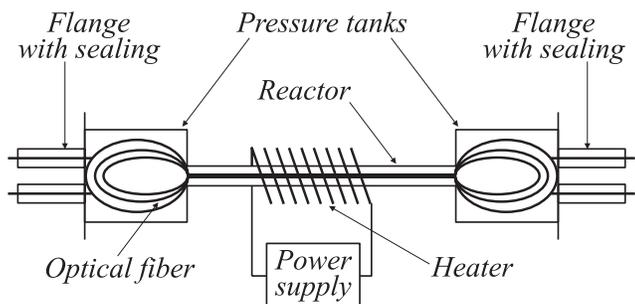


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для насыщения оптических волокон молекулярным водородом с возможностью мониторинга спектров пропускания.

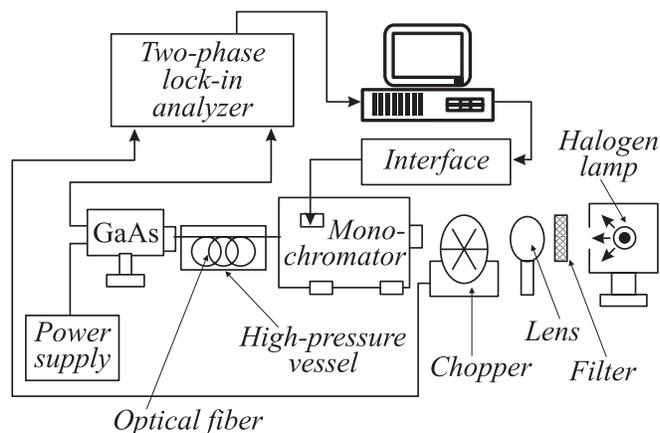


Рис. 2. Схема установки для измерения спектров поглощения.

при различных температурах выше комнатной. Волокна при нагревании находились в атмосфере водорода при практически постоянном давлении. На данном этапе основное внимание было уделено полосе поглощения в районе 1.4 μm , ассоциируемой с комбинацией Si–OH (1.385 μm) [7,10,11], Ge–OH (1.41 μm) [10,11] и H₂O (1.42 μm) [11], а также полосе Si–NH (1.505 μm), проявляющейся в световодах с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного азотом [12].

Спектры поглощения измерялись на автоматизированной установке, схема которой представлена на рис. 2. Отфильтрованный и отдиафрагмированный свет галогенной лампы через прерыватель фокусируется кварцевой линзой на входную щель монохроматора. Изображение выходной щели монохроматора фокусируется объективом на торце волокна, часть которого загружена в камеру для насыщения молекулярным водородом (рис. 1). Регистрация интенсивности прошедшего через систему света осуществляется в режиме модуляции при помощи фотодиода на основе GaAs, сигнал с которого поступает на вход синхронного детектора. Компьютер управляет настройкой монохроматора на измеряемую длину волны и периодически считывает информацию с синхронного детектора, аккумулируя ее в файле данных. Динамический диапазон установки составляет ≈ 20 dB. Возможный спектральный диапазон измерения 190–1700 nm. В данной работе регистрировались спектры поглощения световодов в диапазоне 1000–1600 nm.

Основные параметры исследованных световодов представлены в табл. 1. Образец 1 — стандартный световод SMF-28 компании „Corning“ с сердцевиной из германо-силикатного стекла. Образец 2 — германо-силикатный световод, произведенный методом MCVD, содержащий около 26 mol.% GeO₂ в сердцевине. Образец 3 — световод, произведенный методом MCVD, с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного фосфором. Образец 4 — световод с сердцевиной из кварцевого стек-

Таблица 1. Параметры образцов волоконных световодов

Номер образца	Материал/диаметр сердцевины	Материал/диаметр оболочки	Тип	Разница показателей преломления стекол сердцевины и оболочки
1	Ge:SiO ₂ /8.5 μm	SiO ₂ /125 μm	Одномодовый	0.0055
2	Ge:SiO ₂ /19.2 μm	SiO ₂ /125 μm	Многомодовый	0.035
3	P:SiO ₂ /19.5 μm	SiO ₂ /125 μm	Многомодовый	0.01
4	N:SiO ₂ /10 μm	SiO ₂ /125 μm	Многомодовый	0.042

ла, легированного азотом, произведен по технологии внутреннего плазмохимического осаждения кварцевого стекла [12].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате насыщения оптических волокон молекулярным водородом увеличивается оптическое поглощение в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне (рис. 3). При этом повышается общий уровень оптических потерь, а также возникают хорошо различимые полосы поглощения, соответствующие различным колебательным состояниям H₂. По данным [13], поглощение 3.4 dB/km на длине волны 1.24 μm соответствует концентрации молекулярного водорода в сетке стекла 10¹⁸ см⁻³. Таким образом, концентрация молекулярного водорода в насыщенных при комнатных температурах образцах 1–4 можно оценить как 3.78 · 10²⁰, 4.29 · 10²⁰, 2.64 · 10²⁰ и 1.7 · 10²⁰ см⁻³ соответственно.

Отметим, что на данной стадии в образцах не было отмечено роста оптического поглощения на гидроксильных группах, поскольку молекулярный водород при комнатных температурах практически не взаимодействует химически с сеткой стекла, но наблюдался рост поглощения, связанный с растворением молекулярного водорода в стекле. Это означает, что скорость диффузии H₂ при температуре около 20°C значительно превышает скорость образования гидроксильных групп из-за химического взаимодействия. Таким образом, до начала каких-либо циклов отжига система H₂–SiO₂ находилась в термодинамическом равновесии, т. е. волокно было насыщено молекулярным водородом. Измерения показали, что при последующем нагреве концентрация молекулярного водорода в сетке стекла с погрешностью 2% оставалась неизменной.

Активное встраивание водорода в стекло с образованием гидроксильных и NH групп становилось заметным при нагревании образцов до различных температур выше комнатной. Температуры начала процесса взаимодействия составляли 300°C для световода 1, 200°C — для световода 2 и 400°C — для световода 3 и 4.

Спектры наведенного поглощения с помощью математического пакета ORIGIN разлагались на полосы, соответствующие различным гидроксильным и NH группам. Это позволило определить вклад каждой из полос в наведенное поглощение и проследить динамику их нарастания.

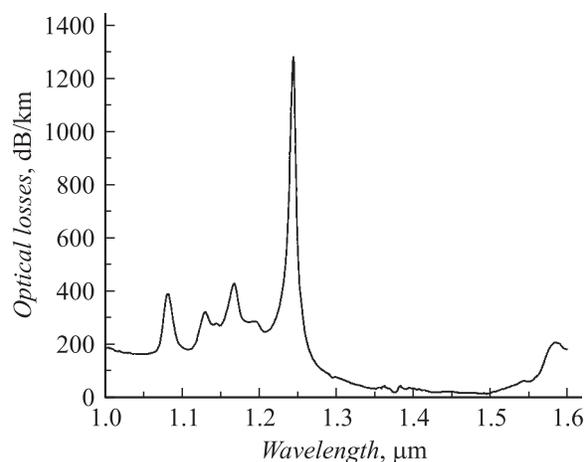


Рис. 3. Спектр оптического поглощения образца 1, насыщенного при комнатной температуре молекулярным водородом. Видны линии поглощения H₂, растворенного в кварцевом стекле (1.24, 1.59, 1.54, 1.197, 1.168, 1.146, 1.132 и 1.083 μm), характерные для всех исследованных образцов.

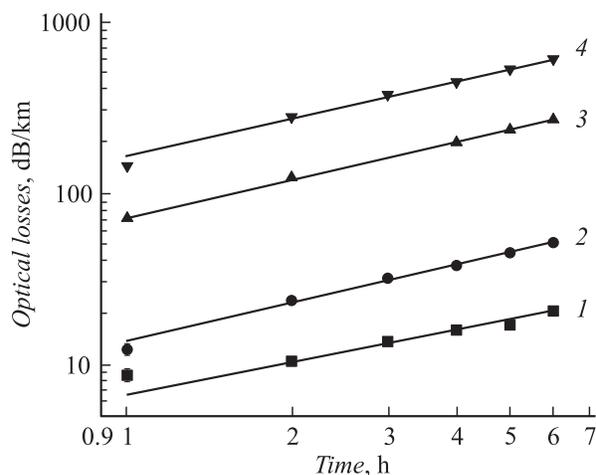


Рис. 4. Динамика роста оптических потерь, вызванных поглощением на NH группах (1.505 μm) для световода 4. 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600, 4 — 650°C.

Таблица 2. Значения x для исследованных световодов

Номер образца	Si–ОН группы (1.39 μm)	Ge–ОН группы (1.41 μm)	Молекулярная вода (1.42 μm)	Si–NH группы (1.505 μm)
1	0.79 \pm 0.02	–	–	–
2	0.85 \pm 0.04	0.93 \pm 0.04	–	–
3	0.92 \pm 0.05	–	0.76 \pm 0.02	–
4	–	–	–	0.71 \pm 0.02

Таблица 3. Значения аррениусовских параметров для исследованных световодов

Номер образца	k , dB/km \cdot h ^{x}		
	на 1.39 μm	на 1.41 μm	на 1.505 μm
1	$3.89 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{72.43}{RT}}$	–	–
2	$1.61 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{83.82}{RT}}$	$8.8 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{108.19}{RT}}$	–
3	Полученных экспериментальных данных недостаточно для вычисления предэкспоненциального множителя и энергии активации		
4	–	–	$3.51 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{95.04}{RT}}$

На рис. 4 представлены экспериментально полученные данные зависимости роста интенсивности полос поглощения со временем при выдержке в нагретом до различных температур состоянии насыщенного водородом световода 4. Аналогичная динамика роста оптических потерь наблюдается и для других исследованных световодов. Сплошными линиями отображены кривые роста поглощения на связанном с сеткой кварцевого стекла водороде в соответствии с аппроксимацией темпа химических реакций, которую можно представить в виде [14]

$$\Delta\alpha = k(T, p)t^x,$$

где $\Delta\alpha$ — рост оптических потерь (dB/km); $k(T, p)$ — константа пропорциональности как функция абсолютной температуры T и парциального давления p молекулярного водорода; t — время выдержки в нагретом состоянии (h); x — зависящая от типа оптоволокна постоянная, которую можно определить из аппроксимации (рис. 4).

Значения x для световодов 1–4 представлены в табл. 2.

Величину $k(T, p)$ можно рассматривать как константу скорости формирования химической связи в результате химического взаимодействия с водородом. Температурная зависимость $k(T, p)$ при постоянном давлении водорода выражается уравнением Аррениуса [14]

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}},$$

где A — константа, зависящая от состава стекла (dB/km \cdot h ^{x}); E — энергия активации реакции (kJ/mol); T — абсолютная температура (K); R — универсальная газовая постоянная (8.31 J/mol \cdot K).

Значения аррениусовских параметров, полученные из экспериментальных данных для различных световодов, приведены в табл. 3. В световоде 1 при нагреве до 400°C не отмечено значительного роста потерь в коротковолновой области спектра. Дополнительные оптические потери не превышали 30 dB/km для каждой температуры. Не наблюдалось возрастания потерь и в длинноволновой части спектра. Не было зафиксировано явно выраженной полосы Ge–ОН (1.41 μm).

В световоде 2 основной рост потерь был вызван поглощением на гидроксильных группах Si–ОН (1.385 μm) и Ge–ОН (1.41 μm). Отмечен интенсивный рост коротковолнового края потерь (за 6 h при 250°C на длине волны 1 μm потери поднялись до 320 dB/km), в то время как роста длинноволнового края зафиксировано не было. Интенсивность поглощения на обертоне Ge–ОН (1.41 μm) была значительно выше, чем на обертоне Si–ОН (1.39 μm), что связано с высокой концентрацией германия в сердцевине световода (около 26 mol.%).

Особенностью световода 3 является резкий рост поглощения в длинноволновой области спектра, который не позволил продолжать эксперимент уже после 6 h нагрева при 400°C. Хотя при температуре 300°C роста оптического поглощения отмечено не было. Интенсивность поглощения на молекулярной воде (1.42 μm) оказалась выше, чем интенсивность поглощения на гидроксильных группах (1.39 μm). Характер роста поглощения при нагреве в данном образце очень схож с ростом наведенных потерь при облучении ультрафиолетовым (УФ) излучением фосфосиликатных световодов, насыщенных молекулярным водородом, когда также происходит увеличение поглощения на длинах волн

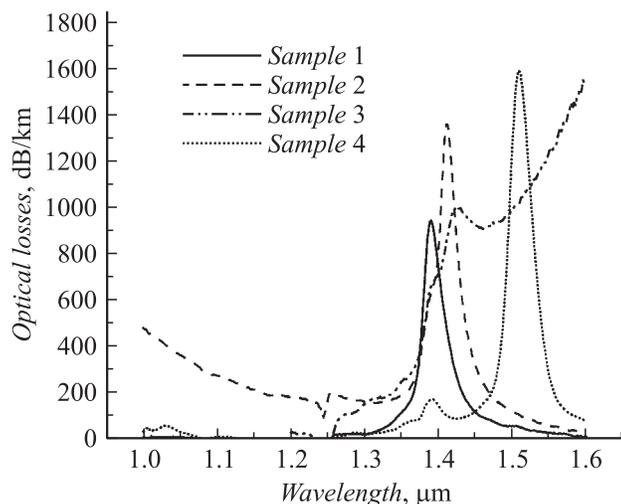


Рис. 5. Оптические потери в исследуемых образцах, наведенные в ходе эксперимента. Si—OH — 1.385 μm , Ge—OH — 1.41 μm , H₂O — 1.42 μm , Si—NH — 1.505 μm .

выше 1.6 μm , что дает интенсивное крыло в диапазоне 1.2–1.6 μm [11].

Примечательно, что в процессе нагрева легированных азотом световодов, насыщенных молекулярным водородом, темп роста поглощения на OH группах оказывается менее интенсивным по сравнению с темпом роста поглощения на NH группах в 1.5–4 раза в зависимости от температуры. В световоде 4 отмечен рост потерь в коротковолновом крае исследованного диапазона спектра.

На рис. 5 представлены результирующие спектры наведенных оптических потерь в исследованных световодах по окончании всех циклов отжига в атмосфере водорода. Уменьшение поглощения в диапазоне 1.08–1.24 μm при нагреве насыщенных молекулярным водородом световодов связано с уменьшением его растворимости в кварцевом стекле с ростом температуры и одновременными химическими реакциями с сеткой стекла с образованием OH и NH групп, что повлекло снижение интенсивности соответствующих ему полос поглощения.

Заключение

Скорости увеличения оптических потерь при нагревании образцов волоконных световодов, насыщенных молекулярным водородом, различаются в зависимости от состава стекла сердцевины. Неодинаковы и пороговые температуры, при которых начинается взаимодействие молекулярного водорода с разными силикатными матрицами. Соответственно для каждого типа световодов предложены температурные режимы скорейшего насыщения их H₂, при которых еще не происходит химического взаимодействия молекулярного водорода со стеклом.

Пороговые температуры сильно зависят от концентрации легирующего элемента в сердцевине световода. Так, если в стандартном низколегированном германосиликатном образце 1 массовое образование Si—OH начинается только при температурах 300°C, то в высоколегированном образце 2 это явление проявляет себя уже при 200°C. Интенсивность поглощения Si—OH групп на длине волны 1.39 μm достигает значения около 200 dB/km в образце 2 при 250°C перед выходом в насыщение, тогда как в низколегированном образце 1 поглощение не достигает этого значения даже при 350°C.

Отличительной особенностью поведения высоколегированного образца 2 является быстрый рост поглощения на Ge—OH группах, которое оказывается интенсивнее поглощения на группах Si—OH, тогда как в образце 1 с низким содержанием германия явно выраженной полосы на 1.41 μm вообще не было отмечено.

Нитросиликатная матрица сердцевины световода 4 оказалась значительно менее подвержена химическому взаимодействию с молекулярным водородом, несмотря на высокую (более 4 at.%) концентрацию азота в стекле. Полоса на 1.39 μm даже после выдерживания световода при $T = 650^\circ\text{C}$ оказывается на порядок менее интенсивной, чем в германосиликатных образцах, выдержанных при 250–350°C. Помимо полосы на 1.39 μm в световоде 4 присутствует более интенсивная полоса на 1.505 μm , ассоциируемая с поглощением на колебаниях связи Si—NH. Однако рост этой полосы начинается при сравнительно высоких, от 400°C, температурах.

В световоде 3, содержащем небольшую концентрацию фосфора, порог взаимодействия с молекулярным водородом выше, чем в германосиликатных образцах, но ниже, чем в световоде, легированном азотом.

Кроме роста поглощения на гидроксильных группах, надо отметить интенсивный рост длинноволнового края потерь в световоде 3 и коротковолнового края потерь в световоде 2.

Таким образом, кинетика взаимодействия стеклов с молекулярным водородом существенно зависит от их состава.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 01-02-16180).

Список литературы

- [1] Эсне В. Технология электровакуумных материалов. Т. 2. Силикатные материалы. М.; Л.: Энергия, 1968. 448 с.
- [2] Tomashuk A.L., Golant K.M., Dianov E.M. et al. // Proc. RADECS. 1999. P. 471–476.
- [3] Lemaire P.J., Atkins R.M., Mizrahi V. et al. // El. Lett. 1993. Vol. 29. P. 1191–1193.
- [4] Dianov E.M., Grekov M.V., Bufetov I.A. et al. // El. Lett. 1997. Vol. 33. N 18. P. 1542–1544.
- [5] Bufetov I.A., Bubeniv M.M., Larionov Y.V. et al. // Laser Phys. 2003. Vol. 13. N 2. P. 234–239.

- [6] *Malo B., Albert J., Bilodeau F.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65. N 4. P. 394–396.
- [7] *Stone J.* // *J. Lightwave Tech.* 1987. Vol. LT-5. N 5. P. 712–733.
- [8] *Lee R.W., Frank R.C., Swets D.E.* // *J. Chem. Phys.* 1962. N 36. P. 1062–1071.
- [9] *Shelby J.E.* // *J. Appl. Phys.* 1977. Vol. 48. N 8. P. 3387–3394.
- [10] *Uchida N., Uesugi N.* // *J. Lightwave Tech.* 1986. Vol. LT-4. N 8. P. 1132–1138.
- [11] *Semjonov S.L., Rybaltovsky A.A., Larionov Y.V.* et al. // *BGPP.* 2000. TOPS. Vol. 33. P. 267–271.
- [12] *Dianov E.M., Golant K.M., Khrapko R.R.* et al. // *J. Lightwave Tech.* 1995. Vol. 13. N 7. P. 1471–1474.
- [13] *Shibata N., Noguchi K., Uesugi N.* et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1985. Vol. 24. N 3. P. 196–198.
- [14] *Noguchi K., Shibata N., Uesugi N.* et al. // *J. Lightwave Tech.* 1985. Vol. LT-3. N 2. P. 236–243.