

*На правах рукописи*

**Малосиев Артур Ренатович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА  
С ГЕРМАНОСИЛИКАТНЫМИ СТЕКЛАМИ  
И СВЕТОВОДАМИ НА ИХ ОСНОВЕ  
МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ  
СВЕТА**

Специальности:

**01.04.05 – оптика**

**01.04.07 – физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Москва – 2004 г.**

Работа выполнена в Научном центре волоконной оптики при Институте общей физики РАН им А.М. Прохорова и на физическом факультете Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители: кандидат физико-математических наук,  
ст.н.с. Рыбалтовский А.О.,  
*НИИЯФ МГУ*

доктор физико-математических наук,  
профессор Плотниченко В.Г.,  
*НЦВО при ИОФ РАН*

Официальные оппоненты: кандидат физико-математических наук,  
ст.н.с. Машинский В.М.,  
*НЦВО при ИОФ РАН*

доктор физико-математических наук,  
профессор Горелик В.С.,  
*ФИ РАН*

Ведущая организация: Институт проблем лазерных и  
информационных технологий РАН  
*(ИПЛИТ РАН)*

Защита состоится « 27 » октября 2004 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.45 НИИЯФ МГУ по адресу: 119992, Москва, Воробьевы горы, корпус 19, ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГУ.

Автореферат разослан « 27 » сентября 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.45  
доктор физико-математических наук

Васильев А.Н.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## **Актуальность темы.**

Пристальное внимание к изучению спектральных характеристик молекулярного водорода ( $H_2$ ) и его взаимодействию с сеткой германосиликатных  $GeO_2-SiO_2$  стёкол (ГСС), из которых вытягивается основная доля коммуникационных световодов, связано, в основном, со следующими обстоятельствами. *Во-первых*, вхождение молекул  $H_2$  в волоконные световоды с сердцевиной из ГСС приводит к повышению оптических потерь сигнала в ближнем ИК диапазоне длин волн (0.7–2.0 мкм) из-за появления полос поглощения, обусловленных колебаниями молекул  $H_2$  и гидроксильных (ОН) групп [1]. *Во-вторых*, более 90 % всех исследований, посвященных данной тематике, выполнено методом ИК-спектроскопии и лишь очень малая доля – методом комбинационного рассеяния (КР). Исследование методом КР имеет свои преимущества: с небольшого объема образца можно получать информацию о его структуре и составе. Помимо того, что КР-спектроскопия является неразрушающим методом исследования, в спектре КР основная колебательная полоса молекулярного водорода находится в диапазоне, где отсутствуют другие полосы и линии атомов, входящих в состав исследуемых образцов; это дает возможность напрямую работать со спектром молекулярного водорода. *В-третьих*, этот интерес стимулируется исследованиями фотоиндуцированных процессов с участием молекулярного водорода в сетке стекла, который повышает фоточувствительность волоконных световодов к УФ излучению и позволяет более эффективно записывать в них решетки показателя преломления (ПП) [2]. *В-четвертых*, интерес к проблеме был вызван отсутствием работ, где исследовалась бы диффузия молекул  $H_2$  в ГСС при давлениях свыше 100 МПа. *В-пятых*, образование нанокристаллов германия (НКГ), как одного из продуктов реакции взаимодействия молекулярного водорода с ГСС [3, 4], представляет большой интерес в связи с открытием в нанокристаллах полупроводников оптической нелинейности третьего порядка и обнаружением характерной люминесценции, длина волны которой зависит от их размеров [5]. Кроме интереса с чисто научной точки зрения, такие исследования важны и для целого ряда технических применений – возможности использования оптических свойств нанокристаллов в преобразователях излучения и создаваемых оптических компьютерах [6].

## **Цели работы**

- изучение проявлений термохимических реакций молекулярного водорода с сеткой германосиликатного стекла (ГСС);
- определение условий образования НКГ в световодах, отличающихся составом сердцевины, методами вытяжки и условиями насыщения водородом;

- анализ формы колебательной полосы молекулярного водорода в спектрах КР в зависимости от его концентрации в исследуемых образцах;
- исследование коэффициента диффузии молекул  $H_2$  в ГСС в зависимости от концентрации газа.

### **Научная новизна.**

Впервые наблюдалось образование нанокристаллов германия (НКГ) в световодах с сердцевиной из ГСС с содержанием  $GeO_2$  19–30 мол. %, обработанных в атмосфере водорода (выше 12 МПа) и отожженных затем при температурах выше 1000 °С. Определены условия образования НКГ в световодах, отличающихся составом сердцевины, условиями вытяжки и условиями насыщения водородом. Предложена модель термохимических реакций в ГСС с участием водорода.

Впервые исследовано влияние высоких концентраций водорода (150 МПа) на спектры КР германосиликатных световодов. Обнаружены смещение максимума полосы КР молекул  $H_2$  на  $8.5\text{ см}^{-1}$  и изменение ее формы при высоких концентрациях водорода. Установлено увеличение в несколько раз коэффициента диффузии молекул  $H_2$  при давлениях порядка 150 МПа.

Впервые измерены изучены полосы КР, относящиеся к чисто вращательным переходам молекул  $H_2$  в сетке ГСС.

### **Практическая ценность.**

1. Показано, что уровень потерь сигнала в волоконно-оптических линиях связи можно снизить, если учитывать условия вытяжки оптических волокон, при которых образование НКГ в сердцевине световода маловероятно.
2. Образование НКГ, как одно из проявлений термохимических реакций водорода с сеткой ГСС, может быть использовано в приборах волоконной и интегральной оптики для создания нелинейных преобразователей излучения.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Образование НКГ в волоконных световодах с сердцевиной из ГСС, насыщенных водородом при высоких давлениях, сильно зависит от состава сердцевины, условий вытяжки и условий насыщения водородом.
2. Размеры НКГ в объемных и пленочных образцах ГСС меняются в зависимости от содержания  $GeO_2$  и градиента его концентрации. Образование НКГ сопровождается появлением ОН—групп и германиевых кислородно-дефицитных центров.
3. Зависимости формы колебательной полосы КР молекулярного водорода и положения ее максимума от давления могут быть объяснены взаимной конверсией орто– и пара–водорода.

4. Кинетика изменения параметров полосы КР (положение максимума, ширина и интенсивность) молекулярного водорода при его выходе из волоконных световодов, насыщенных при высоких давлениях, обусловлена увеличением коэффициента диффузии молекул  $H_2$  при этих давлениях.

#### **Апробация работы.**

Материалы, изложенные в диссертации, докладывались на научных семинарах кафедры оптики и спектроскопии физического факультета МГУ и в НЦВО при ИОФ РАН, на XXII съезде по спектроскопии в 2001 году, на Тарсовских чтениях Центра хемотроники стекла при РХТУ в 2004 году.

#### **Публикации.**

Результаты работы представлены в 5 научных публикациях, которые перечислены в конце автореферата и отмечены звездочкой \*.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 99 страницах, содержит 26 рисунков, 3 таблицы. Список литературы содержит 113 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во *введении* обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы основные цели исследования, защищаемые положения, представлены научная новизна и практическая ценность работы.

*Первая глава* диссертации носит обзорный характер. В ней даны понятия фоточувствительности и основных дефектов сетки стекла. Описаны разрешенные колебательно-вращательные переходы для молекул  $H_2$  в спектре КР. Рассмотрены работы, посвященные диффузии водорода в стекла разного состава. Приведен обзор литературных данных по образованию нанокристаллов германия в германосиликатных стеклах.

Для телекоммуникаций основными являются световоды с сердцевиной из ГСС. Волоконно-оптические кабели, пролегающие в водной среде мирового океана, постоянно испытывают воздействие со стороны водорода, который, встраиваясь в сетку стекла, наводит оптические потери в ближнем ИК-диапазоне (0.7–2.0 мкм) [1]. В свою очередь насыщение водородом повышает фоточувствительность (ФЧ) световодов, позволяя *более эффективно* записывать в них решетки показателя преломления (ПП) по сравнению с необработанными образцами [2].

Изучение спектроскопических проявлений молекулярного водорода в ИК и КР спектроскопии помогает понять механизм вхождения водорода в сетку стекла и взаимодействия с ней. Согласно классической электродинамике, для

двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов, дипольный момент отсутствует, поэтому зарегистрировать ИК спектр молекулярного водорода в *газообразной* фазе при низких давлениях нельзя. Однако при диффузии молекулы водорода в сетку стекла возникает слабое взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса) между водородом и мостиками Т-О-Т (где Т=Si, Ge). Это приводит к тому, что электронный баланс молекулы нарушается и происходит деформация электронных оболочек водорода за счет локального электрического поля, что приводит к возникновению индуцированного (наведенного) дипольного электрического момента молекулы Н<sub>2</sub>, обуславливающего поглощение света.

В свою очередь, возникновение спектра КР (как колебательного, так и вращательного) совершенно не зависит от наличия дипольного момента. Комбинационное рассеяние может наблюдаться и в случае молекул, не имеющих ИК спектра. Реальный спектр КР газообразного водорода состоит из нескольких вращательных и колебательных линий. Для колебательно-вращательных переходов в спектре КР имеется совокупность из пяти ветвей [7]:

$$\Lambda = 0, \Delta J = 0, \pm 2. \text{ Три ветви: } Q, S, O;$$

$$\Lambda \neq 0, \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2. \text{ Пять ветвей: } Q, R, P, S, O.$$

где  $\Lambda$  – электронное квантовое число.

Для разных образцов, основной материал которых – ГСС и кварцевое стекло, основная колебательно-вращательная полоса КР молекул Н<sub>2</sub> (Q<sub>1</sub>-ветвь переходов,  $\Delta v=1, \Delta J=0$ ), имеет максимум в диапазоне от 4136 см<sup>-1</sup> [8].

Температурная зависимость коэффициента диффузии молекулярного водорода в ГСС и световодах на их основе вполне описывается уравнением Аррениуса [1]:

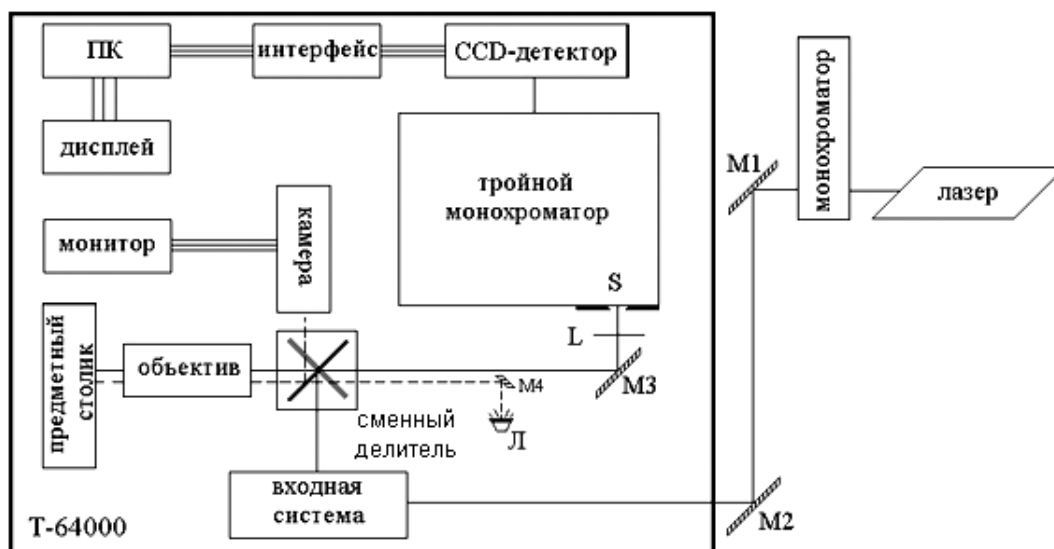
$$D = D_0 \times \exp(-E_a/kT),$$

где  $D_0$  – константа,  $E_a$  – энергия активации молекулы Н<sub>2</sub>,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. В настоящее время механизм диффузии водорода в сетку стекла не изучен до конца, несмотря на большое количество экспериментальных работ, посвященных этому вопросу.

При изучении спектральных характеристик водорода надо учитывать (помимо условий эксперимента) соотношение концентраций изомеров водорода в газе. Существуют два изомера водорода: *орто*-водород (o-Н<sub>2</sub>) и *пара*-водород (p-Н<sub>2</sub>) [7]. Эти модификации отличаются направлениями ядерных спинов: в молекуле o-Н<sub>2</sub> спины водородных ядер имеют параллельную ориентацию, а в p-Н<sub>2</sub> – антипараллельную. Для молекул пара-водорода ядерный спин  $I=0$  (молекулы находятся в состояниях с вращательным квантовым числом  $J=0, 2, 4, \dots$ ), а для молекул орто-водорода  $I=1$  (молекулы находятся в состояниях с  $J=1, 3, 5, \dots$ ). При комнатной температуре оба изомера находятся обычно в равновесии в соотношении 3:1. При охлаждении до 20 К содержание пара-водорода возрастает до 99%, так как его основное состояние находится на  $\approx 119$  см<sup>-1</sup> ниже основного состояния орто-водорода. Понимание процесса взаимного превращения орто-водорода в пара-водород и обратно нужно учитывать при объяснении зависимостей коэффициента диффузии молекул Н<sub>2</sub>, формы и положения максимума полосы КР молекулярного водорода в волоконных световодах от его концентрации в сетке стекла.

Взаимодействие водорода с сеткой ГСС при высоких температурах может привести к образованию НКГ, как одного из продуктов термохимических реакций. Наличие НКГ в сетке ГСС контролируется методом КР по пику рассеяния вблизи  $300 \text{ см}^{-1}$  [3]. Во всех известных работах образование НКГ наблюдалось *только* в объемных образцах или пленках. Известно несколько способов создания НКГ в стеклообразном кремнеземе: а) радиочастотное напыление пленок  $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$  с последующим их отжигом в вакууме; б) ионная имплантация германия в стеклообразный кремнезем с последующей термообработкой; в) термообработка образцов  $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$  в атмосфере водорода. Последний метод, несколько измененный, использован нами для получения НКГ в германосиликатных волоконных световодах [9\*] и стеклах [10-11\*].

**Вторая глава** посвящена рассмотрению методики измерения спектров КР в ГСС и волоконных световодах на их основе.



**Рис. 1.** Схема установки по измерению спектров КР.

Принципиальная схема КР–спектрографа (Jobin Yvon T-64000) приведена на рис. 1. В качестве источника излучения используется аргоновый лазер (Spectra-Physics). Развернутый спектр регистрируется CCD-матрицей, охлаждаемой жидким азотом до температуры 140 К. Полученный спектр через интерфейс передается в компьютер, где обрабатывается и выводится на дисплей.

Также в работе использовались следующие приборы. Спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн от 190 до 2500 нм измерялись с помощью спектрофотометра Lamda 900 и Specord 40. Для измерения спектров пропускания в диапазоне длин волн от 2 до 5 мкм ( $5000\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$ ) использовался Фурье–спектрометр IFS–113v. Содержание  $\text{GeO}_2$  и его распределение по объему образцов определялось на электронно-зондовом микроанализаторе Camebax SX–50. Для регистрации пиков брегговских решеток, записанных на волоконных

световодах, и колебательных спектров молекул  $H_2$  использовался спектроанализатор MS96A.

### **Исследуемые оптические волокна.**

В экспериментах использовались световоды, вытянутые из заготовок, изготовленных MCVD-методом. Их характеристики перечислены в табл. 1.

**Таблица 1.** Параметры и характеристики исследуемых световодов.

Номер и тип световода	Добавки сердцевины, мол. %	Добавки оболочки, мол. %	Диаметр сердцевины, мкм	Тип ВС	Условия вытяжки
1. N88cf	19 ( $GeO_2$ )	Нет	3	SM	F
2. N97ch	20 ( $GeO_2$ ), 1 ( $P_2O_5$ )	1% $P_2O_5$ , 0.2% F	3	SM	B
3. N98ch	30 ( $GeO_2$ ), 1 ( $P_2O_5$ )	1% $P_2O_5$ , 0.2% F	3	SM	B
4. N88ch	19 ( $GeO_2$ )	Нет	3	SM	B
5. Flexcore	4.5 ( $GeO_2$ )	Нет	5	SM	B
6. Ge113	14 ( $GeO_2$ )	Нет	3	SM	B
7. КС-4В	чистое кварцевое стекло	1% F	100	ММ	В

**Сокращения:** ММ – (Multi Mode) многомодовый, SM – (Single Mode) одномодовый, В – (Burner) кислородно-водородная горелка, F – (Furnace) графитовая печь.

Температура вытяжки поддерживалась на уровне 1890-1950 °С для разных световодов. Все образцы имели наружный диаметр 125 мкм. Дополнительные условия экспериментов описаны непосредственно в тексте.

### **Объемные и пленочные исследуемые образцы.**

Объемные образцы, изготовленные методом газофазного аксиального осаждения (VAD), представляли собой тонкие пластины (толщиной 1 мм), вырезанные из стеклянной цилиндрической заготовки (для вытяжки волоконных световодов) перпендикулярно ее оси. Концентрация  $GeO_2$  в них плавно изменялась от максимальной в центре (25 мол. %) до минимальной на периферии (1 мол. %).

Объемный образец, изготовленный методом модифицированного химического газофазного осаждения (MCVD), имел сложный ступенчатый профиль изменения концентрации  $GeO_2$  с максимумом 18 мол. % в центральной части, соответствующей будущей сердцевине световода. Он представлял собой пластинку толщиной  $\approx 0.7$  мм в виде среза, сделанного перпендикулярно оси заготовки.

Пленочный образец толщиной 10 мкм был изготовлен методом плазмохимического газофазного осаждения (SPCVD) на подложке из кварцевого стекла. Концентрация  $GeO_2$  по всей площади образца составляла  $\approx 20$  мол. %.

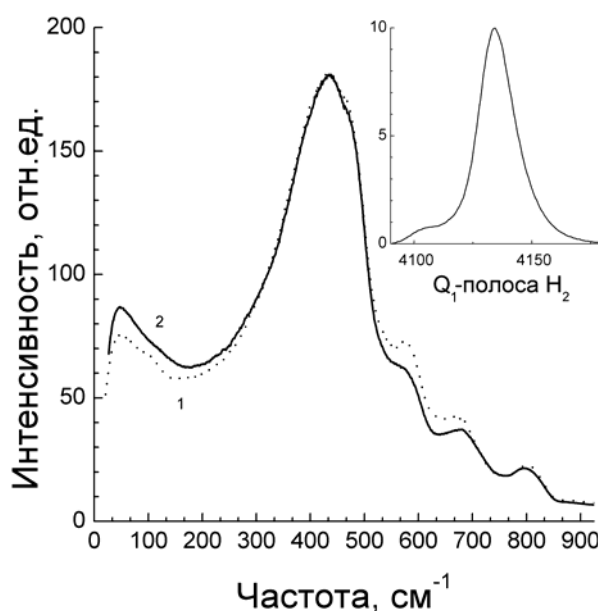
**В третьей главе** описано образование НКГ в германосиликатных стеклах и световодах на их основе. На основе экспериментальных данных определены



условия образования НКГ в ГСС и предложена модель термохимических реакций в сетке ГСС с участием водорода.

### Образование НКГ в световодах, предварительно обработанных в атмосфере водорода.

Насыщение водородом световодов № 1–4 (см. табл. 1) при давлении выше 12 МПа привело к появлению во всех спектрах обработанных образцов интенсивной полосы в районе  $4136 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной колебательными переходами  $Q_1$ -ветви ( $\Delta v=1, \Delta J=0$ ) молекул  $\text{H}_2$  (рис. 2) [9\*]. Последующий за насыщением отжиг световодов при температурах 1000–1100 °С в течение нескольких секунд в пламени газовой горелки на воздухе приводил к сильным изменениям спектров КР: их интенсивность значительно падала из-за ухудшения пропускания сердцевины, увеличивался низкочастотный пик в области 0–200  $\text{см}^{-1}$ , и появлялась узкая полоса с максимумом в районе 295–300  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3), приписываемая НКГ [3]. Ширина полосы составляла от 7 до 12  $\text{см}^{-1}$ .

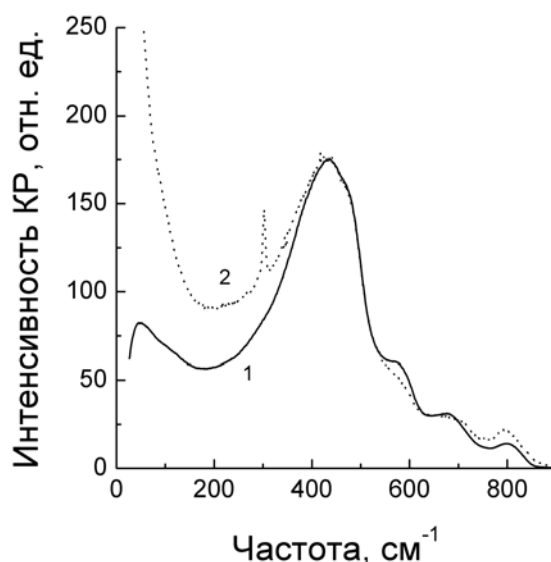


**Рис. 2.** Спектры КР световода № 2 до (1) и после (2) насыщения водородом при давлении 16 МПа. На врезке показана  $Q_1$ -полоса молекулярного водорода [9\*].

Условия появления полосы КР, связанной с НКГ, оказались довольно критичными для германосиликатных световодов. Так понижение давления водорода при обработке световодов меньше 12 МПа уже не приводило к образованию НКГ. Образование НКГ также очень чувствительно к температуре отжига: при уменьшении ее ниже 1000 °С НКГ не наблюдались.

Оказалось, что появление НКГ зависит не только от условий насыщения и температуры, но и от технологии вытяжки: в световодах, вытянутых с помощью электрической печи, не удалось обнаружить появление полосы КР в районе 300  $\text{см}^{-1}$  ни при каких условиях отжига.

Выяснилось также, что добавка небольшой концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1–2 мол. %) в сердцевину световода снижала эффективность образования НКГ.



**Рис. 3.** Спектры КР световода № 2 до (1) и после (2) насыщения водородом при давлении 12 МПа и отжига при  $T > 1000$  °С [9\*].

Нормировка спектров по основной полосе КР на частоте  $\approx 430$   $\text{см}^{-1}$  (колебания цепочек Si–O–Si и Ge–O–Ge) показала также, что после термообработки пропадает полоса рассеяния на частоте  $\approx 570$   $\text{см}^{-1}$  (связи Ge–O–Ge) в процессе появления НКГ в световодах с германосиликатной сердцевиной. Это связано с определенными термохимическими реакциями, в которых участвует сетка стекла и молекулы  $\text{H}_2$  (см. ниже).

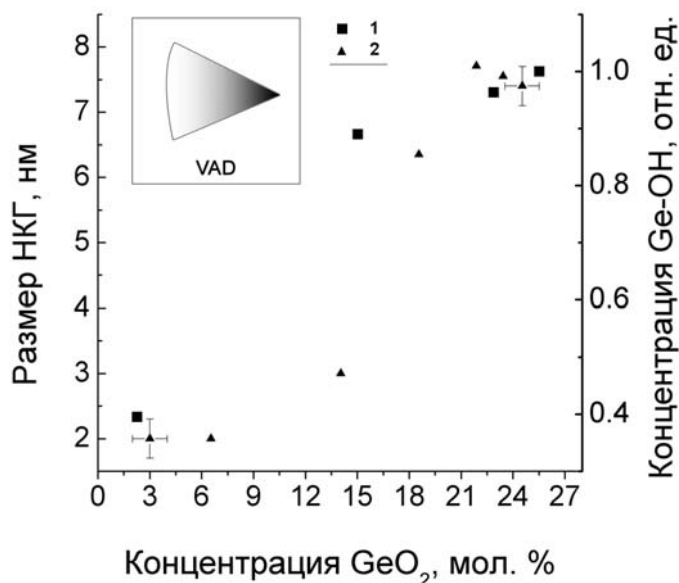
Размеры НКГ были определены из ширины пика в районе  $300$   $\text{см}^{-1}$  (по аналогии с результатами работы [3]); и по нашим оценкам было установлено, что размеры НКГ в световодах составляют  $\approx 10$  нм, то есть один нанокристалл содержит до  $10^3$  атомов Ge.

### **Образование НКГ в объемных образцах ГСС, предварительно обработанных в атмосфере водорода.**

Целью изучения образования НКГ в объемных образцах являлось выяснить детали механизма термохимических реакций водорода с сеткой стекла. Насыщение водородом всех объемных образцов осуществлялось при давлении  $10^5$  Па и температуре  $800$  °С в течение 3–8 ч в специально созданной камере. В спектрах КР всех исследуемых образцов появилась полоса рассеяния вблизи  $300$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 3), свидетельствующая об образовании НКГ.

Размеры НКГ (диаметр  $d$ ) были определены по ширине линии на  $300$   $\text{см}^{-1}$ . Для пленок, полученных SPCVD–методом, размер НКГ составил  $\approx 7$  нм, для VAD –  $\approx 2$  нм в области с малым содержанием  $\text{GeO}_2$  и  $\approx 8$  нм – с высоким, а для образца, изготовленного MCVD–методом, от  $\approx 1$  до  $\approx 12$  нм. Такие размеры соответствуют сотням атомов Ge в НКГ. Для VAD–образца НКГ  $d < 2$  нм, нам обнаружить не удалось, скорее всего, из–за недостаточной чувствительности используемой аппаратуры. На рис.4 показана зависимость среднего размера НКГ от содержания  $\text{GeO}_2$  в образце, изготовленном по VAD–методике и термообработанном в водороде в течение 3 ч. Видно, что при данных условиях эксперимента  $d$

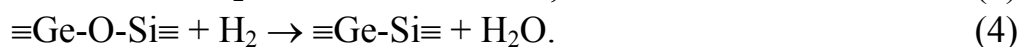
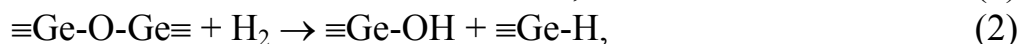
увеличивается только до определенных концентраций  $\text{GeO}_2$ . Минимальная концентрация  $\text{GeO}_2$ , при которой мы наблюдали НКГ, составила 3 мол. %, что ниже содержания  $\text{GeO}_2$  в коммуникационных световодах.



**Рис. 4.** Зависимости относительной концентрации Ge-OH связей (1) и размера НКГ (2) от концентрации  $\text{GeO}_2$  для VAD-образца. На вставке показана форма и окраска (после термообработки в атмосфере  $\text{H}_2$ ) исследуемого образца [11\*].

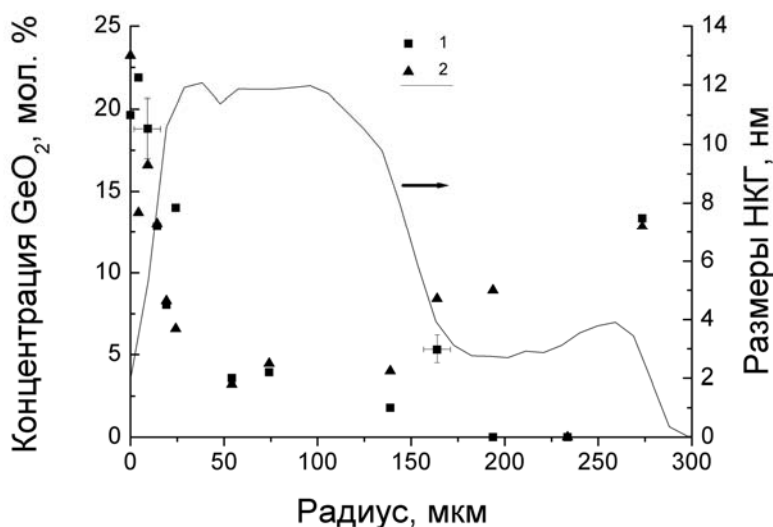
В УФ–спектрах поглощения наблюдалось увеличение интенсивности полосы синглетного поглощения ГКДЦ при 242 нм [13] после термообработки образцов в атмосфере  $\text{H}_2$ . Сравнение УФ–спектров исходных и термообработанных образцов показало, что в последних концентрация ГКДЦ примерно на порядок выше. Одновременно изучалось относительное изменение концентрации термоиндуцированных ГКДЦ в зависимости от концентрации  $\text{GeO}_2$  в различных точках VAD–образца. Рост относительной концентрации ГКДЦ в темной области соответствовал увеличению концентрации  $\text{GeO}_2$ .

Квантово-химические расчеты взаимодействия молекулярного водорода с мостиками  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ,  $\equiv\text{Si-O-Ge}\equiv$  и  $\equiv\text{Ge-O-Ge}\equiv$  в ГСС [14] показали, что при термообработке стекла, насыщенного водородом, возможно образование кислородных вакансий  $\equiv\text{Ge-Ge}\equiv$ ,  $\equiv\text{Si-Ge}\equiv$  и  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$  согласно реакциям:



К сожалению, пока не удалось выделить в измеренных спектрах колебательную полосу, отвечающую молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ , из-за ее большой ширины, слабой интенсивности и наличия в этом диапазоне колебаний OH-групп.

Зависимость размера НКГ от содержания  $\text{GeO}_2$  для образца, изготовленного MCVD–методом, приведена на рис. 5. Видно, что эту зависимость сложно описать определенным законом (объяснение см. ниже). Термохимические реакции с участием молекулярного водорода идут преимущественно в областях с большим содержанием  $\text{GeO}_2$  и приводят к образованию ГКДЦ с последующим образованием НКГ. Полученные результаты находятся в согласии с высказанным в работе [3] предположением, что образование НК германия эффективнее происходит в областях стекла, более обогащенных примесью  $\text{GeO}_2$ . Такие области были экспериментально обнаружены с помощью электронной микроскопии в VAD–стеклах [15] и MCVD–заготовках [16].



**Рис. 5.** Концентрация  $\text{GeO}_2$  по радиусу MCVD заготовки (сплошная линия) и распределение размеров НКГ по двум разным радиусам заготовки (1) и (2) [11\*].

Мы считаем, что именно в таких областях стекла на стадиях изготовления VAD–заготовки и вытяжки световода из заготовок, изготовленных VAD– и MCVD– методами, возможно образование зародышей НКГ с  $d < 1$  нм, которые являются предпосылкой образования НКГ более крупных размеров после дополнительной термообработки образцов в атмосфере водорода. Осаждаемое стекло в VAD–процессе открыто для проникновения водорода из атмосферы, поэтому под действием высокой температуры пламени кислородно-водородной горелки водород реагирует с сеткой стекла согласно реакциям (1)-(4). Результатом является образование зародышей НКГ, которых ввиду малых размеров не видно в спектрах КР исходных образцов. В MCVD–методе осаждаемое стекло герметично для доступа водорода, и, по-видимому, зародыши НКГ в этом случае образуются либо на стадии вытяжки световода с помощью кислородно-водородной горелки, либо при их дополнительной термообработке в атмосфере  $\text{H}_2$ .

Размер НКГ в VAD–заготовке (рис. 4) увеличивается монотонно при увеличении содержания  $\text{GeO}_2$ . Для MCVD–образца (рис. 5) такая монотонность отсутствует. У этого образца наблюдается рост концентрации ГКДЦ  $\equiv\text{Ge-Ge}\equiv$ ,

контролируемой по полосе поглощения 242 нм, в областях с повышенной концентрацией GeO<sub>2</sub> и в областях градиента концентрации, где механические напряжения максимальны. Такие области способствуют эффективному образованию НКГ в заготовках, что и продемонстрировано на рис. 5.

**В четвертой главе** исследовано влияние высоких концентраций водорода в сетке ГСС на спектры КР. Проводится анализ изменения параметров полосы КР молекул водорода и поведение динамики выхода его при различных условиях насыщения образцов. Предполагается, что увеличение коэффициента диффузии молекул H<sub>2</sub> при повышении давления обусловлено конверсией *орто*-водорода в *пара*-водород.

Интерес к проблеме взаимодействия молекулярного водорода с сеткой стекла при высоких давлениях был вызван тем, что в процессе насыщения световодов водородом можно достичь состояний газа в стекле, которые не наблюдаются при низких давлениях. Так при проведении исследований было замечено, что повышение давления насыщения световодов до 150 МПа приводит к тому, что кривая выхода водорода из световодов, определяемая по интенсивности основной колебательной полосы в спектрах КР (или по интенсивности обертоновой полосы в спектрах поглощения) для молекулярного водорода, уже не может быть описана, как это наиболее часто делается в случае более низких давлений ( $\approx 10\text{-}20$  МПа), диффузией одинаковых молекул H<sub>2</sub> с постоянным коэффициентом диффузии. Оказалось, что после насыщения световодов при столь высоких давлениях выход водорода из них на начальной стадии происходит значительно быстрее, а параметры полос поглощения и рассеяния ведут себя значительно сложнее, чем при низких давлениях [17\*, 18\*].

В эксперименте использовались образцы одномодовых волоконных световодов, параметры которых приведены в табл. 1.

Насыщение световодов водородом производилось в специальной камере высокого давления, которая позволяла варьировать величину давления до 150 МПа. Температура внутри камеры поддерживалась при 20 °С в течение 72 часов и затем при 100 °С в течение 24 часов. Согласно нашим оценкам, при T=100 °С требуется меньше суток для полного насыщения водородом световода с внешним диаметром 125 мкм.

До насыщения водородом на образцах 5 и 6 через фазовую маску были записаны брэгговские решетки ПП при помощи эксимерного ArF лазера CL-5000 (длина волны генерации 193 нм). Параллельно с наблюдением динамики выхода водорода по интенсивности Q<sub>1</sub>-полосы КР измерялось также изменение ПП сердцевин световода на длине волны записи брэгговской решетки в районе 1550 нм.

### **Зависимость формы полосы КР молекулярного водорода от давления и температуры.**

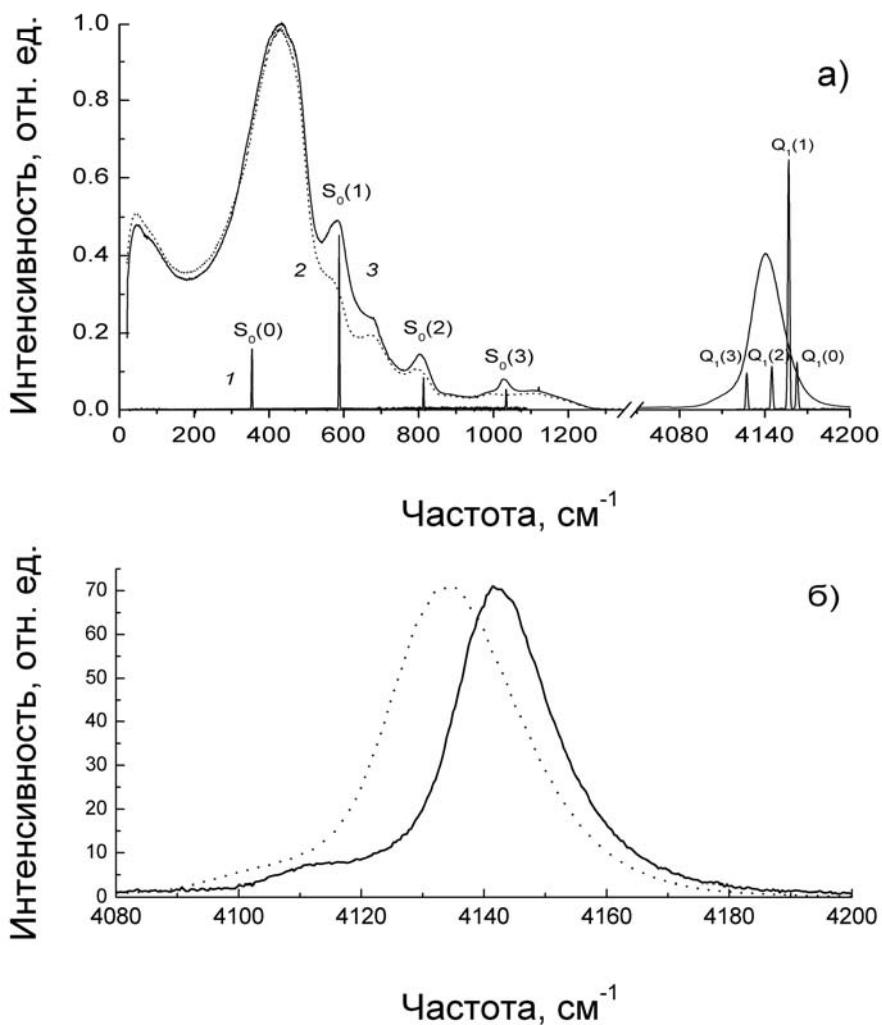
В спектре КР молекулярного водорода в газообразном состоянии, измеренного нами при давлении H<sub>2</sub> в 0.2 МПа, наблюдаются четыре линии чисто вращательных переходов S<sub>0</sub>-ветви ( $\Delta v=0$ ,  $\Delta J=2$ ) в диапазоне 300÷1100 см<sup>-1</sup>, и

четыре линии, соответствующие колебательно–вращательным переходам  $Q_1$ –ветви ( $\Delta v=1, \Delta J=0$ ) в диапазоне  $4100\div 4200\text{ см}^{-1}$  (рис. 6 а). Точные положения максимумов наблюдаемых линий  $S_0$ – и  $Q_1$ –ветвей приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Наблюдаемые полосы газообразного  $H_2$  в спектрах КР.

Ветвь	$S_0(0)$	$S_0(1)$	$S_0(2)$	$S_0(3)$	$Q_1(0)$	$Q_1(1)$	$Q_1(2)$	$Q_1(3)$
Частота, $\text{см}^{-1}$	354.381	587.055	814.406	1034.651	4161.134	4155.201	4143.387	4125.832

На рис. 6 также представлены спектры КР световода № 4, измеренные при комнатной температуре, а также до и после насыщения его водородом при давлении  $150\text{ МПа}$ .



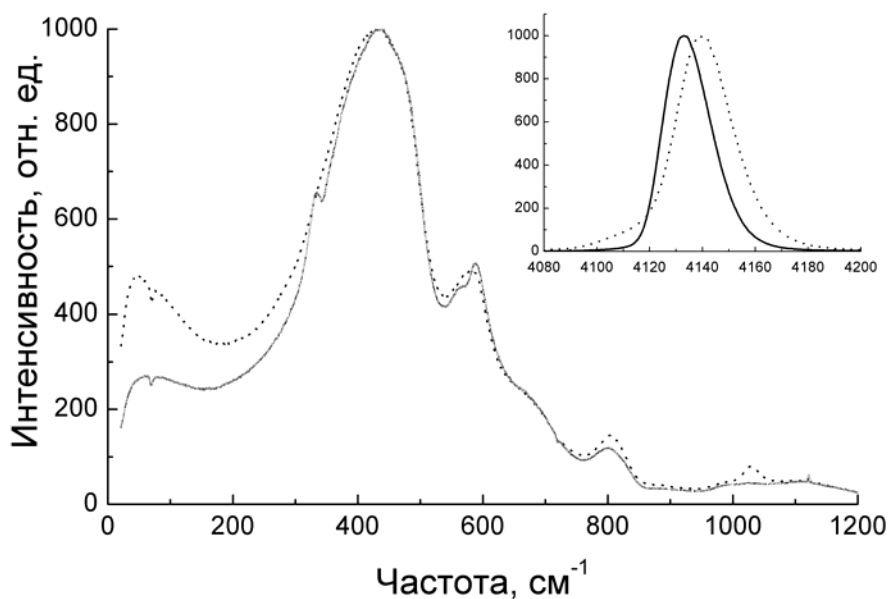
**Рис. 6.** а) Спектр КР молекулярного водорода в газообразном состоянии (1) и световода № 4 до (2) и после (3) насыщения водородом при давлении  $150\text{ МПа}$ ; б) Форма полосы КР молекулярного водорода для световода № 4, насыщенного водородом при давлении  $150\text{ МПа}$ . Сплошная кривая снята через два часа после выхода водорода, точечная – спустя 6 суток. Оба спектра нормированы по интенсивности [18\*].

Из рисунка видно, что интенсивность переходов  $S_0(1)$  и  $Q_0(1)$  наибольшая в своей ветви. Это связано с тем, что соотношение  $o\text{-H}_2$ :  $p\text{-H}_2$  при комнатных температурах, как говорилось выше, составляет приблизительно 3:1. Молекула  $p\text{-H}_2$  может находиться только в состояниях с четными значениями вращательного квантового числа ( $S_0(0)$ ,  $S_0(2)$ ,  $Q_1(0)$ ,  $Q_1(2)$ ), в то время как в  $o\text{-H}_2$  разрешены только нечетные значения квантового числа ( $S_0(1)$ ,  $S_0(3)$ ,  $Q_1(1)$ ,  $Q_1(3)$ ) [7].

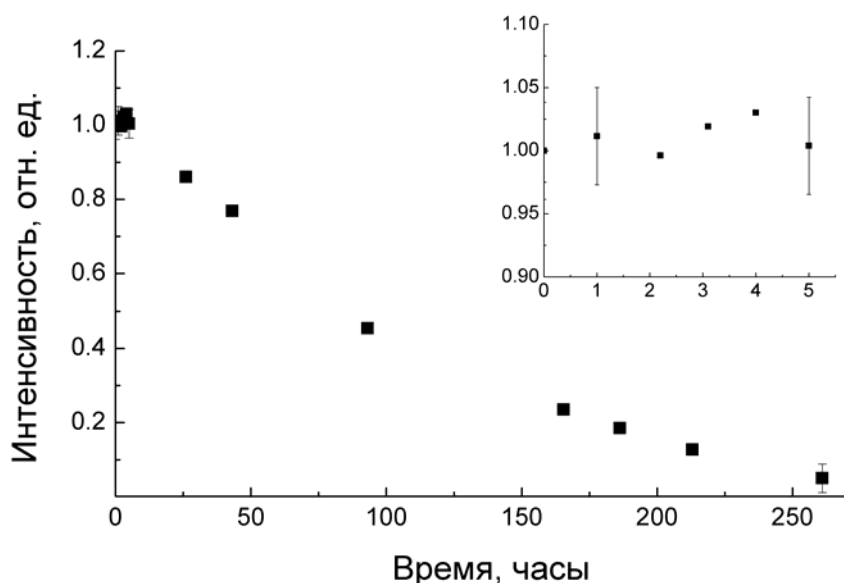
Вращательный переход  $S_0(0)$ , наблюдаемый в газообразном водороде при  $354\text{ см}^{-1}$ , в спектре КР в ГС световодах проявляется в виде перегиба на низкочастотном крыле основной полосы КР. Полоса КР с максимумом  $4142\text{ см}^{-1}$  наблюдалась нами ранее на частоте  $4136\text{ см}^{-1}$  в германосиликатных световодах, насыщенных водородом при давлениях на порядок ниже, чем в данной работе. Кроме того, в спектрах КР после насыщения водородом наблюдаются отчетливо линии в районе  $500\div 1000\text{ см}^{-1}$ , которые принадлежат вращательным переходам из  $S_0$ -ветви молекул  $\text{H}_2$ , находящихся в сетке стекла. Как и в спектре КР в газообразном водороде компонента  $S_0(1)$ , принадлежащая орто- $\text{H}_2$ , оказывается наиболее интенсивной из всех наблюдаемых чисто вращательных компонент в спектрах КР в волоконных световодах.

Положение максимума колебательной полосы водорода зависит от давления насыщения. Обращает на себя внимание то, что с выходом водорода максимум полосы смещается на  $8.5\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область с  $4142$  до  $4133.5\text{ см}^{-1}$ . Наблюдение за изменением формы  $Q_1$ -полосы по мере выхода водорода из световодов показало, что при уменьшении концентрации водорода в сердцевине уменьшается ширина полосы на  $6.5\text{ см}^{-1}$  (с  $24.5$  до  $18\text{ см}^{-1}$ ), увеличивается ее асимметрия и со стороны низких частот проявляется ярко выраженный пологий участок, приписываемый нами низкочастотному крылу линии, соответствующей переходу  $Q_1(3)$  (рис. 6 б).

Чтобы проверить, как меняется форма  $Q_1$ -полосы в зависимости от температуры, мы измерили спектр насыщенного водородом световода № 4 (при давлением  $150\text{ МПа}$ ) при  $T = 77$  и  $300\text{ К}$  (рис. 7). Положение максимума  $Q_1$ -полосы в спектре КР, измеренном при  $77\text{ К}$ , сдвинулось на  $7\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область по сравнению со спектром, измеренном при  $300\text{ К}$ . Форма полосы стала почти симметричной. Это связано с тем, что из-за конверсии  $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$  с понижением температуры интенсивности линий  $Q_1(1)$  и  $Q_1(3)$ , отвечающих за колебательные переходы орто-водорода, резко уменьшилась, и основной вклад в интенсивность полосы внесла возросшая линия пара-водорода  $Q_1(2)$ . Также видны изменения в спектрах КР в диапазоне от  $21$  до  $1200\text{ см}^{-1}$ : в низкотемпературном спектре отчетливо проявляется линия пара-водорода  $S_0(0)$  в районе  $330\text{ см}^{-1}$ , но уменьшается интенсивность линий орто-водорода  $S_0(1)$  и  $S_0(3)$  в районе  $587$  и  $1035\text{ см}^{-1}$ . Что касается линии  $S_0(2)$  при  $814\text{ см}^{-1}$  для  $p\text{-H}_2$ , то ее изменения с температурой не так четко просматриваются, поскольку она перекрывается со структурной полосой сетки стекла в области  $800\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 7.** Спектр КР световода № 2, насыщенного водородом при давлении 150 МПа. Сплошная кривая снята при  $T = 77$  К, точечная – 300 К [18\*].



**Рис. 8.** Зависимость интенсивности полосы КР молекулярного водорода от времени его выхода с момента начала измерений. На врезке показан участок первых пяти часов после начала измерений.

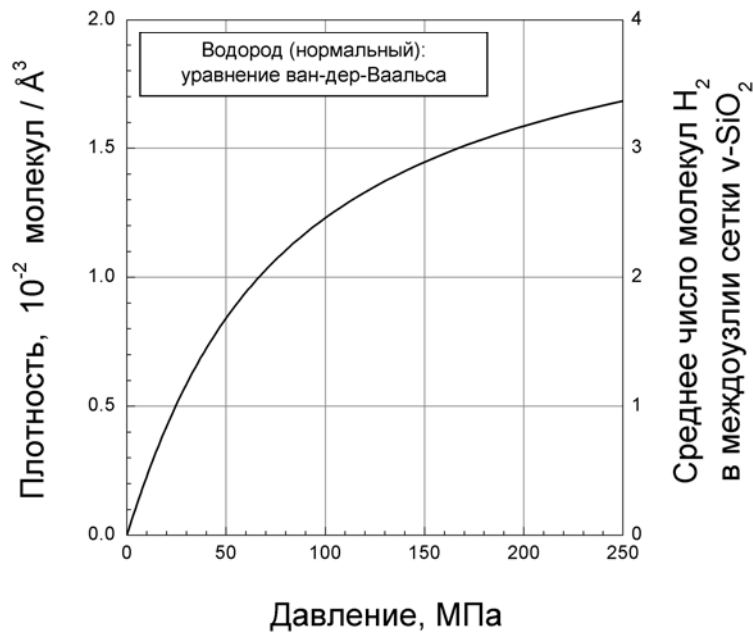
Для теоретической оценки концентрации молекул водорода в междоузлиях сетки стекла при заданном давлении использовалось уравнение Ван-дер-Ваальса, которое в этом случае удобно записать в виде:

$$P = (RT\rho/\mu)/(1 - b\rho/\mu) - a(\rho/\mu)^2, \quad a = 0.02484 \text{ НМ}^4/\text{моль}^2, \quad b = 26.635 \text{ см}^3/\text{моль},$$

где  $P$  – давление,  $T$  – температура,  $\rho$  – плотность,  $\mu$  – молекулярная масса,  $R$  – газовая постоянная,  $a$  и  $b$  – параметры уравнения Ван-дер-Ваальса для нормального водорода [19].



На рис. 9 показаны зависимости молярной плотности водорода  $\rho/\mu$  (которая в случае водорода совпадает с концентрацией молекул водорода) от давления  $P$  для различных температур. Там же приведены соответствующие значения числа молекул водорода в междоузлиях, ограниченных шестизвенными кольцами сетки кварцевого стекла, рассчитанные для среднего расстояния Si—Si, равного 0.31 нм. Из полученных результатов следует, что при давлениях водорода 150 МПа концентрация молекул  $H_2$  в сетке стекла  $SiO_2$  достигает  $\approx 1.5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$  (2-3 молекулы в каждом междоузлии).



**Рис. 9.** Концентрация молекул водорода в одном междоузлии сетки ГСС при  $T=300 \text{ K}$  в зависимости от давления [18\*].

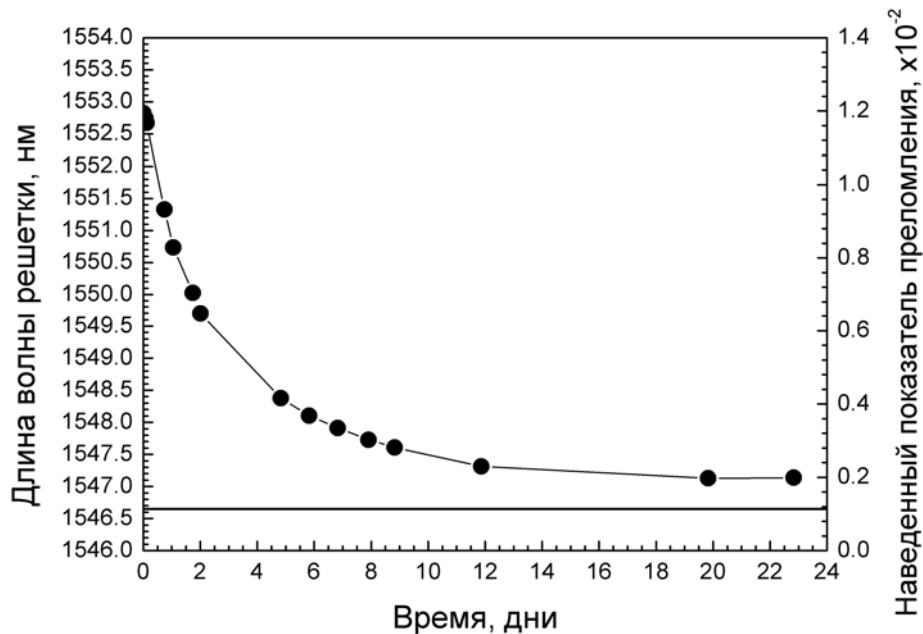
### **Изменение показателя преломления сердцевины световодов, обработанных в атмосфере водорода.**

Известно, что еще одним параметром, чувствительным к концентрации молекулярного водорода в световоде и, в то же время, не связанным непосредственно с его спектральными проявлениями, является длина волны пика брэгговской решетки [20]. В этой связи представляло интерес проследить за смещением по шкале длин волн пика отражения брэгговской решетки, записанной на световодах № 5 и 6, насыщенных водородом при давлении 150 МПа.

На рис. 10 изображена кривая изменения положения пика брэгговской решетки с выходом водорода для образца № 5. Как видно из рисунка положение пика решетки после насыщения сдвинулось более чем на 6 нм в длинноволновую область спектра и оказалось равным 1552.8 нм при интенсивности пика 12.5 дБ.

Известно, что сдвиг пика брэгговской решетки связан с наведением дополнительного ПП [20]. Таким изменениям в спектральных характеристиках данной решетки соответствует достаточно большое рассчитанное значение наведенного ПП  $n_{\text{ind}}=0.013$ , сравнимое по порядку величины с разницей

показателей преломления сердцевины и оболочки  $\Delta n=0.019$ . Видно, что положение пика брэгговской решетки не релаксирует окончательно до своего начального положения, что косвенно указывает на частично необратимый характер изменений в сетке стекла, вызванных присутствием в ней молекулярного водорода при высоких концентрациях. Для наглядности на рисунке приведено рассчитанное по смещению пика брэгговской решетки уменьшение наведенного ПП  $n_{ind}$  для световода № 5.



**Рис. 10.** Зависимость положения пика брэгговской решетки, записанной в световоде № 5, от времени его выхода с момента выхода водорода [17\*, 18\*].

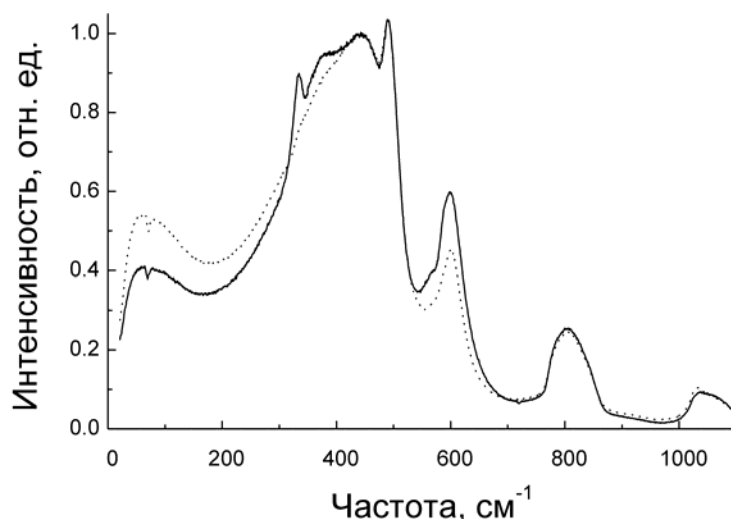
Зависимость смещения пика брэгговской решетки от концентрации водорода в сердцевине качественно схожа с кривой, приведенной на рис. 9. При наших условиях насыщения смещение пика начинается через пять часов после начала измерений. В данной ситуации можно утверждать, что изменения рассмотренных параметров происходят одновременно с уменьшением концентрации водорода в сердцевине световода.

### **Зависимость коэффициента диффузии молекул $H_2$ от концентрации водорода.**

Как сообщалось в [21] для одномодовых световодов с сердцевинной из ГСС, имеющих внешний диаметр 125 мкм и диаметр сердцевины  $3 \div 5$  мкм, которые были насыщены водородом при комнатной температуре и давлениях в несколько десятков атмосфер, уменьшение концентрации молекул  $H_2$  в сердцевине начиналось только по прошествии 20–40 часов. Полученный результат интерпретировался в предположении, что выход водорода происходит с постоянным коэффициентом диффузии  $D=1.5 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ . Физически это означает, что в первые несколько десятков часов водород диффундирует из материала отражающей оболочки, и только затем начинает уменьшаться его

концентрация в сердцевине. В наших же экспериментах, уменьшение концентрации водорода в сердцевине начиналось значительно раньше, чем в случаях с более низкими давлениями насыщения. Полученный результат может говорить о том, что процесс диффузии молекул водорода из световода при его начальных концентрациях порядка  $2 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$  описывается коэффициентом диффузии, превышающим в несколько раз величину  $D = 1.5 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ .

С другой стороны, из наших экспериментов следует, что прямой процесс насыщения световода водородом при высоких давлениях и комнатных температурах описывается с использованием коэффициента диффузии  $D = 1.5 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ . Это условие выполняется при вхождении водорода в сетку стекла до одной молекулы в каждое междуузлие сетки стекла. При дальнейшем увеличении концентрации молекулы  $\text{H}_2$  начинают взаимодействовать друг с другом. Можно предположить, что в этом случае возникает конверсия  $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$ , которая приводит к увеличению коэффициента диффузии.



**Рис. 11.** Спектр КР световода № 7, насыщенного водородом при давлении 150 МПа. Сплошная кривая – относится к измерению в начальный момент времени, точечная – спустя два дня после выхода водорода [18\*].

На изменение формы полосы при изменении концентрации молекул  $\text{H}_2$ , видимо, будут оказывать влияние диполь-дипольные взаимодействия между молекулами, находящимися в одном междуузлии, а также возможные изменения интенсивности отдельных компонент, входящих в контур полосы. Такие изменения интенсивности вполне возможны, например, из-за изменения поляризации молекул  $\text{H}_2$ , находящихся близко друг от друга. Помимо перечисленных механизмов свой вклад в изменение формы полосы вносит взаимная конверсия  $o\text{-H}_2$  в  $p\text{-H}_2$ . С ростом концентрации водорода возрастает взаимодействие молекул  $\text{H}_2$ , находящихся в междуузлиях сетки стекла. Из-за этого спины молекулы  $\text{H}_2$  становятся антипараллельными, относительная концентрация пара-водорода увеличивается. В пользу того, что такая конверсия возможна, говорит появление в спектре КР многомодового световода № 7 линии  $S_0(0)$ , которая исчезает спустя несколько часов после начала измерений (рис. 11).

Проблему ускорения диффузии молекул  $H_2$  при высоких давлениях насыщения можно рассмотреть, используя представления о конверсии орто- и пара-водорода. Имеются сообщения [22], в котором утверждается, что скорость диффузии молекул  $H_2$  с вращательными моментами  $J=0$  и  $2$ , то есть молекул  $p-H_2$ , значительно превышает скорость диффузии молекул  $o-H_2$  ( $J=1$  и  $3$ ) в таких полупроводниковых материалах как кремний или арсенид галлия. Следовательно, если предположить, что соотношение этих скоростей сохраняется для аморфного кремнезема и, к тому же, существует механизм конверсии  $o-H_2 \rightarrow p-H_2$  в сетке стекла при высоких концентрациях водорода, то в таком случае ускорение диффузии можно объяснить увеличением вклада молекул  $p-H_2$  в общую концентрацию на начальных стадиях процесса диффузии.

## ВЫВОДЫ.

1. В насыщенных водородом при высоких давлениях (выше  $12$  МПа) **волоконных световодах** с сердцевиной из ГСС ( $xGeO_2-(1-x)SiO_2$ , где  $x=19\div 30$  мол.%) и отожженных при температуре выше  $1000$  °С, **впервые** удалось наблюдать образование НКГ с размерами от  $1$  до  $10$  нм, как продукт термохимических реакций водорода с сеткой ГСС. Обнаружено, что образование НКГ также зависит от состава сердцевины и условий вытяжки.
2. Исследовано образование НКГ в объемных и пленочных образцах ГСС, изготовленных разными способами и предварительно обработанных в атмосфере  $H_2$  при  $800$  °С. Размеры НКГ, определенные из формы полосы КР при  $300$   $cm^{-1}$ , в образцах меняются от  $1$  до  $12$  нм в зависимости от содержания  $GeO_2$  и градиента его концентрации. Получено экспериментальное подтверждение модели термохимических реакций в сетке ГСС с участием водорода, согласно которой образование НКГ сопровождается появлением ОН-групп и ГКДЦ.
3. Полученные результаты объясняются в соответствии с предложенной нами гипотезой, по которой появление НКГ в ГСС при термообработке в атмосфере водорода происходит за счет образования, диффузии и коагуляции кислородных вакансий. Гипотеза позволяет объяснить особенности формирования НКГ в зависимости от условий синтеза заготовок и световодов, которые использовались в данных экспериментах.
4. **Впервые** экспериментально исследовано влияние сверхвысоких концентраций водорода ( $>10^{21}$   $cm^{-3}$ ) на спектры КР одномодовых германосиликатных световодов, насыщенных в его атмосфере при давлении  $150$  МПа и температурах близких к комнатной. Обнаружено значительное изменение формы и положения максимума колебательной полосы КР от молекул  $H_2$  в районе  $4136$   $cm^{-1}$  в процессе выхода водорода из световода.
5. **Впервые** измерены полосы КР, относящиеся к чисто вращательным переходам молекул  $H_2$  в сетке ГСС.

6. Обнаруженные закономерности в изменениях параметров полосы КР от молекул  $H_2$  в районе  $4136\text{ см}^{-1}$  (положение максимума, ширина и интенсивность) при выходе водорода можно объяснить изменением коэффициента диффузии водорода по мере его выхода из сетки ГСС. Само изменение формы полосы обусловлено изменением вклада отдельных ее компонент при уменьшении концентрации водорода в сердцевине световода, что может быть связано со взаимной конверсией орто- и пара-водорода. Предполагается, что изменение коэффициента диффузии при высоких концентрациях водорода возникает при двух–трех частичном вхождении молекул  $H_2$  в отдельные междоузлия сетки  $GeO_2-SiO_2$ . Такое вхождение молекул  $H_2$  вероятно способствует эффективному переходу орто-водорода в пара-водород, а следовательно и к росту коэффициента диффузии молекул  $H_2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Stone, Interaction of hydrogen and deuterium with silica optical fibers // J. Light Wave Tech., 1987, Vol. LT-5, № 5, p. 712-732
2. Andreas Othonos, Fiber Bragg gratings // Rev. Sci. Instrum., 1997, Vol. 65, № 12, p. 4309-4341
3. M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, Growth of Ge Microcrystals in  $SiO_2$  Thin Films Matrices: a Raman and Electron Microscopic Study // Jpn. J. Appl. Phys., 1991, Vol. 30, № 4, p. 687-694
4. Nogami Masayuki, Abe Yoshihiro, Sol-Gel Synthesis of Ge Nanocrystals-Doped Glass and Its Photoluminescence // J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, Vol.9, p. 139-143
5. A.K. Dutta, Visible Photoluminescence From Ge Nanocrystal Embedded into a  $SiO_2$  Matrix Fabricated by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition // Appl. Phys. Lett., 1996, Vol. 68, № 9, p. 1189-1191
6. M.I. Samoylovich etc., Biomolecules in opto- and microelectronics // Nanotechnology, 2002, Vol. 13, p. 763-764
7. М.А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия // М., Эдиториал УРСС, 2001, стр. 538-570
8. Charles M. Hartwig, J. Vitko, Raman spectroscopy of molecular hydrogen and deuterium dissolved in vitreous silica // Phys. Rev. B, 1978, Vol. 18, № 7, p. 3006-3014
9. \* V.G. Plotnichenko, A. O. Rybaltovskii, V. O. Sokolov, V. V. Koltashev, A.R. Malosiev, V. K. Popov, E. M. Dianov, Role of Hydrogen in Formation of Ge Nanocrystals in Optical Fibres // J. Non-Cryst. Solids, 2001, Vol. 281, p. 25-30
10. \* А.Р. Малосиев, В.Г Плотниченко, В.О. Соколов, А.О. Рыбалтовский, В.В. Колташев, Обнаружение нанокластеров германия в германосиликатных стеклах и световодах на их основе методом КР спектроскопии // XXII съезд по спектроскопии, 2001 г., тезисы докладов, стр. 62

11. \* А.Р. Малосиев, В.Г. Плотниченко, А.О. Рыбалтовский, В.О. Соколов, В.В. Колташев, Образование нанокластеров германия в германосиликатных стеклах, подвергнутых термообработке в атмосфере водорода // Неорг. матер., 2003, Том 39, № 3, стр. 1-6
12. V.G. Plotnichenko, V.O. Sokolov, E.M. Dianov Hydroxyl Groups in High-Purity Silica Glass // J. Non-Cryst. Solids, 2000, Vol. 261, p. 186-194
13. L. Skuja, Optically Active Oxygen-Deficiency-Related Centers in Amorphous Silicon Dioxide // J. Non-Cryst. Solids, 1998, Vol. 239, p.16-48
14. Е.М. Дианов, В.О. Соколов, В.Б. Сулимов, Водород и фотоструктурные процессы в кварцевом и германосиликатном стекле // Волоконно-оптические технологии, материалы и устройства, 1999, № 2, стр. 53-62
15. H. Hosono, K. Kawamura, Y. Kameshima, H. Kawazoe, Nanometer-Sized Ge Particles in GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses Produced by Proton Implantation: Combined Effects of Electronic Excitation and Chemical Reaction // J. Appl. Phys., 1997, Vol. 82, p. 4232-4235
16. Е.М. Дианов, V.M. Mashinsky, V.B. Neustruev et al., Origin of Excess Loss in Single-Mode Optical Fibers With High GeO<sub>2</sub>-Doped Silica Core // Optical Fiber Tech., 1997, Vol. 3, p. 77-86
17. \* А.Р. Малосиев, В.Г. Плотниченко, А.О. Рыбалтовский, В.В. Колташев, В.О. Соколов, А.А. Рыбалтовский, С.Н. Клямкин, Спектроскопия комбинационного рассеяния молекулярного водорода в германосиликатных световодах // Препринт № 3, Москва, ИОФРАН, 2003, стр. 1-25
18. \* А.Р. Малосиев, В.Г. Плотниченко, А.О. Рыбалтовский, В.В. Колташев, В.О. Соколов, А.А. Рыбалтовский, С.Н. Клямкин, Спектроскопия комбинационного рассеяния молекулярного водорода в германосиликатных световодах // Вестник Центра хемотроники стекла при РХТУ, 2004, № 3, стр. 127-146
19. Т. Браун, Г.Ю. Лемей, Химия – в центре наук // М.: Мир, 1983, Том 1, стр. 301-302
20. В. Malo, J. Albert, K.O. Hill, F. Bilodeau, D.C. Johnson, Effective index drift from molecular hydrogen diffusion in hydrogen-loaded optical fibres and its effect on Bragg grating fabrication // Electron. Lett., 1994, Vol. 30, № 5, p. 442-443
21. N. Uchida, N. Uesugi, N. Inagaki, Infrared optical loss increase in silica fibers due to hydrogen // Optical Devices Fibers, 1985-86, Vol. 7, p. 208-220.
22. E.V. Lavrov, J. Weber, Ortho and para interstitial H<sub>2</sub> in silicon // Phys. Rev. Lett., 2002, Vol. 89, № 21, p. 2155011-215014