

Ge·SiO₂ 的光敏缺陷的研究*

金晓峰

(杭州浙江大学信息与电子工程系, 杭州 310027)

张仲先 徐森禄 杨国光

(杭州浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要 研究了 Ge·SiO₂ 光敏缺陷的特性, 分别在 488 nm Ar 离子激光与 193 nm ArF 准分子激光作用下, 由紫外吸收带、激光荧光的测量实验及电子自旋共振实验, 发现光纤中 5.1 eV 锗缺陷吸收带实际上是由 5.06 eV 可光致漂白带与 5.17 eV 不可漂白带组成; 295 nm 的激发荧光与 5.06 eV 的缺氧锗缺陷对应, 随 5.06 eV 缺陷吸收带的漂白而衰减; 而 395 nm 的激发荧光与 5.17 eV 的缺陷有关, 随紫外光作用荧光强度保持为常数; 提出了这两种缺陷的结构模型, 讨论了吸收带漂白与曝光剂量的关系以及缺陷在不同激光照射下的光敏作用。

关键词 光敏缺陷, 吸收带, 荧光, 电子自旋共振, 光致漂白。

1 引 言

最近, 对光纤中由 Ge·SiO₂ 在紫外光作用下的光敏性所形成的布拉格光纤光栅引起了极大的关注, 因为这种光敏器件在未来的光纤通信与传感系统中将起关键的作用。掺 Ge 光纤光敏性的研究可以说是始于 1978 年^[1], 加拿大的 Hill 用 Ar 离子 488 nm 注入光纤中由自组织现象产生光栅(又称 Hill 光栅); 后来 Lam 及 Garside 的实验发现了光栅强度随激光功率的平方而增加^[2], 表明了光栅的产生很可能是一种双光子作用过程; 1989 年, Meltz 等人提出不需去掉包层, 用紫外 244 nm 激光侧向全息干涉技术来制作光纤光栅^[3], 其光栅的制作效率远比双光子作用更为有效。而 1986 年 Osterberg 等的实验发现了在掺 Ge 单模光纤中由 1.06 μm 激光曝光下高效率的二次谐波产生^[4], 光纤中的二次谐波产生被认为是与 Hill 光栅形成具有相类似的自组织现象。它们均被认为是与光纤中 Ge 缺陷的吸收有关, 因为光纤光敏性是在掺 Ge 光纤中发现的, 增加掺 Ge 的含量可以增加光纤的光敏性等现象自然使人们将光纤的光敏性与光纤中的 5.1 eV Ga 缺陷吸收带联系起来。

由双光子过程或紫外单光子吸收过程使 5.1 eV Ge 缺陷产生电离, 产生新的缺陷如 GeE' 色心, 并导致缺陷吸收带的漂白^[5]; Hand 提出通过 Kramers-Kronig 关系将吸收带的漂白与材料在可见光长波长区域的折射率的改变相联系^[6]。然而光纤光敏性的内在机制仍未十

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996-10-25; 收到修改稿日期: 1997-06-02

分清楚, 与实验现象有关的许多问题还未能解决。其中一个重要问题是关于 5.1 eV Ge 缺陷的作用。本文通过与 5.1 eV Ge 缺陷有关的紫外吸收带漂白、激发荧光的测量及电子自旋共振(ESR)等实验研究了 Ge·SiO₂ 中光敏缺陷的实质。

2 紫外吸收带与激发荧光的实验测量

5.1 eV (242 nm) 紫外光的照射作用导致缺陷吸收带的漂白, 同时产生能量接近于 3.0 eV (400 nm) 与 4.1 eV (290 nm) 的荧光辐射, 因此紫外吸收带与激发荧光带的测量实验被认为是研究掺 Ge 缺陷特性与光敏性的一种重要手段。Williams 等最早进行光敏光纤的紫外吸收谱的测量^[7], 发现 5.1 eV 吸收带的漂白伴随着 213 nm、281 nm 吸收带的产生, 并且在远紫外 190 nm 以下的吸收谱中呈现由 GeO₂ 引起 185 nm 的吸收峰, 如同 Yeun 等人的报道^[8]。而 Atkins 等人的结果并没有发现 213 nm 与 281 nm 这两个吸收带, 也没有观测到 185 nm 的吸收带, 而是出现了 195 nm 吸收带^[9]; Albert 等人在 190 nm~400 nm 范围的吸收带测量结果表明, 紫外光(248 nm)的照射作用并未形成 195 nm 的吸收带^[10], 而只是远紫外吸收的急剧增加, 其主要的吸收峰似乎在 190 nm 以下。其实验结果存在的不一致性可能与所处的条件(光纤材料, 曝光条件等)有关。而对荧光的测量报道则存在更大的分歧, Yan Duval 以及 Stepanov 等认为激发荧光随 5.1 eV 吸收带的漂白而减小^[11, 12], 而 Mizrahi 的结论是激发荧光在紫外曝光前后保持为常数^[13]。所有这些报道结果的不一致性有必要对吸收带与荧光特性作深入细致的测量研究。

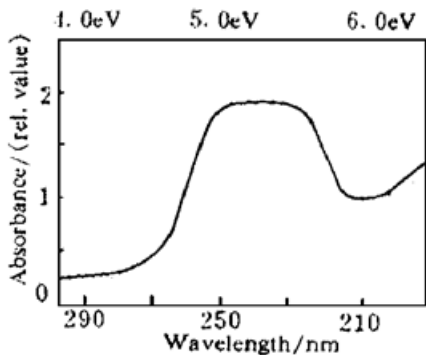


Fig. 1 UV absorbance of original preform samples

由化学气相沉积制得的单模光纤预制棒样品掺 3 mol% 的 Ge, 经金钢砂内圆切割机切割厚度为 0.5 mm 的薄片, 其两面经光学研磨抛光, 用于作紫外吸收带与激发荧光的测量。紫外吸收带的测量在 Hitachi UV240 上进行, 由氙灯作为紫外透过或吸收测量的光源, 经单色仪正入射到所测样品。用孔径为 1 mm 的光阑遮盖掉样品的包层以使入射光只照射到样品的芯径部分。由于存在激发荧光可能会对紫外吸收带测量造成信号干扰而削弱吸收带的强度, 用滤色片消除相对长波长的荧光信号, 测试样品的紫外吸收特性如图 1 所示, 短波长测量

经扩展到了 190 nm。

从图 1 可以清楚地发现位于 242 nm 附近的吸收带, 样品的吸收带宽度为 30 nm。用 Ar 离子 488 nm 光经会聚照射样品, 能量密度约为 10 kW/cm², 曝光时间为 15 min, 经紫外吸收谱测量得到吸收率曲线如图 2 所示。两吸收曲线相减得到光致吸收率的变化即光致漂白带, 如图 3 所示。曝光作用使 242 nm 的紫外吸收带产生光致漂白, 样品的光致漂白中心位于 245 nm (5.06 eV), 短于 225 nm 的波长(能量高于 5.5 eV)出现比较大的吸收增加, 并未出现 195 nm 吸收带的明显迹象, 而在 239 nm (5.17 eV) 附近处随 488 nm 的曝光几乎不变, 因此可推断 5.1 eV 紫外吸收带实际上可以由稍有区别的 5.06 eV 与 5.17 eV 带组成, 其中 5.06 eV 带能够光致漂白而 5.17 eV 吸收带特性随曝光作用不受改变。

吸收带漂白可以认为是 Ar 离子 488 nm 双光子作用的结果, 可用 Kramers-Kronig 积分^[14]估计双光子过程的光致折射率的变化。漂白带的相对强度随曝光时间的关系如图 4 所

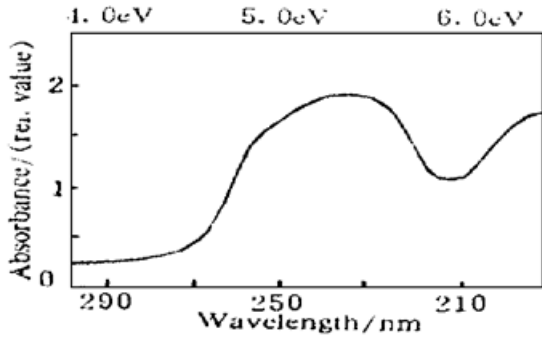


Fig. 2 UV absorbance of preform sample after 488 nm Argon laser irradiation

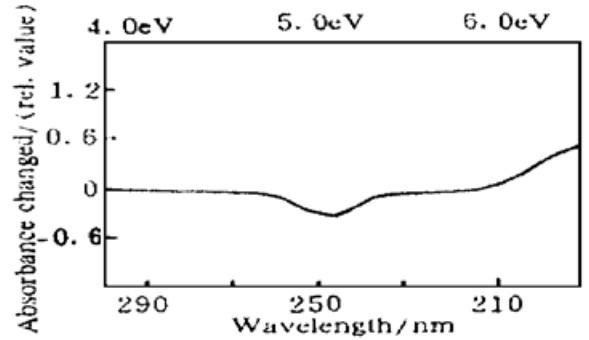


Fig. 3 Photo-induced UV absorbance change

示。可以发现随曝光量增加吸收带漂白逐渐趋于饱和，这种现象类似于光栅的形成特性。其所能达到的饱和漂白带相对强度与曝光强度有关。样品光敏作用之后经 400℃ 温度退火处理，其吸收带特性与曝光之前无什么区别，说明了 400℃ 温度完全擦除了光敏作用，用 Ar 离子 488 nm 自组织形成的光栅稳定性不可能达到 400℃。再经同样的条件曝光，其吸收带变化与其他未经处理样品无什么明显不同，因此用 488 nm 双光子作用光敏机制不可能是如 Sceats 及 Wong 所提的由应力松弛引起的 SiO₂ 结构状态变化的机制^[15, 16]。

荧光测量在 Hitachi Model 850 上进行。单模光纤预制棒样品经 244 nm 紫外光激发产生的荧光光谱如图 5 所示。可以看见两个中心分别位于 295 nm 与 395 nm 的荧光带，其中 395 nm 具有较强的荧光强度。

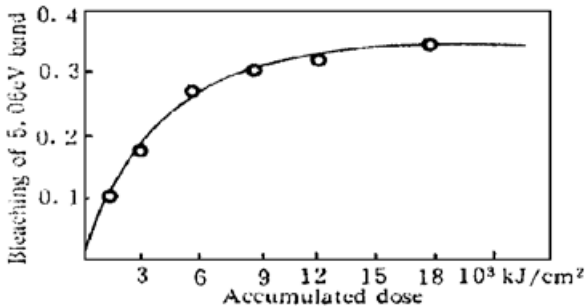


Fig. 4 Photobleaching of absorption band as a function of accumulated dose

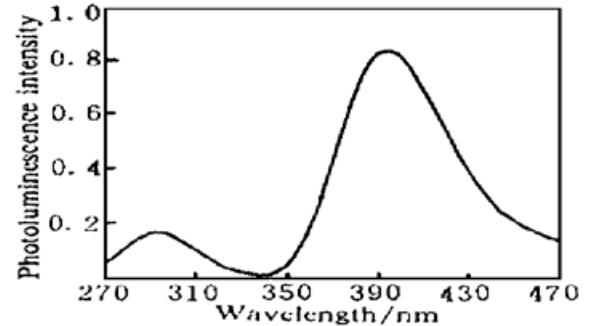


Fig. 5 Photoluminescence spectrum of original sample under 244 nm excitation

为了区分两吸收带的特征，进行了荧光激发谱的测量。探测系统分别固定于两荧光带的中心 295 nm 与 395 nm 处，由单色仪扫描激发光谱得到荧光位于 295 nm 与 395 nm 处激发光谱，如图 6 所示。两激发光谱峰值位置分别位于 5.06 eV 与 5.16 eV，这与吸收带位于 5.06 eV, 5.17 eV 两类缺陷相符合。这进一步证明了 5.1 eV 吸收带实际上由 5.06 eV 与 5.17 eV 组成的结论，其中 5.06 eV 缺陷能光致漂白，发出 295 nm 荧光；而 5.17 eV 缺陷不能光致漂白，与 395 nm 荧光发射对应。样品经曝光之后重新测量荧光的强度，排除温度对荧光强度测量的干扰因素，其测试曲线如图 7 所示。发现随着 5.06 eV 的光致漂白，295 nm 的荧光强度减弱了 60%，而 395 nm 的荧光带强度保持不变。认为 Yan Duval 等^[11, 12]与 Mizrahi^[13]结论不一致可能是与测试状态和所测样品的 5.06 eV、5.17 eV 缺陷情况有关，在 5.1 eV 带中，5.06 eV 缺陷所含比例大，光致漂白的同时就能探测到 290 nm 荧光带强度的减弱，否则就很有可能观测到荧光强度在曝光过程中为常数。因此由以上分析，可以认为光纤的光敏性与光

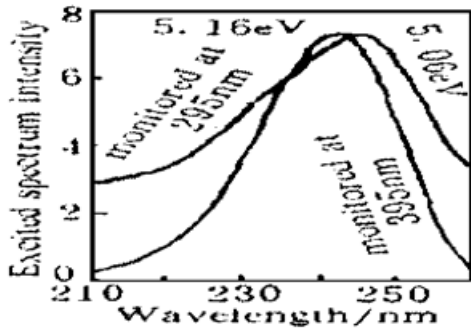


Fig. 6 Excitation spectrum of photoluminescence monitored at 295 nm and 395 nm separately

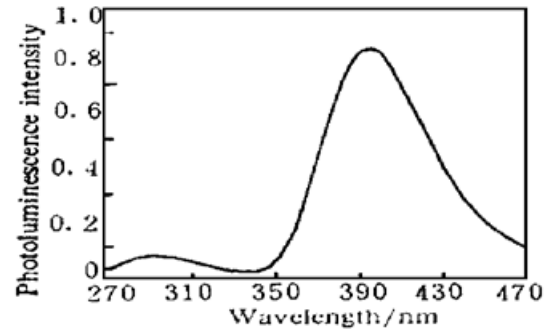


Fig. 7 Photoluminescence spectrum of sample after irradiation under 244 nm excitation

纤中的掺 Ge 有关, 但高掺 Ge 的光纤并非都是高光敏性的, 可能存在最佳的掺 Ge 浓度以获得最佳的光敏性。光纤中的光敏性还与掺 Ge 时同时掺杂的其它杂质以及光纤拉制时的气氛、条件有关。现在尚不清楚到底是什么条件会产生 5.1 eV 带组成成分的不同。

图 8 为经 ArF 激光(193 nm、120 mJ/Pulse、10 Hz)5 分钟曝光后其吸收带变化的情况, 随着 5.1 eV 带的漂白, 伴随着远紫外吸收的强烈增加, 并在 195 nm 处产生一吸收峰, 其吸收的增加将一直延伸到短于 190 nm 的波段, 与 488 nm Ar 离子曝光作用相比, 一个明显的特征是 193 nm 激光作用不出现 5.1 eV 的吸收带, 原来不可漂白的 5.17 eV 吸收带也随着消失。样品经 193 nm 激光作用后测量的荧光带的结果如图 9 所示, 其中 295 nm 荧光带强度比原样品减小了 44%, 另外也发现 395 nm 荧光强度带随 193 nm 激光的曝光而减小, 相对强度减小了 14%, 这与 488 nm 双光子作用下荧光带强度的测量结果不同。

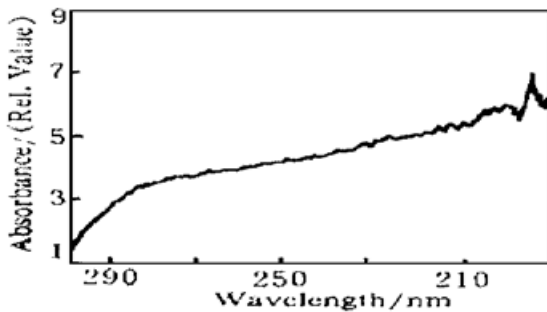


Fig. 8 UV absorbance of preform sample after 193 nm ArF excimer irradiation

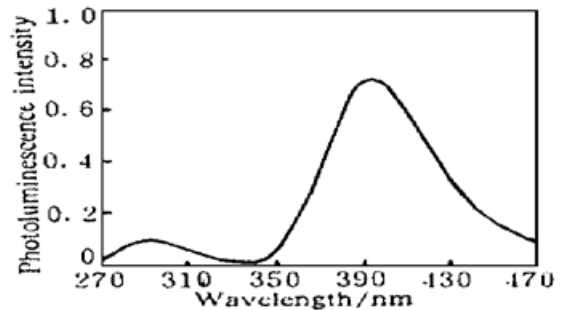


Fig. 9 Photoluminescence spectrum of sample after 193 nm ArF excimer irradiation

3 电子自旋共振波谱的实验研究

电子自旋共振技术是一种研究具有顺磁性物质结构的新型技术, 它主要用来在化学上研究自由基、三重态分子、具有孤立电子的固体中的晶格缺陷。而光纤的光敏性被认为与 5.1 eV 的缺氧 Ge 缺陷有关, 缺氧的 Ge 缺陷受 Ar 离子双光子作用或 244 nm 单光子作用产生电离, 产生电子与带正电的空穴即 GeE' 色心。因此这种带正电的 GeE' 色心可以由电子自旋共振波谱来研究。

电子自旋共振测量实验是在 JEOL 公司 FEIXG ESR 谱仪上进行的。掺 Ge 量为 3 mol% 的单模光纤样品长度为 2 m, 剥去聚合物保护层, 剪断成 1 cm 左右的光纤束, 经丙酮、蒸馏水清洗, 干燥后放入测试管中。测量的电子自旋共振波谱所用微波频率 9.4 GHz, 微波功率为 20 mW。为增加检测灵敏度, 采用调制频率为 50 kHz、幅度为 3.3×10^{-4} T 磁场及锁相放

大器作相敏检测,对输出基波信号进行锁相放大。Ar 离子 488 nm 光注入样品纤芯,入纤功率约为 10 mW,估计功率密度为 $8 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$,曝光 20 min 后由电子自旋共振谱仪测量。图 10 为测量到的 GeE' 谐振波谱, g_1 、 g_2 、 g_3 为测得的 GeE' 缺陷的三个各向异性的 g 因子。

GeE' 的自旋密度可与已知自旋密度的金钢石标准样品作比较^[17],如图 11 为金钢石在相同条件下测试的电子自旋共振信号。由计算得到的测试样品自旋密度为 $N_x = 2.1 \times 10^{14} \text{ spin/cm}^2$ 。而 3 mol% Ge·SiO₂ 中 Ge 的密度为 $10^{21}/\text{cm}^3$ 。

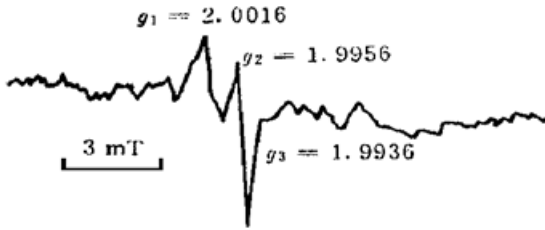


Fig. 10 ESR signal of GeE' centers after irradiating sample with Argon laser

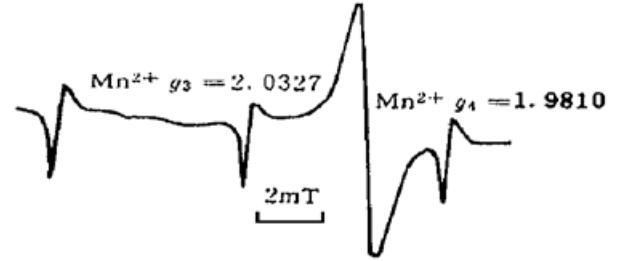


Fig. 11 ESR signal of standard diamond sample

图 12 为测量 GeE' 自旋密度在相同曝光强度 ($8 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$) 下随曝光时间的变化关系,十分类似于 5.06 eV 漂白带随曝光剂量的关系。而未曝光样品在室温下探测不到 GeE' 信号,探测限为 $4 \times 10^{12} \text{ spin/cm}^3$,说明原来与 5.1 eV 紫外吸收带有关的两种缺陷都不是顺磁缺陷。将曝光光纤经 400°C 温度热处理后也探测不到 GeE' 信号,说明 GeE' 缺陷的温度稳定性小于 400°C,这与 488 nm 双光子曝光后的光纤预制棒样品的 5.1 eV 漂白带的热擦除结果相一致。

图 13 为光纤在 193 nm ArF 激光 (120 mJ/Pulse) 6000 个脉冲作用下测量的电子自旋共振谱线,可以看出除了 GeE' 色心之外,还产生另一强烈自旋共振信号。由 Mn²⁺ 第三、四条线的 g 值计算该极子的 g 因子为 1.9995,由有效自旋电子共振常数估计,它具有相对高的激发态水平。由波谱特征认为此谐振峰为 SiE',因其类似于 SiO₂ 中由结构变化产生的 SiE' 缺陷^[18]。这与前面所观测的 193 nm 伴随远紫外吸收的剧烈增加,可能产生远紫外缺陷的结果一致。SiE' 的强烈共振信号有可能掩盖了可能存在的其他由 193 nm 激光作用产生的新缺陷,这些缺陷的发现与探测,需要高灵敏度的检测仪器。

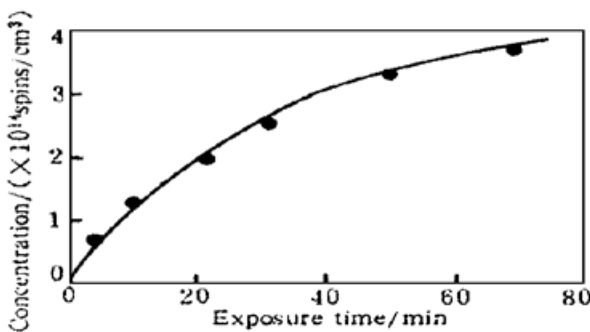


Fig. 12 Concentration of GeE' centers as a function of exposure time

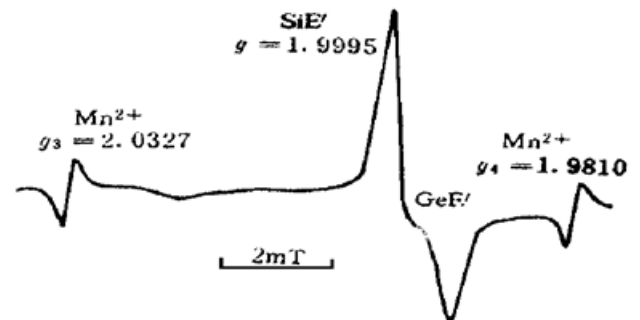


Fig. 13 ESR signal of fiber sample after 193 nm ArF excimer irradiation

4 结果讨论

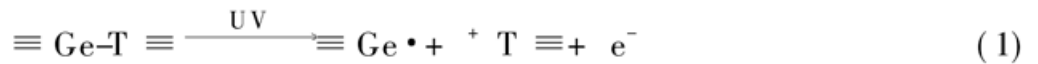
4.1 5.1 eV 吸收带缺陷的结构模型

因为 Ge 元素的化学键合性质非常类似于 Si, 在 Ge·SiO₂ 中, Ge 元素通常是以替换 Si 的形式而存在, 形成 Ge-O-T 的结构, 其中 T 为 Ge 或 Si。在不同的生长环境下(如温度、气氛)会形成其它一些缺陷。在纯 SiO₂ 中, 由于缺氧的条件 Si-O-Si 结构中间的氧原子的位置会产生中性的空位, 当俘获一个带正电的空穴时形成 SiE' 色心^[19]。中性的氧空位具有 5 eV 的吸收带, Si-Si 原子距离类似于 Si-O-Si 距离, 其模型由实验得到证实^[20]。Ge·SiO₂ 的情况类似于纯 SiO₂。由以上实验结果表明 Ge·SiO₂ 的 5.1 eV 的紫外吸收带是由两种稍有区别的中心分别位于 5.06 eV 与 5.17 eV 的吸收带组成。5.06 eV 带随紫外光作用而漂白转化成 GeE' 色心; GeE' 色心是由原 Ge-O-T 结构由中性的氧空位位置俘获一个带正电的空穴而形成, 可称为缺氧心(ODC)。因此 5.06 eV 色心的结构认为是中性的氧空位两边配以两个 Ge, 或一个 Ge 一个 Si, 即 Ge-T(T 为 Ge 或 Si), 而 Ge、T 间的距离等同于 Ge-O-T 中 Ge、Si 间的距离。

而 5.17 eV 吸收带可能是由于 Ge²⁺ 引起的, 其化学特性相对稳定。据 Yuen 等报道, Ge²⁺ 呈现 5 eV 的吸收带^[8]。由此认为 5.17 eV 缺陷的结构模型是 Ge²⁺ 离子的 3 个 SP² 轨道中的两个配以两个氧, 其剩下的两个电子作为孤立电子对, 位据最高的能量状态, 即具有 = Ge· 的结构模型。在 5 eV 光子照射时, 孤立电子受激发产生很强的 395 nm 的荧光。

4.2 吸收带漂白与曝光剂量的关系

5.06 eV 缺陷在紫外光或 Ar 离子双光子作用下产生反应的过程如下式:



其中 $\equiv \text{Ge} \cdot$ 为 GeE' 色心, 中性的氧空位缺陷转化为 GeE' 转化速率可以表示为:

$$dN/dt = k\phi(N_0 - N) \quad (2)$$

其中 N_0 、 N 分别为光照之前的中性缺氧缺陷的浓度与 t 时间照射之后漂白的中性缺氧缺陷, 即 GeE' 的浓度, ϕ 为光子流量, k 为与样品温度有关的常数。可测量的量为 5.06 eV 吸收带的漂白 $\alpha(t)$ 。 N 与 $\alpha(t)$ 通过下式联系:

$$\alpha(t) = \epsilon_{5.06} N \quad (3)$$

其中 $\epsilon_{5.06}$ 为 5.06 eV 带的摩尔消光系数。因此 N_0 由下式给定:

$$N_0 = \alpha(\infty) / \epsilon_{5.06} \quad (4)$$

$\alpha(\infty)$ 为漂白带的饱和值。将(3)、(4)式代入(2)式, 得到:

$$\frac{d[\alpha(t)]}{dt} = k\phi[\alpha(\infty) - \alpha(t)] \quad (5)$$

对上式积分得:

$$\ln [\alpha(\infty) - \alpha(t)] = -k\phi t + \text{const} \quad (6)$$

当 $t = 0$, $\alpha(0) = 0$, $\text{const} = \ln [\alpha(\infty)]$, 由此得到:

$$\alpha(t) = \alpha(\infty) [1 - \exp(-k\phi t)] \quad (7)$$

上式给出了 5.06 eV 吸收带漂白随紫外光作用剂量的关系。

4.3 不同激光作用的光敏机制

Ar 离子 488 nm 双光子作用使得 5.06 eV 缺陷吸收光子, 产生 GeE' 色心, 并伴随着紫外吸收带的漂白; 400 °C 温度下能擦除 5.06 eV 由双光子作用产生的漂白带与 GeE' 色心, 并能

产生可逆的变化, 因此 GeE' 色心是由这种条件下产生光敏性的直接原因。由 ArF 193 nm 的激光作用的实验结果表明, 193 nm 的曝光作用不同于 Ar 离子双光子过程, 它还能使原 5.17 eV 不可漂白带产生变化, 其光敏性可能存在不同的光敏性机制。这是由于 193 nm 的作用, 打断了引起 5.17 eV 吸收缺陷的某个结合键, 而产生位于 195 nm 或更短波长的新的缺陷。

结 论 本文进行了 Ge·SiO₂ 的光敏缺陷的研究, 由紫外吸收带、受激荧光发射的测量及电子自旋共振实验, 得出如下结论:

1) 光纤中 5.1 eV Ge 缺陷吸收带实际上是由 5.06 eV 可光致漂白带与 5.17 eV 不可漂白带组成, 其分别产生 295 nm 与 395 nm 的受激荧光辐射。其中 295 nm 荧光随 5.06 eV 缺陷吸收带的漂白而衰减, 而 395 nm 的荧光带强度保持为常数。

2) 5.17 eV 具有二价 Ge²⁺ 的结构, 其结构模型为 =Ge²⁺; 化学特性相对较稳定; 5.06 eV 缺陷具有中性的氧空位的结构, 其模型为 ≡Ge-T≡, 在紫外光或 Ar 离子双光子作用下产生如(1)式所示的反应过程, 吸收带漂白随紫外光作用剂量的关系由(7)式给出。

3) Ar 离子激光与 193 nm ArF 激光具有不同的光敏作用机制。Ar 离子双光子过程, 其产生的 GeE' 色心是光敏性的直接原因; 而 193 nm ArF 激光作用, 其光敏性还存在另外的作用机制。

参 考 文 献

- [1] K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson *et al.*, Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **12**(10): 647~ 649
- [2] D. K. Lam, B. K. Garside, Characterization of single mode optical fiber filters. *Appl. Opt.*, 1981, **20**(3): 440~ 445
- [3] G. Meltz, W. Morey, W. H. Glenn, Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(15): 823~ 825
- [4] U. Osterberg, W. Margulis, Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubling in a glass optical fibers. *Opt. Lett.*, 1986, **11**(8): 516~ 518
- [5] A. J. Cohen, H. L. Smith, Ultraviolet and infrared absorption of fused germania. *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **7**(4): 301~ 306
- [6] D. P. Hand, Russell, P. St. J., Photoinduced refractive index changes in germanosilicate optical fibers. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(2): 102~ 104
- [7] D. L. Williams, S. T. Davey, R. Kashyap *et al.*, Direct observation of UV induced bleaching of 240 nm absorption band in photosensitive germanosilicate glass fibers. *Electron. Lett.*, 1992, **28**(4): 36~ 39
- [8] M. J. Yeun, Ultraviolet absorption studies of germanium silicate glasses. *Appl. Opt.*, 1982, **21**(1): 136~ 140
- [9] R. M. Atkins, V. Mizrahi, Observations of changes in the UV absorption bands of single-mode germanosilicate core optical fibers on writing and thermally erasing refractive index gratings. *Electron. Lett.*, 1992, **28**(18): 1743~ 1744
- [10] J. Albert, B. Malo, F. Bilodeau *et al.*, Photosensitivity in Ge-doped silica optical waveguides and fibers with 193 nm light from an ArF excimer laser. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(6): 387~ 389
- [11] Yan Duval, R. Kashyap, S. Flemming *et al.*, Correlation between ultraviolet-induced refractive index change and photoluminescence in Ge-doped fiber. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(25): 2955~ 2957
- [12] D. Yu. Stephanov, F. Quellera, G. R. Atkins, Changes in spatial distribution of UV-excited luminescence in Ge-doped fibre preforms during UV exposure. *Electron. Lett.*, 1993, **29**(22): 1975~ 1977
- [13] V. Mizrahi, R. M. Atkins, Constant fluorescence during phase grating formation and defect band bleaching in optical fibers under 5.17 eV laser exposure. *Electron. Lett.*, 1992, **28**(24): 2210~ 2211

- [14] H. R. Phillip, E. A. Taff, Kramers-Kronig analysis of reflectance data for diamond. *Phys. Rev. (A)*, 1964, **136**(5A) : A1445~ 1448
- [15] M. G. Sceats, G. R. Atkins, S. P. Poole, Photolytic index changes in optical fibres. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1993, **23**(4) : 381~ 410
- [16] D. Wong, S. B. Poole, M. G. Sceats, Stress-birefringence reduction in elliptical-core fibers under ultraviolet irradiation. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(24) : 1773~ 1775
- [17] (日)石津合彦等著, 王者福, 穆运转译, 实用电子自旋共振简明教程. 天津, 南开大学出版社, 1992 : 139~ 154
- [18] T. E. Tsai, D. L. Griscom, Defect Centers and Photoinduced self-organization in Ge-doped silica core fiber. *Proc. SPIE*, 1991, **1516** : 14~ 26
- [19] D. L. Griscom, Optical properties and structure of defects in silica glass. *J. Ceram. Soc. Japan*, 1991, **99**(10) : 899~ 916
- [20] H. Imai, K. Aral, H. Hosono *et al.*, Dependence of defects induced by excimer laser on intrinsic structural defects in synthetic silica glasses. *Phys. Rev. (B)*, 1991, **44**(10) : 4812~ 4818

Photosensitive Defects in Germania Doped Silica Glasses

Jin Xiaofeng

(Department of Information and Electronics Engineering of Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Zhang Zhongxian Xu Senlu Yang Guoguang

(State Key Laboratory of Optical Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 25 October 1996; revised 2 June 1997)

Abstract The nature of photosensitive defects in germania doped silica glasses under irradiation of 488 nm Argon laser and 193 nm ArF excimer laser are investigated. From the careful measurement of UV-induced absorption bands, photoluminescence changes, and electron-spin-resonance (ESR) experiments, we found that the 5.1 eV germania defect absorption band in fibers is composed of 5.06 eV photo-bleachable band and 5.17 eV relative photochemically stable band. And the photoluminescence at 295 nm corresponding to 5.06 eV defects is decaying with 5.06 eV photobleaching. While the luminescence at 395 nm is attributed to 5.17 eV defect and its intensity keeps constant with UV irradiation. The structural models of two defects are presented, the bleaching dynamic of absorption with laser irradiation is analyzed, and the photosensitive processes with different laser sources are discussed.

Key words photosensitive defects, absorption band, photoluminescence, electron-spin-resonance (ESR), photobleaching.