

УДК 535.016

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО НАНОПОКРЫТИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ПОМОЩЬЮ БЛИЖНЕПОЛЕЕВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

С.В. Сапарина¹, С.С. Харинцев^{1,2}

¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

²*Академия наук Республики Татарстан, Институт прикладных исследований,
г. Казань, 420111, Россия*

Аннотация

Оптические волокна, используемые для регистрации данных в нефтяных скважинах, могут подвергаться значительным механическим стрессам при повышенных температурах и давлениях. Для защиты оптического волокна от агрессивной окружающей среды оно часто покрывается тонким слоем аморфного углерода. Несмотря на существенные успехи, достигнутые в области технологии нанесения покрытий, до настоящего времени нет полного понимания причин возникновения дефектов в углеродном слое, способствующих проникновению водорода и влаги к поверхности волокна. В работе исследованы углеродные покрытия различной толщины (от 1 до 100 нм) методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света в дальней и ближней зоне. По результатам исследования определены оптимальный состав, толщина и морфология углеродного слоя, обеспечивающие максимальную герметичность при достаточной механической прочности. С помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света проведено детектирование углеродных аллотропов (нанотрубок, графена, сажи, фуллеренов) в защитном слое оптоволокна, которые могут выполнять роль транспортных каналов водорода и влаги к оптоволокну.

Ключевые слова: оптоволоконный датчик, защитное углеродное покрытие, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света

Введение

Одной из важных задач в области оптоволоконных технологий является создание оптических волокон, которые были бы устойчивы к внешним экстремальным условиям. Например, для оптических волокон, используемых в качестве распределенных датчиков в нефтяных скважинах, такими условиями являются высокая температура (300 °С) и давление (150 атм) [1]. В таких средах молекулы водорода начинают активно взаимодействовать со светопроводящей частью оптического волокна, что приводит к гигантскому росту оптических потерь [2] и неэффективности использования датчика в целом, поэтому ключевым параметром является герметичность оптического волокна. Для решения этой задачи сегодня в мире используются обычные кварцевые волокна, покрытые аморфным слоем углерода [3]. Изготовление оптических волокон с углеродным покрытием осуществляется методом химического осаждения из газовой фазы. Как правило, нанесенный слой

углеродного покрытия состоит из неупорядоченных графитовых пластин и маленьких кристаллов, образующих непрерывную структуру на поверхности стекловолокна [1, 3]. При этом из-за случайной ориентации этих кристаллов могут возникнуть микропоры и микротрещины на поверхности оптоволокна в качестве дополнительных путей для проникновения воды и водорода.

Наиболее популярными инструментами, позволяющими получить информацию о степени шероховатости, размере пластин, химической структуре углеродистых покрытий, являются атомно-силовая микроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) [4, 5]. В последнем случае отношение двух максимумов интенсивностей G - (1590 см^{-1}) и D -полос (1360 см^{-1}), отнесенных к графитовой моде (с симметрией E_{2g}) и дефектной графитовой моде (с симметрией A_{1g}) соответственно, используется в качестве количественного показателя наличия кристаллических и аморфных фракций в полученном углеродном слое [6]. В работах [7, 8] показано, что область спектров комбинационного рассеяния углеродных материалов в диапазоне $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ является более сложной: обе D - и G -полосы состоят из нескольких сильно перекрывающихся пиков, соответствующих различным режимам вибрации графита и неупорядоченности графитовых пластин. Основным компонент D -полосы часто связывают с наличием пика D_1 на 1350 см^{-1} (с симметрией A_{1g}). Характер этого пика связан с наличием дефектов на краях и внутри графитовых плоскостей. Другому пику D_2 на 1620 см^{-1} (с симметрией E_{2g}) приписываются колебания решетки графеновых слоев на поверхности графитового кристалла, которые непосредственно не переплетаются между соседними графеновыми слоями [9, 10]. Пики D_3 (1500 см^{-1}) и D_4 (1180 см^{-1}) являются характерными признаками сажи и стеклообразного углерода соответственно.

Таким образом, имея в виду сложность спектров, степень кристалличности углеродного слоя не может быть оценена из отношения интенсивностей G - и D -полос в спектрах комбинационного рассеяния в дальней зоне. Наличие пиков D_2 , D_3 и D_4 неочевидно, если используется рамановская спектроскопия дальнего поля, и информация об этих пиках может быть получена только путем подгонки экспериментальных спектров методом наименьших квадратов. В отличие от математической обработки, разделение спектров на отдельные компоненты может быть успешно выполнено благодаря поляризационному поведению отдельных пиков, например, с помощью поляризационной спектроскопии комбинационного рассеяния света.

В настоящей работе мы исследовали поверхностную структуру оптических волокон с углеродным покрытием с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния в дальнем и ближнем поле.

1. Экспериментальная часть

Исследованные образцы представляли собой оптические волокна с диаметром кварцевой оболочки 125 мкм и углеродным покрытием различной толщины (от 1 до 100 нм). Углеродные покрытия наносились с использованием технологии CVD (англ. Chemical Vapor Deposition) с одним и тем же газом-реагентом. Все топографические, оптические и спектроскопические измерения проводились на спектрометре комбинационного рассеяния света NTEGRA SPECTRATM (NT-MDT, Россия). АСМ-изображения поверхности волокна были выполнены с использованием АСМ-кантиллеров (с коэффициентом жесткости 80 Н/м и резонансной частотой 400 кГц), работающих в контактном режиме. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния в дальнем и ближнем поле использовали линейно-поляризованный лазерный свет с длиной волны возбуждения 532 и 632.8 нм . Мощность лазера, используемая в наших спектроскопических экспериментах, составляла около 1 мВт .

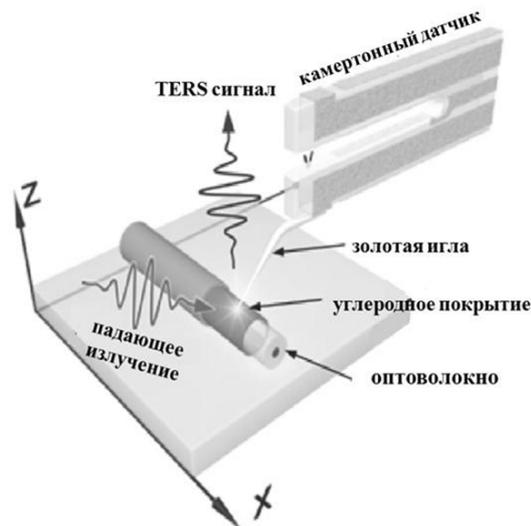


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки для проведения СЗМ-и ГКР-измерений

Спектры КР были зарегистрированы в спектральном диапазоне $150\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Время экспозиции составляло 30 с.

Эффективность КР может быть резко увеличена при использовании спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, TERS). Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) позволила нам оценить и контролировать поляризацию оптических ближних полей, генерируемых наноантенной при воздействии лазерного излучения. Для управления поляризацией ближнего поля в широком диапазоне углов мы согнули наконечник золотой иглы. Затем присоединили эту иглу к датчику камертона, колеблющемуся на резонансной частоте 192 кГц перпендикулярно плоскости образца (режим нормальной силы). Средний радиус кривизны золотой иглы составлял 25–35 нм, а ее длина ~ 1 мм. На рис. 1 схематически показана схема экспериментальной установки для регистрации сигнала ГКР углеродного покрытия оптоволокна.

Освещенная сфокусированным лазерным излучением изогнутая золотая игла осуществляла сканирование исследуемого образца с субатомным пространственным разрешением. Рамановская карта размером 128×128 пикселей регистрировалась с временем экспозиции 10 мс на пиксель.

2. Результаты и выводы

На рис. 2, а показано АСМ-изображение поверхности углеродного покрытия, содержащее кристаллические и аморфные домены. Нерегулярная структура поверхности, усеянная пластинами углерода, свидетельствует о высокой степени аморфизации. Рис. 2, б иллюстрирует зависимость шероховатости от толщины углеродного слоя для двух типов образцов: оптоволокон, покрытых только углеродным слоем (закрашенные кружки), и оптоволокон, покрытых углеродным слоем и дополнительно поверх углеродного двойным акрилатным слоем (незакрашенные кружки). В дальнейшем на рисунках мы будем использовать идентичные символы для обозначения разных типов образцов.

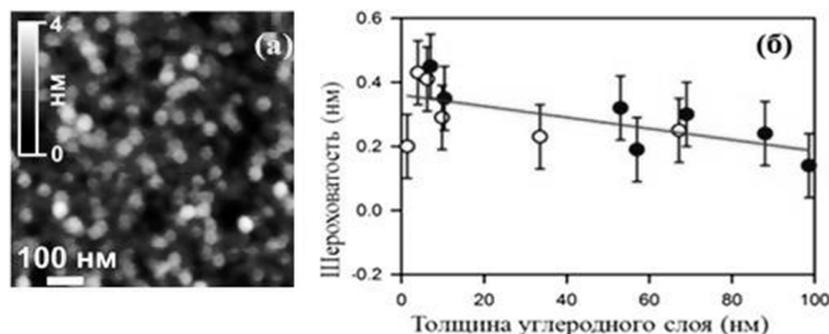


Рис. 2. а) АСМ-изображение поверхности углеродного покрытия; б) зависимость шероховатости поверхности углеродного покрытия от его толщины

Как видно из рис. 2, б, для исследуемых образцов шероховатость медленно уменьшается с увеличением толщины покрытия. Средняя шероховатость углеродного покрытия составляет 0.3 ± 0.1 нм. Как отмечено в работах [11, 12], шероховатость увеличивается с использованием многокомпонентного газа, а защитный эффект ослабевает из-за дополнительных трещин и микропор в структуре углеродного слоя. Этот эффект отчетливо проявляется, когда волокно подвергается воздействию высокого давления и высокой температуры. Таким образом, более толстые слои углерода становятся хрупкими, несмотря на то что эти слои обеспечивают лучшую защиту от проникновения водорода и воды.

Следующий шаг направлен на спектроскопическое исследование структуры углеродного покрытия. Мы предположили, что спектр комбинационного рассеяния света углеродного покрытия состоит из G -, D_1 -, D_2 - и D_4 -линий, которые имеют лоренцеобразную форму и расположены на 1590 , 1350 , 1620 и 1200 см^{-1} соответственно, и D_3 -линии, которая имеет гауссову форму и достигает максимума интенсивности на 1500 см^{-1} . На рис. 3, а показано разложение рамановского спектра пленки углерода толщиной 6.2 нм на пять отдельных компонент. На рис. 3, б показано отношение интенсивностей пиков G^* - и D^* -полос, полученное из неразделенных спектров углеродных покрытий, в зависимости от толщины углеродного слоя. Как следует из предыдущих исследований [7, 10], его монотонный рост указывает на повышенную долю графитоподобного углерода в структуре слоев. Однако пиковое отношение G/D_1 разделенных компонент спектра монотонно падает с увеличением толщины покрытия в диапазоне 10 – 100 нм. Для ясности мы осуществили процедуру подгонки экспериментальных данных с использованием модели Вейбулла для отношения G^*/D^* и степенным законом для отношения G/D_1 с коэффициентами корреляции 0.861 и 0.923 соответственно. Из спектров КР углеродного покрытия видно (рис. 3, а), что интенсивности D^* - и G^* -полос перераспределяются с увеличением толщины покрытия. Мы утверждаем, что графитоподобная фракция быстро насыщается на малых толщинах, в то время как рост G^* -линии на больших толщинах обусловлен увеличенными фракциями сажи, которые определяются ростом интенсивностей D_3 - и D_4 -линий.

Чтобы оценить долю сажи по отношению к кристаллической фазе, мы предлагаем найти среднее геометрическое отношений G/D_3 и D_1/D_3 , а именно $\sqrt{GD_1/D_3}$. Однако этот показатель требует разложения экспериментальных спектров на отдельные компоненты, что может быть несколько неоднозначно. Чтобы избежать этого, мы вводим следующий эмпирический параметр порядка $\sqrt{G^*D^*}/\Delta$ (где Δ – величина провала между G^* - и D^* -линиями, как показано на рис. 3, а).

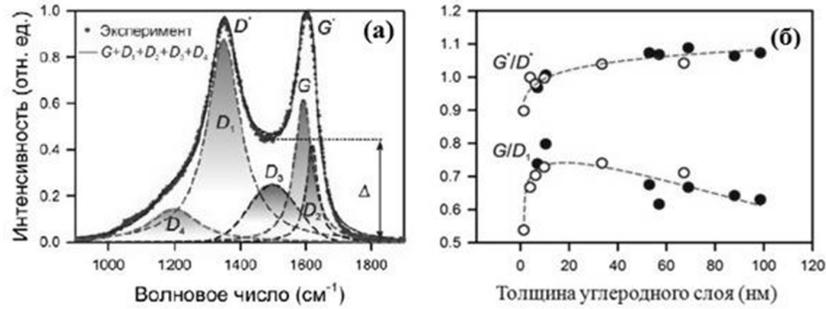


Рис. 3. а) Спектр КР углеродного слоя толщиной 6.2 нм, сумма четырех профилей лоренцевой формы (G , D_1 , D_2 , D_4) и профиля гауссовой формы (D_3); б) зависимость отношений интенсивностей линий (G^*/D^* , G/D_1) от толщины покрытия

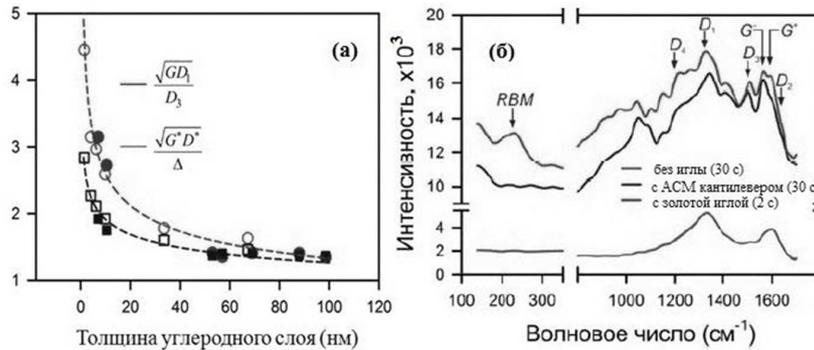


Рис. 4. а) Зависимость отношений $\sqrt{GD_1}/D_3$ и $\sqrt{G^*D^*}/\Delta$ от толщины углеродного слоя; б) спектр КР углеродного слоя толщиной 33.5 нм в дальнем поле (нижняя кривая: время экспозиции 20 с), в ближнем поле с использованием АСМ-кантилвера (кривая расположена посередине: время экспозиции 20 с) и золотой иглы (верхняя кривая: время экспозиции 2 с)

Важно отметить, что этот параметр непосредственно определяется из экспериментальных спектров комбинационного рассеяния и полезен для практического использования. Зависимость обоих параметров $\sqrt{GD_1}/D_3$ и $\sqrt{G^*D^*}/\Delta$ от толщины покрытия представлена на рис. 4, а. Отношения $\sqrt{G^*D^*}/\Delta$ и $\sqrt{GD_1}/D_3$ были аппроксимированы степенным законом $h^{-\alpha}$, где h – толщина углеродного слоя, с показателем α , равным 0.18 и 0.29 и коэффициентами корреляции 0.988 и 0.990 для каждого из отношений соответственно. Обе кривые показывают одинаковую тенденцию, демонстрирующую сильные изменения при толщинах покрытия ниже 40 нм и относительно медленные изменения при толщинах выше 50 нм. Это последнее наблюдение подтверждается и затухающим поведением отношения G/D_1 , когда толщина превышает 50 нм (рис. 3, б). Физически это означает, что графитоподобная фракция достигает предела, в то время как неупорядоченная фракция начинает немного увеличиваться.

Таким образом, в начальном приближении оптические волокна с углеродным покрытием могут быть охарактеризованы новым параметром – $\sqrt{G^*D^*}/\Delta$.

Выводы о множественных неразрешенных пиках в составных спектрах комбинационного дальнего поля были также экспериментально подтверждены с помощью спектроскопии ГКР. Как видно из рис. 4, б, в спектре ГКР отчетливо проявляются

G -, D_1 -, D_2 -, D_4 - и D_3 -пики, а также несколько дополнительных линий, отвечающих различным режимам вибрации углеродных аллотропов. К примеру, обнаруженный RBM-пик (англ. Radial Breathing Mode) на $150\text{--}250\text{ см}^{-1}$ отвечает радиальным дыхательным модам одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), причем по положению RBM-пика можно определить диаметр нанотрубок, по нашим оценкам он составил около 1.8 нм. УНТ такого диаметра могут служить дополнительным каналом транспорта водорода в оптоволокно, что является причиной увеличения оптических потерь.

Таким образом, результаты спектроскопии ближнего поля указывают на нетривиальный состав аллотропов углерода в структуре защитного покрытия, включая аморфный углерод, сажу, УНТ и, возможно, другие формы углеродистых веществ, которые вполне могут служить каналами для переноса молекулярного водорода и гидроксильных ионов через слой углерода на поверхность кварцевого стекла волокна.

Заключение

Серия оптических волокон с углеродным покрытием различной толщины (от 1 до 100 нм), изготовленных с помощью метода CVD, была исследована методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света дальнего и ближнего поля. Результаты атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о наличии кристаллических и аморфных доменов в углеродном слое и о высокой степени аморфизации его структуры. Наличие не менее пяти пиков первого порядка в спектре комбинационного рассеяния света в области $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ было экспериментально подтверждено методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света и математически восстановлено процедурой подгонки кривой методом наименьших квадратов. На основании полученных результатов был предложен новый спектроскопический параметр $-\sqrt{G^*D^*}/\Delta$, который позволяет оценить качество наносимого покрытия. Кроме того, в исследуемых углеродных покрытиях методом спектроскопии ГКР были обнаружены углеродные нанотрубки, служащие дополнительным каналом транспорта водорода в оптоволокно, что является причиной роста оптических потерь. Однако интерпретация спектров ГКР по-прежнему представляет собой сложную проблему из-за неопределенности в направлении поляризации ближнего поля.

Благодарности. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Микросистемная техника и электронная компонентная база» МИЭТ, при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.575.21.0149 от 26.09.2017, уникальный идентификатор RFMEFI57517X0149).

Литература

1. *Bolognini G., Hartog A.* Raman-based fibre sensors: Trends and applications // Opt. Fiber Technol. – 2013. – V. 19, No 6. – P. 678–688. – doi: 10.1016/j.yofte.2013.08.003.
2. *Siska P., Latal J., Bujok P., Vanderka A., Klempa M., Koudelka P., Vasinek V., Pospisil P.* Optical fiber based distributed temperature systems deployment for measurement of boreholes temperature profiles in the rock massif // Opt. Quant. Electron. – 2016. – V. 48. – Art. 108, P. 1–21. – doi: 10.1007/s11082-016-0379-3.
3. *Suh K., Lee C.* Auto-correction method for differential attenuation in a fiber-optic distributed-temperature sensor // Opt. Lett. – 2008. – V. 33. – P. 1845–1847. – doi: 10.1364/OE.18.009747.

4. *Her S.C., Huang C.Y.* Effect of Coating on the Strain Transfer of Optical Fiber Sensors // *Sensors*. – 2011. – V. 11. – P. 6926–6941. – doi: 10.1016/j.cplett.2012.09.053.
5. *Stolov A.A., Lombardo J.J., Slyman B.E., Li J., Chiu W.K.S.* Carbon coatings on silica glass optical fibers studied by reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy and focused ion beam scanning electron microscopy // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520. – P. 4224–4248. – doi: 10.1016/j.tsf.2012.01.032.
6. *Reinsch T., Henniges J.* Temperature-dependent characterization of optical fibres for distributed temperature sensing in hot geothermal wells // *Meas. Sci. Technol.* – 2010. – V. 21, No 9. – Art. 094022, P. 1–8. – doi: 10.1088/0957-0233/21/9/094022.
7. *Beysac O., Goffe B., Petitet. J.-P., Froigneux E., Moreau M., Rouzaud J.-N.* On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy // *Spectrochim. Acta, Part A*. – 2003. – V. 59, No 10. – P. 2267–2276. – doi: 10.1016/S1386-1425(03)00070-2.
8. *Hayazawa N., Inouye Y., Sekkat Z., Kawata S.* Metallized tip amplification of near-field Raman scattering // *Opt. Commun.* – 2000. – V. 183, No 1–4. – P. 333–336. – doi: 10.1016/S0030-4018(00)00894-4.
9. *Hoffmann G.G., de With G., Loos J.* Micro-Raman and tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon allotropes // *Macromol. Symp.* – 2008. – V. 265, No 1. – P. 1–11. – doi: 10.1002/masy.200850501.
10. *Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Poschl U.* Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information // *Carbon*. – 2005. – V. 43, No 8. – P. 1731–1742. – doi: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
11. *Shiue S.-T., Hsiao H.-H., Shen T.-Y., H.-Ch. Lin, Lin K.-M.* Mechanical strength and thermally induced stress voids of carbon-coated optical fibers prepared by plasma method with different enhanced chemical vapor deposition hydrogen/methane ratio // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 483, No 1–2. – P. 140–146. – doi: 10.1016/j.tsf.2004.12.059.
12. *Chakravarthy S.S., Chiu W.K.S.* Failure of optical fibers with thin hard coatings // *J. Lightwave Technol.* – 2006. – V. 24, No 3. – P. 1356–1363. – doi: 10.1109/JLT.2005.863259.

Поступила в редакцию
04.12.17

Сапарина Светлана Вячеславовна, студент Института физики

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: sveta.saparina@yandex.ru

Харинцев Сергей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и нанофотоники; старший научный сотрудник

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
Академия наук Республики Татарстан, Институт прикладных исследований
ул. Баумана, д. 20, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: skharint@gmail.com

ISSN 2541-7746 (Print)

ISSN 2500-2198 (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA.
SERIYA FIZIKO-MATEMATICHESKIE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Physics and Mathematics Series)
2018, vol. 160, no. 1, pp. 126–134

Characterization of Carbon Nanolayer of Optical Fibers via Near-Field Raman Spectroscopy

S.V. Saparina^{a}, S.S. Kharintsev^{a,b**}*

^a*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

^b*Tatarstan Academy of Sciences, Institute of Applied Research, Kazan, 420111 Russia*

E-mail: *sveta.saparina@yandex.ru, **skharint@gmail.com

Received December 4, 2017

Abstract

Optical fibers are commonly used for distributed sensing in oil wells. In typical down-hole environment fibers are subjected to a significant mechanical stress at high temperatures and pressures. To prevent mechanical destruction of the fiber surface, optical fibers are coated with a thin carbon layer. Although the considerable advance has been achieved in coating technologies, there is still no full understanding of the causes of microscopic cracks on the surface of the protective layer, which contribute to hydrogen penetration into the fiber core. In this work, we have characterized the surface structure of hermetic carbon coatings of different thicknesses, from 1 to 100 nm, using atomic force microscopy (AFM) and far- and near-field Raman spectroscopy. Based on the obtained results, we have determined the optimal composition, thickness, and morphology of the carbon layer that ensure the best hermetic properties of the layer with sufficient mechanical strength. In addition, the formation of carbon allotropes – nanotubes, graphene, soot, and fullerenes – in the protecting carbon layer has been revealed by near-field Raman spectroscopy. These allotropes can serve as additional pathways for diffusion of molecular hydrogen through the carbon layer onto silica glass.

Keywords: optical fiber sensor, carbon-coated optical fibers, carbon allotropes, atomic force microscopy, near-field Raman spectroscopy, optical antenna

Acknowledgments. The study was performed using the equipment of the Center of Collective Use “Microsystems Technology and Electronic Component Base” (Moscow Institute of Electronic Technology) and supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (agreement no. 14.575.21.0149 of September 26, 2017, project identifier RFMEFI57517X0149).

Figure Captions

Fig. 1. Schematic representation of the experimental unit for TERS and RS measurements.

Fig. 2. *a)* AFM image of the carbon coating surface; *b)* dependence of the roughness of the carbon coating surface on its thickness.

Fig. 3. *a)* RS spectrum of the 6.2 nm-thick carbon layer, the sum of four profiles of the Lorentzian shape (G , D_1 , D_2 , D_4) and the profile of the Gaussian curve (D_3); *b)* the dependence of the relations of line intensities (G^*/D^* , G/D_1) on the coating thickness.

Fig. 4. *a)* The dependence of the relations $\sqrt{GD_1}/D_3$ and $\sqrt{G^*D^*}/\Delta$ on the thickness of carbon coating; *b)* RS spectrum of the 33.5 nm-thick carbon layer in the long-range field (lower curve: exposure time 20 s), in the near-range field with the use of AFM-cantilever (the curve is in the middle: exposure time 20 s) and golden needle (upper curve: exposure time 2 s).

References

1. Bolognini G., Hartog A. Raman-based fibre sensors: Trends and applications. *Opt. Fiber Technol.*, 2013, vol. 19, pp. 678–688. doi: 10.1016/j.yofte.2013.08.003.
2. Siska P., Latal J., Bujok P., Vanderka A., Klempa M., Koudelka P., Vasinek V., Pospisil P. Optical fiber based distributed temperature systems deployment for measurement of boreholes temperature profiles in the rock massif. *Opt. Quant. Electron.*, 2016, vol. 48, art. 108, pp. 1–21. doi: 10.1007/s11082-016-0379-3.
3. Suh K., Lee C. Auto-correction method for differential attenuation in a fiber-optic distributed-temperature sensor. *Opt. Lett.*, 2008, vol. 33, pp. 1845–1847. doi: 10.1364/OE.18.009747.
4. Her S.C., Huang C.Y. Effect of coating on the strain transfer of optical fiber sensors. *Sensors*, 2011, vol. 11, pp. 6926–6941. doi: 10.1016/j.cplett.2012.09.053.
5. Stolov A.A., Lombardo J.J., Slyman B.E., Li J., Chiu W.K.S. Carbon coatings on silica glass optical fibers studied by reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy and focused ion beam scanning electron microscopy. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, pp. 4224–4248. doi: 10.1016/j.tsf.2012.01.032.
6. Reinsch T., Henniges J. Temperature-dependent characterization of optical fibres for distributed temperature sensing in hot geothermal wells. *Meas. Sci. Technol.*, 2010, vol. 21, no. 9, art. 094022, pp. 1–8. doi: 10.1088/0957-0233/21/9/094022.
7. Beyssac O., Goffe B., Petitet J.-P., Froigneux E., Moreau M., Rouzaud J.-N. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2003, vol. 59, no. 10, pp. 2267–2276. doi: 10.1016/S1386-1425(03)00070-2.
8. Hayazawa N., Inouye Y., Sekkat Z., Kawata S. Metallized tip amplification of near-field Raman scattering. *Opt. Commun.*, 2000, vol. 183, no. 1–4, pp. 333–336. doi: 10.1016/S0030-4018(00)00894-4.
9. Hoffmann G.G., de With G., Loos J. Micro-Raman and tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon allotropes. *Macromol. Symp.*, 2008, vol. 265, no. 1, pp. 1–11. doi: 10.1002/masy.200850501.
10. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Poschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 8, pp. 1731–1742. doi: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
11. Shiue S.-T., Hsiao H.-H., Shen T.-Y., H.-Ch. Lin, Lin K.-M. Mechanical strength and thermally induced stress voids of carbon-coated optical fibers prepared by plasma method with different enhanced chemical vapor deposition hydrogen/methane ratio. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 483, no. 1–2, pp. 140–146. doi: 10.1016/j.tsf.2004.12.059.
12. Chakravarthy S.S., Chiu W.K.S. Failure of optical fibers with thin hard coatings. *J. Lightwave Technol.*, 2006, vol. 24, no. 3, pp. 1356–1363. doi: 10.1109/JLT.2005.863259.

⟨ **Для цитирования:** Сапарина С.В., Харинцев С.С. Характеризация углеродного нанопокрывтия оптических волокон с помощью ближнеполевой спектроскопии комбинационного рассеяния света // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2017. – Т. 160, кн. 1. – С. 126–134. ⟩

⟨ **For citation:** Saparina S.V., Kharintsev S.S. Characterization of carbon nanolayer of optical fibers via near-field Raman spectroscopy. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*, 2018, vol. 160, no. 1, pp. 126–134. (In Russian) ⟩