

© Андреев А. Г. *, Дукельский К. В. **, Ермаков В. С. *, Ероньян М. А. **, Крюков И. И. *,
Петровский Г. Т. **, Серков М. М. **, Цибиногина М. К. *

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЛЕГИРОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ФТОРОМ МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

* ОАО ПНППК, Россия, 614990, Пермь ГСП-590, ул. 25 Октября, 106

** ФГУП ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова», Россия, 190034, Санкт-Петербург,
Биржевая линия, 12

Методом химической термодинамики исследовано равновесие в процессе модифицированного газофазного осаждения кварцевого стекла, легированного фтором. Получены данные по влиянию расходов фреона-12 и элегаза на эффективность внедрения фтора в конденсированную фазу. Обнаружено, что при особо малых расходах фторирующих реагентов более 50 % фтора может внедряться в стекло. Представлены зависимости изменения показателя преломления и эффективности превращения SiCl_4 в легированное фтором кварцевое стекло от состава парогазовой смеси.

Введение. Световоды с сердцевиной из чистого кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой обладают предельно малыми оптическими потерями и самой высокой радиационно-оптической устойчивостью. Наиболее распространенный способ изготовления таких световодов – это модифицированный метод химического парофазного осаждения (MCVD) слоев стекла внутри опорной кварцевой трубы. Фторсодержащие реагенты (CF_2Cl_2 , SF_6 , CF_4 и др.), используемые в производстве таких оптических волокон, имеют многоцелевое назначение. Наиболее важные из них – это, во-первых, высокотемпературная химическая очистка внутренней поверхности опорной кварцевой трубы [1] и,

во-вторых, изменение показателя преломления (ПП) кварцевого стекла при легировании его фтором [2].

В работах [2, 3] по исследованию процессов легирования кварцевого стекла фтором получена зависимость величины ПП от соотношения расходов фторсодержащего реагента и тетрахлорида кремния без учета разбавления парогазовой смеси кислородом. В процессе MCVD осаждения фторсиликатного стекла образуется газообразный тетрафторид кремния, значительная часть которого выносится из зоны реакции [3]. Однако при особо малых концентрациях фторирующих реагентов в парогазовой смеси фтор практически полностью растворяется в конденсированной фазе [4].

Цель настоящей работы заключается в определении зависимости распределения фтора между кварцевым стеклом и равновесной с ним газовой фазой от расходов всех компонентов парогазовой смеси в методе MCVD осаждения фторсиликатного стекла. Рассмотрены физико-химические процессы с участием двух основных альтернативных фторсодержащих реагентов: фреона-12 (CF_2Cl_2) и элегаза (SF_6). Несмотря на возможность достижения более высоких значений изменения ПП при легировании кварцевого стекла фтором с использованием SiF_4 , фреон-12 и элегаз выгодно отличаются от него тем, что эти вещества не агрессивны и обеспечивают возможность проведения высокоэффективной очистки внутренней поверхности кварцевой трубы.

Методика расчета. Механизм легирования кварцевого стекла фтором принципиально отличается от механизма легирования другими, широко используемыми добавками, такими как GeO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 . Это обусловлено их разным агрегатным состоянием в высокотемпературной реакционной зоне: оксиды находятся в конденсированном состоянии, в то время как фтор существует в виде газообразных соединений с атомами кремния – преимущественно в виде

SiF_4 . Сущность механизма легирования оксидами заключается в соосаждении частиц кремнезема и оксида легирующего элемента. Механизм же легирования фтором связан, скорее всего, с диссоциацией SiF_4 на атомы кремния и фтора с последующей его диффузией в тонкодисперсные аморфные частицы SiO_2 в процессе их образования при взаимодействии исходного газообразного реагента SiCl_4 с кислородом.

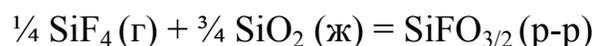
Метод MCVD получения фторсиликатного стекла состоит из следующих основных процессов (рис. 1). Установленная на тепломеханическом станке трубка из кварцевого стекла вращается вокруг оси и нагревается пламенем горелки, совершающей возвратно-поступательные движения. Внутрь трубки подается смесь кислорода с парами SiCl_4 и фторсодержащим газом. Когда горелка движется в попутном с газовым потоком направлении, трубка нагревается до 1600–1700 °С. Возврат горелки происходит при повышенной скорости и минимальных расходах горючей смеси. При достижении парогазовой смесью температуры 500–700 °С внутри трубки фреон-12 и элегаз взаимодействуют с кислородом с образованием свободного фтора. После этого часть SiCl_4 превращается в SiF_4 . Оставшаяся часть SiCl_4 реагирует с кислородом при 1000–1400 °С, образуя тонкодисперсные частицы SiO_2 , которые в атмосфере, содержащей SiF_4 , насыщаются фтором. Линейная скорость газового потока внутри трубки в несколько раз превышает скорость движения горелки. В связи с этим частицы SiO_2 , содержащие фтор, переносятся газовым потоком в холодную часть трубки и осаждаются на ее внутренней поверхности силами термофореза. Образовавшийся пористый слой остекловывается при температуре 1450–1700 °С. Все рассмотренные процессы образования монослоя фторсиликатного стекла происходят за один проход горелки.

Процесс нанесения таких слоев повторяется многократно, после чего трубка нагревается горелкой, перемещающейся с малой скоростью, до температуры более 2000 °С. При этом трубка с нанесенными слоями сжимается силами поверхностного натяжения и превращается в штабик-заготовку.

Состав фторсиликатного стекла удобно выразить через w – мольную долю SiF_4 : $(1 - w)\text{SiO}_2 \cdot w\text{SiF}_4$ [5]. В работе [2] установлено, что изменение ПП (Δn) кварцевого стекла линейно зависит от количества внедренного фтора, причем в методе MCVD максимально достижимое изменение ПП равно 0.008 при содержании фтора 2.5 ат. %, что соответствует $w = 0.019$. Тогда Δn можно представить в виде линейной зависимости от мольной доли SiF_4

$$\Delta n = -0.42 w . \quad (1)$$

Равновесие газообразного тетрафторида кремния с фторсиликатной конденсированной фазой



определяет линейную зависимость внедренного в стекло фтора от давления тетрафторида кремния в степени 0.25 [6]. Предполагая, что максимальное содержание фтора в кварцевом стекле ($w = 0.019$) будет достигнуто при равновесном давлении SiF_4 (P_{SiF_4}), равном 1 атм, получаем

$$w = 0.019 (P_{\text{SiF}_4})^{0.25} . \quad (2)$$

После преобразования уравнения (2) к виду $w/P_{\text{SiF}_4} = 0.019^4/w^3$ становится очевидным, что эффективность внедрения фтора в конденсированную фазу существенно увеличивается с уменьшением его содержания в стекле.

Изменение ПП кварцевого стекла при легировании его фтором мало зависит от температуры процесса MCVD. Состояние равновесия тонкодисперсных частиц SiO_2 с продуктами реакции фиксируется при определенной температуре (1200–1300 °С), выше которой происходит спекание пористого слоя, и прекращается внедрение фтора [7]. В этой связи процесс легирования кварцевого стекла фтором в MCVD технологии световодов целесообразно рассматривать при температуре 1327 °С.

Парциальные давления компонентов равновесной газовой фазы определяются соотношением расходов исходных веществ и степенью их превращения в продукты реакции при постоянном общем давлении, равном 1 атм. Следовательно, уравнение (2) можно выразить через расходы исходных газообразных веществ (Q_i) и суммарный поток продуктов реакции ($\Sigma Q_{\text{пр}}$):

$$(\gamma Q_F f/4)/[(\gamma Q_F f/4) + (Q_{\text{SiCl}_4} - Q_F f/4)] = 0.019 [((1 - \gamma) Q_F f/4) / \Sigma Q_{\text{пр}}]^{0.25}, \quad (3)$$

где γ – доля SiF_4 , внедренного в стекло; Q_F – расход фторсодержащего газа; f – количество атомов фтора в молекуле фторирующего реагента.

Эффективность (β) превращения SiCl_4 в легированное кварцевое стекло рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [5],

$$\beta = 0.68 [1 - f/4(Q_F/Q_{\text{SiCl}_4})] . \quad (4)$$

Взаимодействие реагентов с избытком кислорода



в соответствии с константами равновесия реакций (5)–(7) [5] приводит к полному их превращению в продукты реакций, суммарный поток которых ($\Sigma Q_{\text{пр}}$) может быть меньше или больше суммы расходов исходных газообразных веществ. Это зависит от стехиометрических коэффициентов в реакциях (5)–(7). Так, реакция образования диоксида кремния (5) происходит без изменения объема, в то время как взаимодействие фторсодержащих реагентов с кислородом по реакциям (6) и (7) приводит к увеличению количества газообразных молекул.

С учетом стехиометрических коэффициентов приведенных реакций суммарный поток газообразных продуктов будет больше расхода исходных газов: $\Sigma Q_{\text{пр}} = Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{SiCl}_4} + 2Q_{\text{F}} + \alpha(2Q_{\text{SiCl}_4} + Q_{\text{F}})$ при использовании CF_2Cl_2 и $\Sigma Q_{\text{пр}} = Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{SiCl}_4} + 3Q_{\text{F}} + \alpha(2Q_{\text{SiCl}_4})$ при использовании SF_6 . Коэффициент α определяет долю молекул хлора, диссоциирующих на атомарный хлор по реакции $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$ с константой равновесия, равной 0.012 при температуре 1600 К [8].

На основании уравнений (1)–(4) были рассчитаны зависимости γ , β , и Δp от величины расхода фторсодержащих реагентов (рис. 2, 3). В расчетах давлением SiF_3Cl в газообразных продуктах реакции пренебрегали, так как его содержание существенно меньше содержания SiF_4 [5].

Полученные результаты свидетельствуют о повышении γ (эффективности внедрения фтора в стекло) с уменьшением расходов фторсодержащих реагентов, а также при увеличении расхода тетрахлорида кремния. Так, при расходе фреона-12 менее 5 мл/мин содержание фтора в стекле больше, чем в газовой фазе; и γ увеличивается с 0.6 до 1 при расходе паров $\text{SiCl}_4 = 500$ мл/мин (рис. 2, кривая 2). С уменьшением потока SiCl_4 увеличивается концентрация фтора в стекле, однако снижается эффективность его внедрения. При увеличении расхода кислорода с 1000 до 2000 мл/мин Δl уменьшается приблизительно на 10 % (рис. 3, кривые 2 и 2').

Повышение расходов фторсодержащих реагентов приводит к снижению выхода кварцевого стекла до нуля, после чего начинается процесс газофазного травления опорной кварцевой трубы.

Замена фреона-12 на SF_6 приводит к увеличению содержания фтора в стекле при одинаковых расходах фторирующих реагентов. Поэтому для получения низколегированного фторсиликатного стекла целесообразно использовать фреон-12, так как при одинаковой степени легирования его расход будет в три раза больше по сравнению с SF_6 . Это обеспечит повышение точности регулировки и контроля малых расходов фторсодержащего реагента.

При высокой эффективности внедрения фтора в кварцевое стекло зависимость изменения ПП от расхода фреона-12 с 2 до 9 мл/мин с приемлемой для практических целей точностью можно представить линейной зависимостью (рис. 2). Это очень удобно для выбора состава парогазовой смеси изолирующей оболочки, легированной малыми добавками P_2O_5 и фтора. Первая добавка необходима для снижения температуры спекания частиц SiO_2 , а вторая – для компенсации изменения ПП, вызванного внедрением P_2O_5 в кварцевое стекло [9].

В случае необходимости получения кварцевого стекла с высоким содержанием фтора следует использовать SF_6 . В отличие от фреона-12 элегаз не содержит хлора, благодаря чему в продуктах реакции достигается более высокое давление SiF_4 , что приводит к увеличению содержания фтора в стекле. Так, для расходов O_2 , SiCl_4 и CF_2Cl_2 , равных соответственно 1000, 500 и 700 мл/мин, расчет дает $\beta = 0.2$ и $\Delta n = -4.6 \cdot 10^{-3}$. При том же расходе SiCl_4 с использованием SF_6 и расходах кислорода и элегаза, равных соответственно 750 и 235 мл/мин, можно достичь $\Delta n = -5.1 \cdot 10^{-3}$ при $\beta = 0.2$.

Экспериментальная часть. Легированное фтором кварцевое стекло получали традиционным методом MCVD с использованием опорных труб диаметром 20 мм и толщиной стенки 2 мм. Пористые слои с малым содержанием фтора остекловывались при температуре 1700 °С. Во избежание сжатия трубки за счет сил поверхностного натяжения процесс осаждения слоев стекла проводили при избыточном давлении внутри трубки, равном 10–12 мм водяного столба. Парогазовую смесь формовали барботажем кислорода через жидкий тетрахлорид кремния при температуре 28 °С. Линию подачи парогазовой смеси к тепло-механическому станку и узел ввода реагентов во вращающуюся трубку нагревали до 35 °С, чтобы исключить конденсацию смеси паров тетрахлорида кремния с фторсодержащими газами.

Расход паров SiCl_4 составлял 500 мл/мин, расход кислорода – 1000 мл/мин. Расход фторсодержащих газов изменяли ступенчато от 2 до 9 мл/мин для фреона-12 и от 5 до 200 мл/мин для элегаза. При постоянном расходе фторсодержащего газа осаждали слой стекла за 3–5 проходов горелки. После осаждения легированных слоев трубки превращались в штабик.

ПП фторсиликатных слоев определяли на рефрактометре Р-101. Экспериментальные данные по изменению ПП кварцевого стекла хорошо согласуются с расчетными зависимостями (рис. 2, 3). Оценить величину β на основании измерения толщины слоев по радиальному профилю ПП невозможно. Из-за большой диффузионной подвижности фтора нельзя точно определить расположение границ слоя.

На основании полученных данных по зависимости ПП и эффективности осаждения стекла при его легировании фтором с использованием SF_6 рассчитан состав парогазовой смеси для формирования градиентного профиля ПП сердцевин малодисперсионных многомодовых световодов. Отличительной особенностью такого профиля является отсутствие глубокого провала ПП в центре сердцевин, свойственного для германиевосиликатных заготовок. При осаждении слоев депрессированной оболочки (при $\Delta n \approx -0.005$) низкая вязкость стекла обеспечивала возможность спекания пористых слоев при температуре 1450 °С, что исключало деформацию опорной кварцевой трубки и необходимость создания избыточного давления в ней. Получены экспериментальные образцы фторсиликатных малодисперсионных световодов для диагностики синхронности лазерного «поджига» ядерного топлива [10].

Оптические потери таких световодов на длине волны 351 нм равны 100–120 дБ/км при числовой апертуре 0.13 [11]. Многомодовые световоды с сердцевиной из чистого кварцевого стекла и фторсиликатной оболочкой марки FG-200 UCR [12] на той же длине волны имеют оптические потери 70–80 дБ/км. Более высокий уровень затухания наших световодов обусловлен, вероятно, туннелированием излучения через относительно тонкую депрессированную оболочку или примесной серой, имеющей максимумы поглощения на

длине волны 280 и 400 нм [13]. Снижение оптических потерь диктует необходимость проведения дальнейших исследований по оптимизации толщины депрессированной оболочки и определению уровня оптического поглощения, обусловленного наличием примесной серы.

Специфика высокой эффективности внедрения фтора в стекло при малых расходах фторирующих газов имеет особое значение для технологии световодов с сердцевиной из германиевосиликатного стекла. В процессе предварительного высокотемпературного сжатия кварцевой трубки с осажденными слоями оболочки и сердцевины ее внутренний канал целесообразно продувать кислородом, содержащим не более 1 об. % фреона-12. В этом случае процесс внедрения фтора в световедущие слои стекла существенно доминирует над процессом травления, при котором образуется газообразный SiF_4 . Добавка фтора в германийсиликатную сердцевину приводит к снижению оптических потерь [14] и повышению радиационно-оптической устойчивости световодов [15].

Заключение. Установлено, что с уменьшением концентрации фторирующих реагентов в исходной парогазовой смеси процесса MCVD доля фтора, внедренного в кварцевое стекло, приближается к 1. Расчеты и эксперименты свидетельствуют о возможности линейной аппроксимации зависимости ПП от изменения расхода фреона-12 от 2 до 9 мл/мин. В этих условиях более 50 % фтора может переходить из газовой фазы в конденсированную. С увеличением расхода фторирующих реагентов доля перехода фтора из газовой фазы в стекло снижается, выход кварцевого стекла падает до нуля, после чего начинается процесс газофазного травления опорной кварцевой трубы. Использование элегаза для легирования кварцевого стекла фтором позволяет снизить ПП на 0.0051 с эффективностью превращения тетрахлорида кремния в стекло, равной 20 %. Разработана технология изготовления малодисперсионных градиентных светово-

дов из фторсиликатного стекла с оптическими потерями на длине волны 350 нм не более 120 дБ/км.

Авторы благодарят В. К. Леко за плодотворную дискуссию.

Список литературы

1. Дукельский К. В., Ероньян М. А., Комаров А. В. и др. MCVD технология устойчивых к микроизгибам одномодовых волоконных световодов с малым затуханием // Опт. жур. 2002. Т. 69. № 11. С. 72–73.
2. Abe K. Fluorine doped silica for optical waveguides. II European Conference on Optical Communication. Paris, 1976. P. 59–61.
3. Ероньян М. А., Кузуб С. Г., Жахов В. В. и др. Легирование кварцевого стекла фтором методом газофазного осаждения // Тез. III всес. конф. по технологии волоконных световодов. Горький, 1982. С. 51–52.
4. Ероньян М. А., Левит Л. Г., Цибиногина М. К. Особенности процесса взаимодействия кварцевого стекла с фторсодержащими газами при высоких температурах // Тез. докл. XII конф. «Высокочистые вещества и материалы». Нижний Новгород, 2004. С. 260–261.
5. Kirchhof J., Kleinert P., Unger S., Funke A. About the fluorine chemistry in MCVD: the influence of fluorine doping on SiO₂ deposition // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. N 11. P. 1437–1444.
6. Walker K. L., Csencits R., Wood D. Chemistry of fluorine incorporation in the fabrication of optical fibers // Dig. Techn. Pap. (S. 2) VI Top. Meet Opt. Fiber Commun. 1983. P. 36–37.
7. Hanawa F., Ohmori Y., Horiguchi M. Fluorine-doping mechanism for VAD method // Rev. Electric. Commun. Labor. 1988. V. 36. N 5. P. 473–478.

8. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Т. 1, кн. 2. / Под ред. В. П. Глушко. Авторы: Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. М.: Наука, 1978. 438 с.
9. *Ainslie B. J., Beales K. J., Day C. R., Rush J. D.* The design and fabrication of monomode optical fiber // *IEEE J. Quantum Electronics*. 1982. V. QE-18. N 4. P. 514–522.
10. *Okishev A. V., Boni R., Millechia M.* et al. Unique High-Bandwidth, UV Fiber Delivery System for OMEGA Diagnostics Applications // *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* 2001. V. 7. N 3. P. 471–474.
11. *Ермолаева Г. М., Ероньян М. А., Дукельский К. В.* и др. Высокопрозрачное в ультрафиолетовой области оптическое волокно с малой дисперсией // *Тр. V Междунар. конф. «Прикладная оптика»*. СПб., 2002. Т. 2. С. 65–76.
12. Thorlabs inc. V. 15. P. 421.
13. *Герасимова В. И., Заворотный Ю. С., Рыболтовский А. О.* и др. Центры окраски кварцевых стекол, легированных серой: спектроскопические проявления междоузельного молекулярного йона S_2^+ // *Физ. и хим. стекла*. 2002. Т. 28. № 1. С. 8–16.
14. *Abramov A. A., Bubnov M. M., Dianov E. M.* et al. Influence of fluorin doping on drawing-induced fibre losses // *Electr. Lett.* 1993. V. 29. N 22. P. 1977–1978.
15. *Shibata S., Nakahara M.* Fluorine and chlorine effects on radiation-induced loss for GeO_2 -doped silica optical fibers // *J. Lightwave Technol.* 1985. V. LT-3. N 4. P. 860–863.

Подписи к рисункам
Андреев, ФХС, 281

Рис. 1. Процесс MCVD получения кварцевого стекла, легированного фтором.

Пояснения см. в тексте.

Рис. 2. Зависимость изменения показателя преломления Δn и доли SiCl_4 (γ), внедренного в стекло, от расхода фреона-12.

Расход кислорода 1000 мл/мин; расход пара SiCl_4 : сплошные линии – 500 мл/мин, штриховые линии – 100 мл/мин. Расчетные данные: γ (1, 2), Δn (3, 4). Экспериментальные данные – 5.

Рис. 3. Зависимость изменения показателя преломления Δn и эффективности превращения SiCl_4 (β), в легированное кварцевое стекло от расхода фреона-12 и SF_6 .

Сплошные линии – фреон-12, штриховые линии – SF_6 . Расходы газов (мл/мин): SiCl_4 – 500, кислород – 1000 (1–4) и 2000 (2'). Расчетные данные: Δn (1, 2, 2'); β (3, 4). Экспериментальные данные – 5.

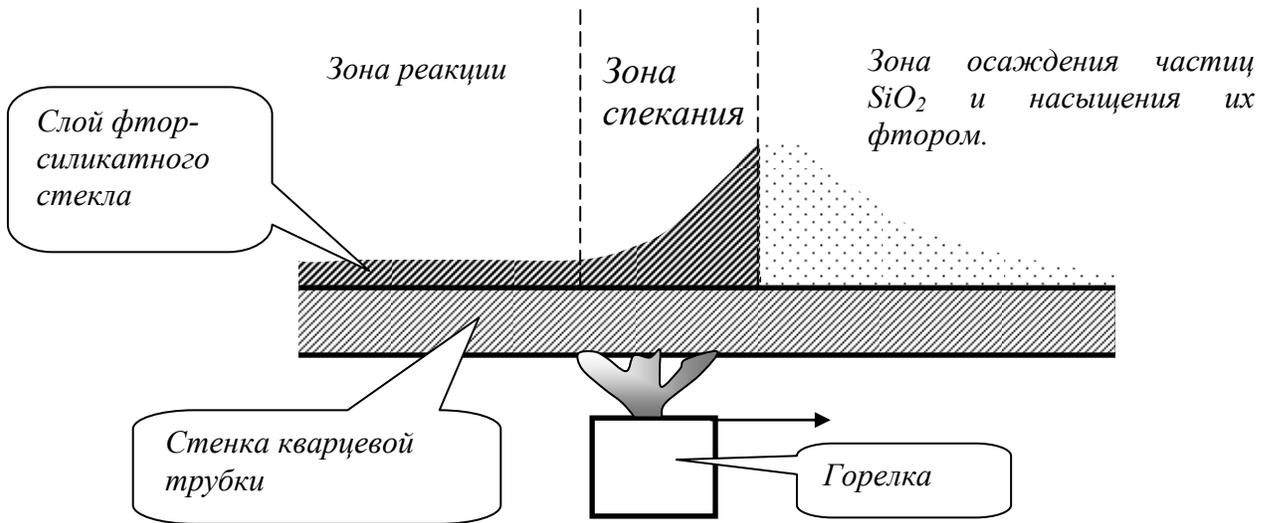


Рис. 1

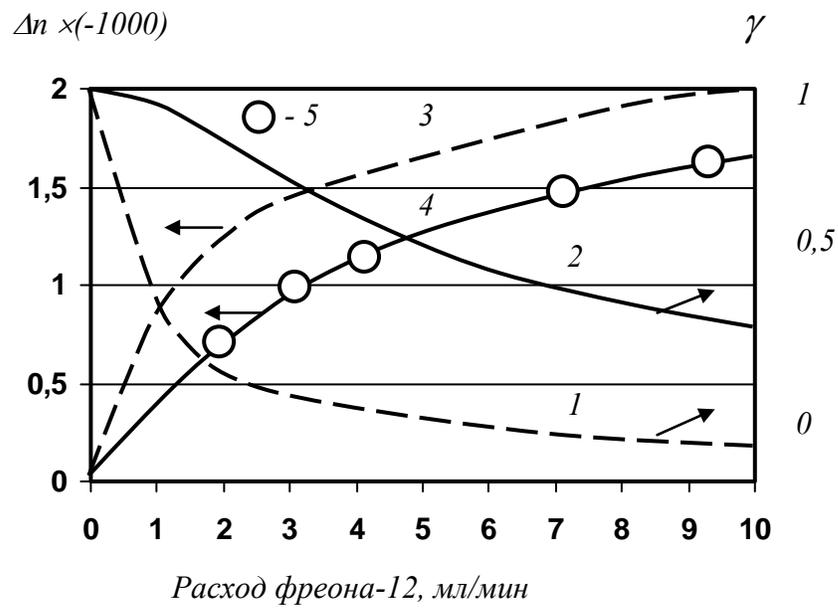


Рис. 2

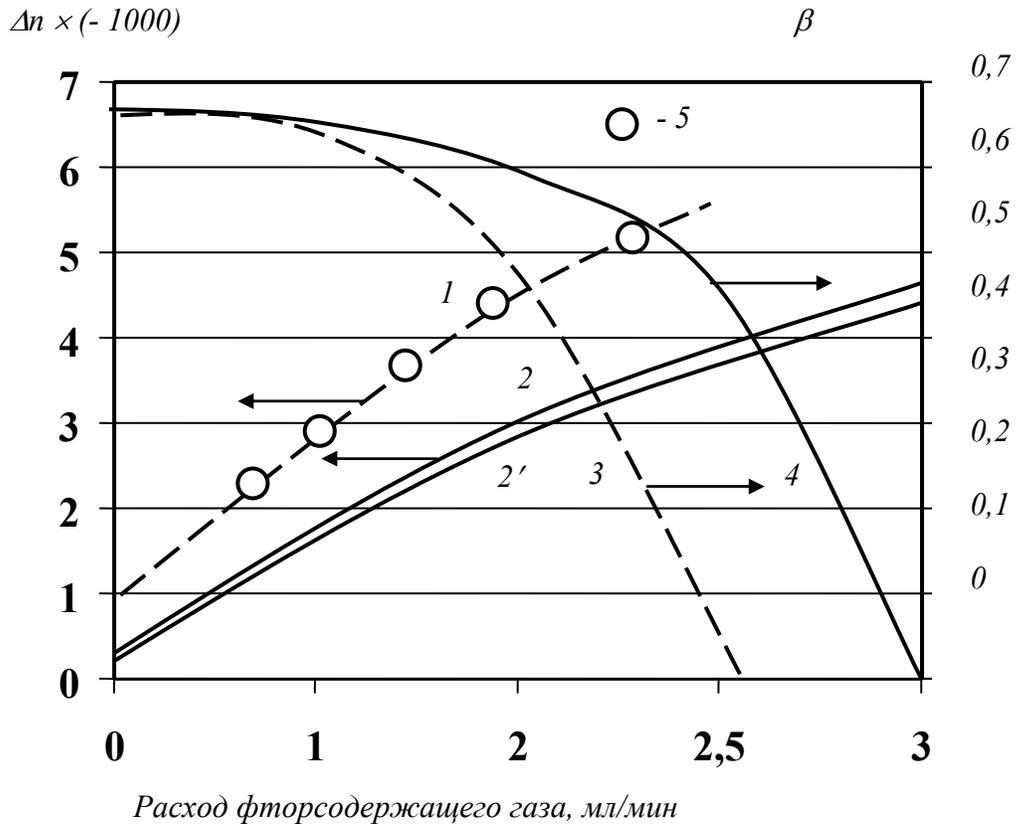


Рис. 3