

PCVD-метод получения высокоапертурных заготовок кварцевых световодов с повышенным содержанием фтора и утолщенной кварцевой оболочкой

И. П. Шилов, Л. Ю. Кочмарев, Н. П. Зубков, Д. В. Лапшин

Приведены результаты экспериментальных исследований по получению высокоапертурных заготовок кварцевых волоконных световодов с повышенным содержанием фтора (до 7 вес. %) и утолщенной оболочкой на основе кварцевого стекла, легированного фтором, при помощи неизотермической плазмы резонансного локального СВЧ-разряда (PCVD-метод). Достигнуты высокие скорости осаждения слоев кварцевого стекла, легированного фтором (вплоть до 3 мкм/мин), и соотношения s/a (где s – диаметр заготовки, a – диаметр сердцевины) на уровне 1,3–1,4 и выше.

Ключевые слова: СВЧ-разряд, заготовки световодов, плазмотрон, многослойные оптические структуры, кварцевые волоконные световоды.

Ссылка: Шилов И. П., Кочмарев Л. Ю., Зубков Н. П., Лапшин Д. В. // Прикладная физика. 2019. № 3. С. 17.

Reference: I. P. Shilov, L. Yu. Kochmarev, N. P. Zubkov, and D. V. Lapshin, Prikl. Fiz., No. 3, 17 (2019).

Введение

В настоящее время кварцевые волоконные световоды (КВС) с чисто кварцевой сердцевиной и фторсодержащей оболочкой находят широкое применение в лазерной технологии и лазерной медицине, в частности, для систем спектрального анализа материалов в промыш-

ленных процессах и мониторинге загрязнений окружающей среды, в составе разнообразных световодных датчиков для контроля температуры, электромагнитного поля, механических напряжений и вибраций, для гибкой передачи изображения в эндоскопах и т. д. Наиболее быстро расширяются сферы применения лазерных систем в промышленном производстве и медицине в связи с автоматизацией промышленных процессов, где требуется использование световодных систем для осуществления контроля в реальном времени и для контроля качества продукции.

Ранее было показано, что для формирования оптических структур заготовок КВС состава $\text{SiO}_2\text{-F/SiO}_2$ с повышенным содержанием фтора в стекле светоотражающей оболочки ($\text{SiO}_2\text{-F}$) перспективно применение метода PCVD (plasma chemical vapor deposition) [1, 2].

Данный метод, разработанный на основе «холодной» неравновесной плазмы резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления, обладает целым рядом достоинств.

Во-первых, «холодная» плазма резонансного локального СВЧ-разряда существен-

Шилов Игорь Петрович¹, зав. лаб., к.т.н.

Кочмарев Леонид Юрьевич¹, с.н.с.

Зубков Николай Петрович², нач. сектора, к.т.н.

Лапшин Денис Владимирович^{1,3}, аспирант.

¹ Фрязинский филиал Института радиотехники

и электроники им В. А. Котельникова РАН.

Россия, 141190, г. Фрязино, Московская обл.,

пл. акад. Введенского, 1.

Тел. 8(496) 565-25-46. E-mail: laserlab@ms.ire.rssi.ru

² АО «НПП «Исток» им. Шохина».

Россия, 141190, г. Фрязино, Московская обл.,

Вокзальная ул., 2А, корп. 1.

³ Российский химико-технологический университет

им. Д. И. Менделеева.

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2019 г.

© Шилов И. П., Кочмарев Л. Ю., Зубков Н. П.,
Лапшин Д. В., 2019

но неравновесна ($T_e \gg T_g$, где T_e – температура электронов, эВ, T_g – температура газа, °С), что позволяет использовать исходные химические реагенты с эффективностью осаждения для SiO_2 – 100 %, GeO_2 – 90 %, а для фторсодержащих соединений 90–95 %, при скорости осаждения свыше 3 г/мин.

Во-вторых, активация процессов образования и осаждения кварцевых оптических структур СВЧ-плазмой настолько эффективна, что диапазон используемых реагентов и легирующих добавок может быть очень широк, в том числе можно эффективно осуществлять легирование кварцевого стекла азотом для нанесения защитного оксинитридного (SiON) покрытия на поверхность заготовки. Концентрации различных составляющих многокомпонентной смеси в осажденных слоях в большей степени коррелируют с их концентрациями в газовой фазе. Процесс получается хорошо контролируемым и воспроизводимым.

В-третьих, так как СВЧ-энергия поступает в разряд (в СВЧ-плазму) без потерь в стенках кварцевой трубы-реактора, в которой соосно трубе устанавливается кварцевый стержень для осаждения на него отражающей фторсиликатной оболочки, то ход реакции мало зависит от толщины нанесенных слоев, скорости движения резонатора и скорости осаждения. Профиль показателя преломления может быть аппроксимирован с хорошим пространственным разрешением при нанесении нескольких сотен слоев. При таком способе осаждения получается высококачественное кварцевое стекло.

В-четвертых, реакция идет гетерогенно с непрерывным образованием тонких оптически прозрачных слоев стекла по всей длине кварцевого стержня путем возвратно-поступательного перемещения вдоль него СВЧ-реактора с плазмой (СВЧ-плазмотрона).

В-пятых, система вакуумирована и герметична, что исключает возможность загрязнения процесса и окружающей среды.

Для изготовления двухслойных заготовок КВС с тонкой отражающей фторсиликатной оболочкой (состав $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}$, где SiO_2 – сердцевина, а $\text{SiO}_2\text{-F}$ – светоотражающая оболочка) был разработан метод бокового СВЧ-плазмохимического осаждения на кварцевый стержень фторсиликатной оболочки [3].

Совместно ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН и компанией CeramOptec (Германия) были разработаны СВЧ-плазмохимическая установка (вертикальный вариант) и технология изготовления заготовок двухслойных кварцевых световодов состава $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}$ методом бокового СВЧ-плазмохимического осаждения на кварцевый стержень отражающей фторсиликатной оболочки [4].

В качестве плазмотрона использовался СВЧ-плазмотрон типа E_{020} . Сначала кварцевый стержень подвергается химической и термической обработке. Обработке подлежит и кварцевая трубка-реактор из технического стекла для устранения органических и неорганических загрязнений с внутренней поверхности трубы. Толщина осаждаемых слоев фторсиликатного стекла определяется заданным отношением диаметра световода к диаметру сердцевины. Обычно оно составляет ~ 1,06–1,2.

Однако в настоящее время имеется потребность и в заготовках КВС с утолщенными кварцевыми оболочками, которые обеспечивают соотношение s/a (где s – диаметр заготовки, a – диаметр сердцевины) на уровне 1,3–1,4 и выше. При этом числовая апертура должна достигать значений 0,30 и выше, а оптические потери – менее 10 дБ/км в ближней ИК-области спектра.

Целью настоящей работы являлось формирование методом PCVD высокоапертурных заготовок КВС с повышенным содержанием фтора (до 7 вес. %) и утолщенной оболочкой. Данная оптическая структура должна обеспечить соотношение s/a на уровне 1,3–1,4 и выше.

Материалы и методы формирования высокоапертурных заготовок КВС с повышенным содержанием фтора и утолщенной оболочкой

Для осаждения светоотражающих оболочек состава $\text{SiO}_2\text{-F}$ с повышенным содержанием фтора (до 7 вес. %) на внутренней поверхности опорной кварцевой трубки (ОКТ) диаметром 20×16 мм и особой оптической чистоты (ОКТ типа F-300, производства фирмы «Heraeus», Германия) были использованы разработанная в ФИРЭ им. В. А. Котельникова РАН лабораторная СВЧ-плазмохимичес-

кая установка, структурная схема которой представлена на рис. 1, и метод PCVD [5–8].

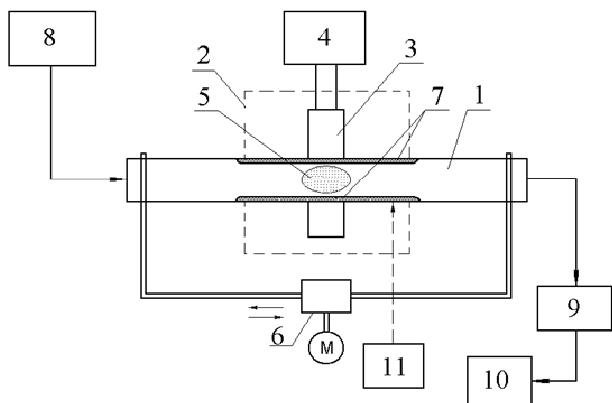


Рис. 1. Структурная схема установки СВЧ-плазмохимического осаждения: 1 – плазмохимический реактор; 2 – электрическая печь сопротивления; 3 – СВЧ-плазмотрон; 4 – СВЧ-генератор; 5 – СВЧ-плазма; 6 – механизм перемещения; 7 – осаждаемый слой стекла; 8 – химблок с галогенидами; 9 – вакуумный насос; 10 – скруббер; 11 – ИК-пирометр.

Принцип работы установки с использованием метода PCVD основан на последовательном осаждении большого числа тонких (менее 1 мкм) прозрачных слоев кварцевого стекла, легированного фтором. Для обеспечения однородности осаждения стекла по длине и азимуту ОКТ совершает вдоль оси СВЧ-разряда возвратно-поступательное перемещение, и на каждом проходе осаждается тонкая прозрачная пленка стекла толщиной 0,1–0,5 мкм. Для осуществления повышенной эффективности процесса плазмохимического осаждения кварцевого стекла, легированного фтором, нами предложено использование проходного волноводно-резонаторного СВЧ-плазмотрона на волне H_{10} , который представляет собой короткозамкнутый отрезок металлического волновода сечением 72×34 мм с короткозамкнутым поршнем. Структура электрического поля вдоль широкой стенки волновода «а» такова, что на оси ОКТ наблюдается максимум поля.

Плазмохимический реактор помещался в электрическую печь сопротивления с температурой 1000–1200 °С. Печь необходима для дегазации осажденных слоев стекла от хлора, выделяющегося в процессе проведения плазмохимических реакций. Соосно с трубкой в центре печи располагалось устройство возбуждения СВЧ-разряда волноводного типа,

соединенное волноводным трактом с СВЧ-генератором (максимальной мощностью 2,5 кВт и частотой 2,45 ГГц). Локальное плазменное образование возбуждалось в трубке при воздействии СВЧ-энергии. Перемещение ОКТ относительно СВЧ-разряда осуществлялось с помощью механизма перемещения. Осаждение слоя стекла происходило в результате гетерогенной плазмохимической реакции в СВЧ-разряде при взаимодействии плазмы с потоком парогазовой смеси, поступающей через соответствующие регуляторы расхода газа от химблока (с галогенидами). Продукты реакции откачивались химикостойким вакуумным насосом, с помощью которого обеспечивалось также поддержание заданного пониженного давления в ОКТ. Нейтрализация продуктов плазмохимических реакций обеспечивалась скруббером. Контроль за температурой стенки ОКТ в процессе осаждения производился ИК-пирометром.

Окончательное формирование заготовки производилось на MCVD-станке по методу «штабик-трубка». Внутри ОКТ с осажденной в СВЧ-плазме SiO_2 -F-оболочкой (общей толщиной 300–800 мкм) помещался стержень (сердцевина заготовки) диаметром 12–15 мм из оптически прозрачного суперсухого кварцевого стекла фирмы «Hegeaus» (Германия) с содержанием ОН-групп < 1 ppm. Вся структура при помощи водородно-кислородной горелки схлопывалась в заготовку трехслойного типа (см. рис. 2) состава SiO_2/SiO_2 -F/ SiO_2 (чисто кварцевая сердцевина / фторсиликатная светоотражающая оболочка / внешняя технологическая оболочка из кварцевого стекла).

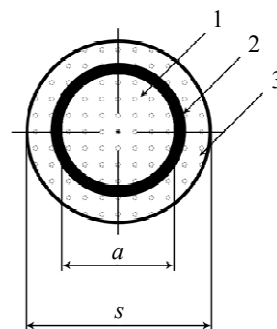


Рис. 2. Поперечное сечение трехслойной заготовки КВС состава SiO_2/SiO_2 -F/ SiO_2 , где а – диаметр SiO_2 -сердцевины; s – диаметр заготовки; 1 – SiO_2 -сердцевина; 2 – SiO_2 -F-оболочка; 3 – SiO_2 -материал ОКТ.

Результаты исследований

Плазмохимический синтез и формирование тонких слоев кварцевого стекла (толщиной 0,1–0,5 мкм) производилось реакцией

окисления SiCl_4 при избытке кислорода. Иницирование данной реакции в плазме СВЧ-разряда пониженного давления осуществляется при взаимодействии с электронной компонентой и заключается в поэтапном отщеплении атомов хлора от радикалов SiCl_n (где $n = 1-4$) электронным ударом. Анализ функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) показал, что в данном типе разряда средняя энергия электронов превышает 1 эВ, а энергия «горячих» электронов в высокоэнергетическом «хвосте» ФРЭЭ составляет 4–6 эВ. При этом, как указывают измерения ФРЭЭ, концентрация электронов с энергией > 1 эВ больше в СВЧ-разряде на смеси тетрахлорида кремния с кислородом, чем в чистом кислороде.

Наиболее долгоживущими в плазме СВЧ-разряда являются такие компоненты, как SiO , Si , Cl (> 1 мс). Время реакции для тетрахлорида кремния составляет около 10^{-4} с, т. е. этот компонент, попав в начало зоны СВЧ-разряда, практически моментально разваливается.

Преобразование SiCl_4 в SiO и адсорбция последнего стенками опорной кварцевой трубки в основном завершается на длине СВЧ-разряда $\sim 3-4$ см. Это подтверждается измерениями распределения интенсивности эмиссионной полосы SiO на длине волны 425 нм вдоль оси разряда (см. рис. 3).

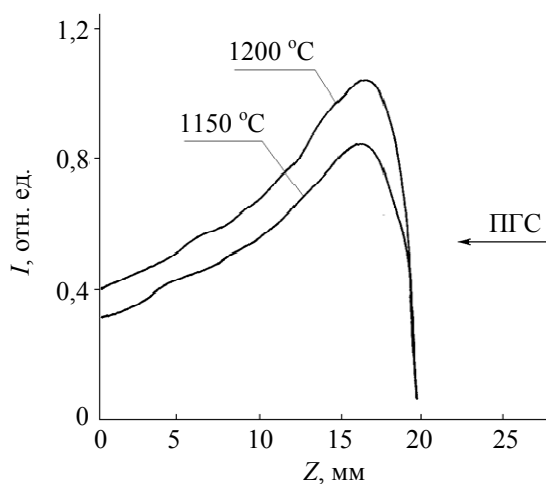


Рис. 3. Распределение интенсивности I эмиссионной полосы SiO на длине волны 425 нм вдоль оси Z разряда.

Для легирования кварцевого стекла фтором при формировании фторсиликатной оболочки необходимо добавление к исходной га-

зовой смеси небольшого количества фторагента. Ранее было показано, что небольшие добавки к кислороду многоатомных газов (менее 10 %), практически не изменяют ФРЭЭ в кислороде [1]. Как было установлено, основной травящей частицей оказывается атом фтора, а скорость травления пропорциональна его концентрации. Скорость образования фтора и скорость травления быстро возрастают при добавлении кислорода. Самым эффективным фторагентом оказался фреон-218 (C_3F_8). При расходе фреона-218 $\sim 6-7$ см³/мин обеспечивается достижение числовой апертуры вплоть до 0,32 (содержание фтора в стекле до 7 вес. %), что является результатом мирового уровня.

Увеличение же расхода свыше 8 см³/мин приводит к тому, что процесс травления начинает превалировать над процессом осаждения легированного кварцевого стекла. На наш взгляд, для получения высокого уровня легирования кварцевого стекла фтором необходимо добиваться совпадения концентрационного максимума фтора в газовой фазе с максимумом профиля осаждения кварцевого стекла, который локализован в самом начале разряда.

При возвратно-поступательном перемещении ОКТ относительно плазмотрона (СВЧ-мощность 600–800 Вт) и поддержании температуры стенки в диапазоне 1000–1100 °С осуществлялся процесс гетерогенного осаждения оптически прозрачных слоев SiO_2 , легированного фтором, с достаточно равномерным профилем осаждения на длине ОКТ ~ 300 мм. Отклонение в однородности по толщине и составу осаждаемых пленок не превышало 5 % как по длине заготовок, так и полученных из них волоконных световодов. На оптические потери этот факт влияния не оказывает, а изменение величины числовой апертуры на те же 5 % находится в рамках допустимых значений. После проведения процедуры схлопывания диаметр полученных заготовок КВС составлял 16–20 мм, диаметр SiO_2 -сердцевины – 12–15 мм, толщина SiO_2 -F-оболочки – 300–800 мкм (см. рис. 2), а длина ~ 300 мм. При этом у такой оптической структуры соотношение s/a находится на уровне 1,3–1,4 и выше. Профиль показателя преломления такой оптической структуры, измеренный на анализаторе типа Р-102 (Великобритания), представлен на рис. 4.

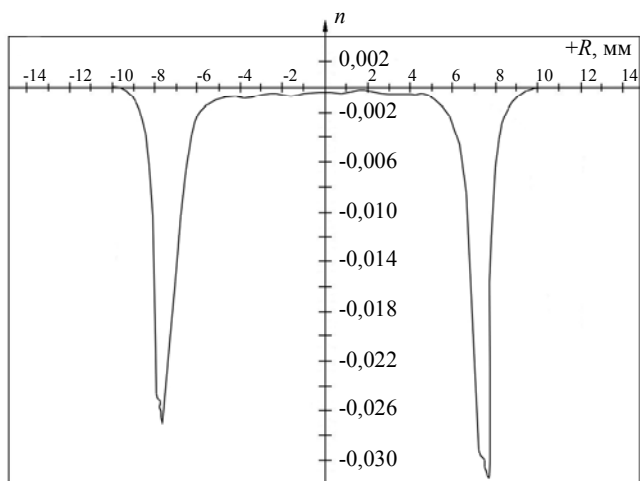


Рис. 4. Радиальное распределение профиля показателя преломления n трехслойной заготовки состава $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}/\text{SiO}_2$.

Были проведены также измерения радиального профиля концентрации фтора в заготовке ВС, которые осуществлялись в Институте физической химии РАН на установке, представляющей собой растровый электрон-

ный микроскоп JSM. U3, снабженный рентгеновским спектрометром с энергетическим разрешением и цифровым сканированием (фирма GETAC). Подтверждено максимальное содержание фтора в стекле светоотражающей оболочки заготовки ~ 7 вес. %, что является результатом мирового уровня. Отметим также, что воспроизводимость результатов от эксперимента к эксперименту на разработанной макетной установке не превышала 50 % ввиду недостаточной автоматизации процесса осаждения.

Вытяжка волоконных световодов из полученных заготовок проводилась на вытяжной установке с одновременным нанесением одиночного защитного покрытия из расплава термопласта П-12Э фильерным способом [9]. Спектральные потери полученных КВС трехслойного типа приведены на рис. 5. Из рисунка следует, что световоды данного состава имеют низкие оптические потери в ближнем ИК-спектральном диапазоне (< 10 дБ/км).

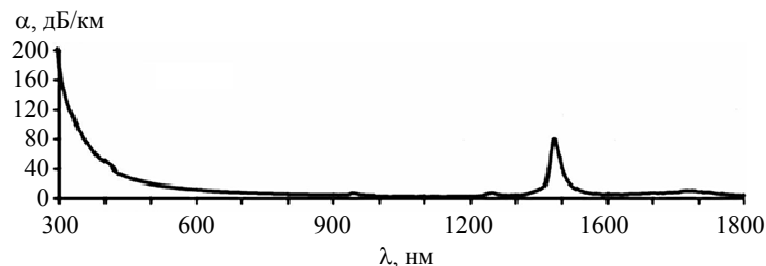


Рис. 5. Спектральные потери α в оптических волокнах с низким содержанием ОН-групп в сердцевине (< 1 ppm), выполненной из стержня кварцевого стекла типа «Heraeus».

Проведенные эксперименты также показали, что на внутренней поверхности ОКТ растет прочная, твердая, устойчивая к механическому воздействию (царапанию острым стальным предметом) прозрачная пленка фторированного кварцевого стекла толщиной до 700 мкм. Скорость роста пленок в данном цикле экспериментов составила до 3 мкм/мин. Толщина пленок определялась на сколе ОКТ с помощью микроскопа.

Заключение

Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом.

1. Показано, что неизотермическая плазма резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления является эффективным инструментом формирования на внутренней

поверхности ОКТ пленок SiO_2 , легированных фтором (PCVD-метод). Отметим, что процесс осаждения при этом происходит при более низких температурах стенки опорной кварцевой трубки (1000–1100 °С), чем в случае осаждения чистого кварцевого стекла. Не наблюдается наличие трещин в $\text{SiO}_2\text{-F}$ -пленке даже при значительных ее толщинах.

2. Методом PCVD получены высокоапертурные заготовки КВС трехслойного типа с повышенным содержанием фтора в стекле (до 7 вес. %) и утолщенной оболочкой. При этом у такой оптической структуры соотношение s/a находится на уровне 1,3–1,4 и выше.

3. Достигнуты высокие скорости осаждения кварцевого стекла, легированного фтором (вплоть до 3 мкм/мин), что может резко повысить производительность труда на данном переделе в оптоэлектронике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артюшенко В. Г., Блинов Л. М., Гуляев Ю. В., Дианов Е. М., Прохоров А. М., Шилов И. П. // Известия АН СССР. 1990. Т. 54. № 8. С. 1570.
2. Bachmann P., Geittner P., Leers D., Wilson H. // J. Lightwave technology. 1986. Vol. LT-4. No. 7. P. 813.
3. Блинов Л. М., Блинов А. Л., Володько В. В., Соломатин А. М., Фирсов В. М. Патент РФ № 2036864 от 09.06.1995 с приоритетом от 23.09.1991.
4. Neuberger W., Volodjko V. V., Blinov L. M. Patent US6138478A from 31.10.2000.
5. Бабенко В. А., Григорьянц В. В., Шилов И. П. // Труды X Международной научно-технической конференции «Лазеры в науке, технике и медицине» (Сочи, 1999). С. 71–73.
6. Блинов Л. М., Заморенов А. Т., Курсанов А. В., Лысов Г. В., Петров Е. А. Авторское свидетельство СССР № 876039 от 29.02.1980.
7. Бабенко В. А., Кочмарев Л. Ю., Шилов И. П. Патент на полезную модель № 7428 от 10.07.2008.
8. Arjushenro V. G., Konov V. I., Pashinin V. P., Silenok A. S., Blinov L. M., Solomatin A. M., Shilov I. P., Volodko V. V., Mueller G. J., Schaldach B. J., Ulrich R., Neuberger W. // SPIE. Optical Fibers in Medicine VI. 1991. Vol. 1420. P. 149.
9. Замятин А. А., Маковецкий А. А., Шилов И. П. // Радиотехника и электроника. 2004. Т. 49. № 9. С. 115.

PACS: 42.81.Qb, 42.82.-m, 52.50.Sw,
52.25.-b, 81.16.Rf, 85.40.Sz

Fabrication of high numerical aperture quartz light guides preforms with a high fluorine content and a thickened quartz cladding by PCVD method

I. P. Shilov¹, L. Yu. Kochmarev¹, N. P. Zubkov², and D. V. Lapshin^{1,3}

¹ Fryazino Branch of V. A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, RAS
1 Vvedensky sq., Fryazino, Moscow Region, 141190, Russia
E-mail: laserlab@ms.ire.rssi.ru

² Istok R&P Company, JSC
2A bld, 1, Vokzalnaya st., Fryazino, Moscow Region, 141190, Russia

³ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9 Miuskaya sq., Moscow, 125047, Russia

Received April 2, 2019

The results of experimental studies on the fabrication of high numerical aperture quartz fiberoptic light guides preforms (with a high fluorine content (up to 7 wt. %) and a thickened cladding of quartz glass doped with fluorine) by nonisothermal plasma of resonance local microwave discharge (PCVD method) are given. It is shown that by using a nonisothermal plasma of resonance local microwave discharge at low pressure, it is possible to achieve high deposition rates of fluorine doped quartz glass layers (up to 3 μm/min) and the s/a ratio (where s – preform diameter, a – core diameter) at level 1.3–1.4 and higher. That discharge type, which provides an increased efficiency of a microwave plasma-chemical deposition process, was formed using the waveguide-resonator microwave plasmatron on the H₁₀ wave. It should also be noted that in this case the process of fluorinated reflecting cladding deposition occurs at lower temperatures of the quartz support tube wall (1000–1100 °C) than in the case of a pure quartz glass deposition. The presence of cracks in the SiO₂-F-film is not observed even at considerable thicknesses.

Keywords: microwave discharge, light guides preforms, plasmatron, multilayer optical structures, quartz fiberoptic light guides.

REFERENCES

1. V. G. Artjushenko, L. M. Blinov, Yu. V. Gulyaev, E. M. Dianov, A. M. Prokhorov, and I. P. Shilov, *Izv. AN SSSR* **54** (8), 1570 (1990).
2. P. Bachmann, P. Geittner, D. Leers, and H. Wilson, *J. Lightwave Technology* **LT-4**, 813 (1986).
3. L. M. Blinov, A. L. Blinov, V. V. Volodko, A. M. Solomatin, and V. M. Firsov, RF patent RU2036864 from 09.06.1995 with priority from 23.09.1991.
4. W. Neuberger, V. V. Volodko, and L. M. Blinov, USA patent US6138478A from 31.10.2000.
5. V. A. Babenko, V. V. Grigoryants, and I. P. Shilov, in *Proc. X Intern. scientific-technical conference "Lasers in science, technology and medicine"* (Sochi, 1999), pp. 71–73.
6. L. M. Blinov, A. T. Zamorenov, A. V. Kirsanov, G. V. Lysov, and E. A. Petrov, USSR author's certificate No. 876039 from 29.02.1980.
7. V. A. Babenko, L. Yu. Kochmarev, and I. P. Shilov, Utility model patent No. 7428 from 10.07.2008.
8. V. G. Artjushenro, V. I. Konov, V. P. Pashinin, A. S. Silenok, L. M. Blinov, A. M. Solomatin, I. P. Shilov, V. V. Volodko, G. J. Mueller, B. J. Schaldach, R. Ulrich, and W. Neuberger, *SPIE, Optical Fibers in Medicine VI*. **1420**, 149 (1991).
9. A. A. Zamyatin, A. A. Makovetskii, and I. P. Shilov, *J. Communications Technology and Electronics* **49** (9), 115 (2004).