

СИНТЕЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА В СВЧ-ПЛАЗМЕ Пониженного Давления при получении заготовок световодов

В. А. Бабенко, В. В. Григорьянц, Л. Ю. Кочмарев, И. П. Шилев

*Институт Радиотехники и Электроники РАН
141120, г. Фрязино, пр. Введенского, 1, ipshilov@mtu-net.ru*

Кварцевые волоконные световоды (КВС) находят широкое применение в волоконнооптических линиях связи, на их основе создаются датчики измерения различных физических величин (температуры, давления, скорости перемещения, вращения и т. д.), принципиально новые физические методы и приборы. Интенсивно развиваются и такие направления науки и техники, как лазерные технологии и медицина, использующие световоды с повышенным диаметром сердцевины, высокой числовой апертурой, низкими оптическими потерями и высокой лучевой прочностью (так называемые силовые волоконные световоды-СВС). Наиболее перспективными для разработки таких световодов являются высокоапертурные оптические структуры с чисто кварцевой сердцевиной и фторсиликатной оболочкой.

Отличительной особенностью последних лет в развитии технологий получения КВС является постепенный переход от газопламенных источников нагрева к использованию в качестве источников энергии плазмы ВЧ- и СВЧ-разрядов атмосферного и пониженного давления. Метод PCVD (осаждение из газовой фазы, активированное СВЧ-плазмой пониженного давления) являющийся органическим продолжением развития технологий внутреннего газофазного осаждения, обладает рядом присущих ему достоинств:

-высокая эффективность и скорость осаждения (для $\text{SiO}_2 \sim 100\%$, $\text{GeO}_2 \sim 80-90\%$, фторсодержащие соединения-90%)

-активация плазмой весьма эффективна, поэтому диапазон используемых реагентов и легирующих добавок очень широк, процесс получается хорошо контролируемым и воспроизводимым

-профиль показателя преломления может быть аппроксимирован с хорошим пространственным разрешением при нанесении нескольких тысяч слоев

-реакция идет гетерогенно сразу с образованием оптически прозрачных слоев стекла

-система вакуумирована и герметизирована, что исключает возможность загрязнения процесса и окружающей среды

В подавляющем большинстве плазмохимический синтез кварцевых заготовок волоконных световодов (КВЗС) производится реакцией окисления SiCl_4 при избытке кислорода. Инициирование данной реакции в плазме осуществляется при взаимодействии с электронной компонентой и заключается в поэтапном отщеплении атомов хлора от радикалов SiCl_n ($n=1-4$) электронным ударом.

Впервые анализ кинетики процессов, происходящих в смеси SiCl_4+O_2 в СВЧ-разряде при осаждении пленок кварцевого стекла, проделан в [1]. Модель, которой описывался процесс, была, по-видимому, самой простой из возможных. Принималось, что плазма в резонаторе имеет резкую границу; в потоке газа, пересекающем эту границу, сразу начинается реакция:



Возникающие при этом частицы SiO_2 , не образуя кластеров, диффундируют к стенкам кварцевой трубки и при первом же столкновении закрепляются на стенке. В работе была подобрана константа реакции (1) наилучшим образом описывающая получающийся в эксперименте профиль осаждения

$$K=4480 \text{ c}^{-1}. \quad (2)$$

Авторы [1] указывают, что ценность полученной константы невелика, поскольку реакция (1) ни в коей мере не может описывать многочисленные процессы с участием молекул, радикалов, электронов, ионов, возбужденных частиц, которые имеют место в плазме.

В нашей модели будут включены следующие виды частиц: SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , Si , SiO , Cl , O_2 , O , электроны. Будем полагать, что концентрация электронов в начале трубки в момент $t = 0$ испытывает скачок и не меняется в течение СВЧ импульса; константы скорости элементарных процессов не меняются за время импульса и не зависят от пространственных переменных. Диффузию частиц, участвующих в росте пленок, будем описывать константой скорости потерь

$$K = D (2,4/R)^2 \quad (3)$$

где D - коэффициент диффузии, а R - радиус трубки.

В рассмотрение принимаются следующие реакции.

1) для диссоциации SiCl_4 :



2) для ассоциации SiCl_4 :

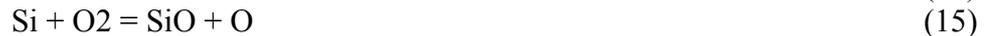


Здесь M - 3-я частица, либо стенка трубки, играющая роль 3-й частицы. Поскольку считается, что третьей частицей может быть любая частица из разряда, а давление постоянно, то константы для этих реакций, имеют размерность констант двухчастичных реакций.

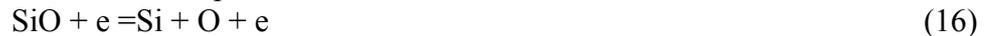
3) для моделирования диссоциации кислорода:



4) реакции между фрагментами SiCl_4 и O :



5) разложение SiO электронами:



Уравнения для концентраций частиц имеют следующий вид (номера констант обозначаются номерами реакций):

$$\text{SiCl}_4 : d[\text{SiCl}_4]/dt = -K_4 [\text{SiCl}_4] + K_{11} [\text{SiCl}_3] [\text{Cl}] \quad (17)$$

$$\text{SiCl}_3 : d[\text{SiCl}_3]/dt = K_4 [\text{SiCl}_4] - K_5 [\text{SiCl}_3] - K_{11} [\text{SiCl}_3] [\text{Cl}] + K_{10} [\text{SiCl}_2] [\text{Cl}] \quad (18)$$

$$\text{SiCl}_2 : d[\text{SiCl}_2]/dt = K_5 [\text{SiCl}_3] - K_6 [\text{SiCl}_2] - K_{10} [\text{SiCl}_2] [\text{Cl}] + K_9 [\text{SiCl}] [\text{Cl}] \quad (19)$$

$$\text{SiCl} : d[\text{SiCl}]/dt = K_6 [\text{SiCl}_2] + K_8 [\text{Si}] [\text{Cl}] - K_9 [\text{SiCl}] [\text{Cl}] + K_7 [\text{SiCl}] - K_{14} [\text{SiCl}] [\text{O}] \quad (20)$$

$$\text{Si} : d[\text{Si}]/dt = K_7 [\text{SiCl}] - K_8 [\text{Si}] [\text{Cl}] - K_{15} [\text{Si}] [\text{O}_2] + K_{16} [\text{SiO}] - D_1 (2,4/R)^2 [\text{Si}] \quad (21)$$

Считалось, что Si также может участвовать в росте пленки, D_1 - коэффициент диффузии для атомов Si .

$$\text{SiO} : d[\text{SiO}]/dt = K_{14} [\text{SiCl}] [\text{O}] + K_{15} [\text{Si}] [\text{O}_2] - K_{16} [\text{SiO}] - D_2 (2,4/R)^2 [\text{SiO}] \quad (22)$$

D_2 - коэффициент диффузии SiO .

$$\text{Cl} : [\text{Cl}] = 4[\text{SiCl}_4]_0 - 4[\text{SiCl}_4] - 3[\text{SiCl}_3] - 2[\text{SiCl}_2] - [\text{SiCl}] \quad (23)$$

$$\text{O}_2 : d[\text{O}_2]/dt = -K_{12} [\text{O}_2] + K_{13} [\text{O}]^2 - K_{15} [\text{Si}] [\text{O}_2] \quad (24)$$

$$\text{O} : d[\text{O}]/dt = 2 K_{12} [\text{O}_2] - K_{13} [\text{O}]^2 + K_{15} [\text{Si}] [\text{O}_2] - K_{14} [\text{SiCl}] [\text{O}] + K_{16} [\text{SiO}] \quad (25)$$

В соответствии с данными [2] радиус трубки R брался равным $0,85$ см, начальная концентрация $[\text{O}_2]_0 = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, начальная концентрация $[\text{SiCl}_4]_0 = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Коэффициент диффузии в кислороде D рассчитывался в соответствии с [1] и [3] и составлял для $\text{SiO} - 200-400 \text{ см}^2/\text{с}$, и для $\text{Si} - 600-800 \text{ см}^2/\text{с}$.

Начиная работу над моделированием кинетики осаждения кварцевого стекла из смеси $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$, мы пытались составить модели, которые имели бы аналитическое решение, следовательно, были бы очень наглядны, легко исследуемы. Такие модели составлены. Дальнейшее исследование и, в частности, численный анализ показал, что такие простые модели, хорошо описывающие экспериментальные результаты, имеют вполне определенный физический смысл, и в силу своей простоты очень удобны для кинетических исследований процесса осаждения. В частности, одна из моделей представляется следующей системой уравнений:

$$dN^4/dt = -K^1 N^4 \quad (26)$$

$$dN^a/dt = K^1 N^4 - K^{об} N^a \quad (27)$$

$$K^{об} = K^2 + K^3 \quad (28)$$

$$dN^1/dt = K^2 N^3 + K^7 N^2 + D^1 \Delta N^1 \quad (29)$$

$$dN^2/dt = K^3 N^3 - K^7 N^2 + D^2 \Delta N^2 \quad (30)$$

Физический смысл этой модели заключается в следующем: степень диссоциации кислорода считается равной 1, первое уравнение описывает процесс активации молекул SiCl_4 - начальный этап процесса осаждения, который может представлять собой реакцию (4), где вместо $[e]$ может фигурировать и $[O]$. Кроме того, первое уравнение может моделировать и процесс:



когда промежуточные радикалы SiCl_3 и SiCl_2 быстро превращаются в SiCl , подобно тому, как это происходит в разряде CCl_4 [1]. Как уже говорилось, обратные реакции (9) - (12) могут играть очень малую роль в процессе осаждения, и в этой модели они не учитываются. Далее активные частицы (SiCl_3 - в первом случае, SiCl_2 - во втором) превращаются в основные частицы разряда, определяющие скорость роста пленки. Под N_1 здесь подразумевается концентрация $[\text{Si}]$, под N_2 - $[\text{SiO}]$, под N_a - концентрация атомов кислорода. Т.о., K_1 есть частота активации молекул SiCl в разряде, K_2 и K_3 - частоты превращения активированных частиц в Si и SiO , которые диффундируют к стенке трубки и закрепляются на ней. Как уже указывалось, реакция диссоциации (16) в разряде важна, и поэтому она включена в схему с частотой диссоциации K_7 . В этой модели для концентрации SiO , как функции t и r (времени и цилиндрической координаты) нами получено выражение:

$$N_2(r, t) = \frac{2K_3 K_1 N}{D_2(K^{об} - K_1)} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\frac{m_n r}{R}\right)}{J_1(m_n)} \times e^{-q_n t} \times \left[\frac{e^{(q_n - K_1)t} - 1}{q_n - K_1} - \frac{e^{(q_n - K^{об})t} - 1}{q_n - K^{об}} \right] \quad (32)$$

где N - начальная концентрация SiCl_4 ,
и J_0 и J_1 - функции Бесселя нулевого и первого порядка,
 m_n - корни функции Бесселя J_0 , R - радиус трубки,

$$q_n = D_2(m_n^2 / R^2 + K_7 / D).$$

Преобразование SiCl_4 в SiO и адсорбция последнего стенками опорной кварцевой трубки (ОКТ) в основном завершается на длине 3-4 см плазмы СВЧ-разряда. Это подтверждается измерениями распределения интенсивности эмиссионной полосы SiO на длине волны 425 нм вдоль длины разряда, которые были проведены в [2].

В спектре излучения отсутствуют полосы SiO_2 , что свидетельствует о гетерогенном механизме синтеза кварцевого стекла. В дальнейшем адсорбированные молекулы монооксида доокисляются на поверхности ОКТ до SiO_2 .

Добавление к исходной газовой смеси фторагента (что необходимо для легирования кварцевого стекла фтором при формировании фторсиликатной светоотражающей оболочки) приводит к тому, что за транспорт кремния в газовой фазе уже будут отвечать молекулы SiF_4 или радикалы SiF_m ($m < 4$), а в конденсированной фазе будут по всей видимости образовываться молекулы типа $\text{SiO}_{1.5}\text{F}$, в которой тетраэдрически расположенный атом кремния связан с одним атомом фтора и тремя атомами кислорода. В работе представлены зависимости уровня фторирования кварцевого стекла от расхода исходного фреона, которые подтверждают наличие существенного отклонения от степенного закона: $x = k p^{0.25}$ (где x -мольная доля $\text{SiO}_{1.5}\text{F}$, p -парциальное давление SiF_4), соответствующего термодинамическому равновесию для системы SiO_2 -F (конд. фаза)/ SiF_4 (газ. фаза).

Анализ кинетики процесса осаждения кварцевого стекла в СВЧ-разряде пониженного давления обеспечил оптимизацию технологических параметров при получении заготовок. Получены КЗВС и КВС на их основе с малыми оптическими потерями и числовой апертурой до 0,24.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Welling F. // J. Appl. Phys. 1985. V.57. N.9. P.4441-4446*
2. *Bauch H., Krause D., Paquet V., Weidmann C. // J. Opt. Commun. 1987. V. 8. N. 4. P. 191-197*
3. *Александров Д. И. // Диссертация на соискание уч. ст. канд. ф.-мат. наук. М. ИОФАН. 1987*