

УДК 621.391.63:681.7.068

UDC 621.391.63:681.7.068

01.00.00 Физико-математические науки

Physics and Math

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ОБОГАЩЕННЫХ ПО ИЗОТОПАМ СЛОЕВ В
ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ**

**PHYSICAL BASIS OF ISOTOPE-ENRICHED
LAYERS FORMATION IN FIBER OPTICS**

Мышкин Вячеслав Федорович
д.ф.-м.н., доцент

Томский национальный исследовательский политехнический университет, Томск, Россия

Mishkin Viacheslav Fedorovich
Dr.Sci.Phys.-Math., professor

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Хан Валерий Алексеевич
д.т.н.

Томский национальный исследовательский политехнический университет, Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск, Россия

Khan Valery Alekseevich
Dr.Sci.Tech., professor

National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk, Russia

Кемельбеков Бекен Жасымбаевич
д.т.н.

Академия транспорта и коммуникаций (КазАТК) имени Тынышпаева, Казахстан

Kemelbekov Beken Zhasymbaevich
Dr.Sci.Tech., professor

Academy of Transport and Communications, Republic of Kazakhstan

Ленский Владимир Николаевич
старший преподаватель

Томский национальный исследовательский политехнический университет, Томск, Россия

Lenskiy Vladimir Nikolaevich
senior lecturer

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Кусамбаева Назым Шаяхметовна
докторант PhD

Kusambaeva Nazym Shayahmetovna
PhD student

Оразымбетова Айгуль Каныбековна
докторант PhD

Orazymbetova Ajgul Kanybekovna
PhD student

Оспанова Нуржамал Акбаевна
докторант PhD

Академия транспорта и коммуникаций (КазАТК) имени Тынышпаева, Казахстан

Ospanova Nurzhamal Akbaevna
PhD student

Academy of Transport and Communications, Republic of Kazakhstan

Известно, что при использовании в кварцевом стекле кремния, содержащего одинаковое количество изотопов ^{28}Si и ^{30}Si , коэффициент пропускания оказывается меньше, чем в серийно выпускаемых световодах для электросвязи. Поэтому актуальна задача разработки способа формирования оптического стекла с заданным изотопным составом как в сердцевине, так и в оболочке. В работе приведен анализ физико-химических процессов, протекающих при формировании заготовки для кварцевого оптического волокна методом парофазного осаждения из газовой фазы. Показано, что часть этапов окисления тетрахлорида

It is known that transmission coefficient of quartz glass containing the same amount of ^{28}Si and ^{30}Si in the silicon optical fiber is lesser than in commercial LEDs for telecommunications. Therefore it is topical to develop the method of optical glass formation with specified isotope composition in the core and in the shell. The article provides an analysis of physical and chemical processes occurring at the formation of quartz optical fiber blanks by vapor deposition from the gas phase. It is shown that the part of the silicon tetrachloride oxidation stages passes through the radical processes. Therefore for quartz glass formation with specified isotope composition it is possible

кремния проходит через радикальные процессы. Поэтому для формирования кварцевого стекла с измененным изотопным составом могут быть использованы парамагнитные явления, вызываемые внешним магнитным полем в высокотемпературном потоке при химическом осаждении кварцевого стекла из паровой фазы. В таком стекле не требуется использования легирующих добавок в виде других элементов. Легирующие добавки могут формировать неоднородности плотности стекла. При совмещении технологии формирования кварцевого стекла и процесса сепарации изотопов кремния стоимость световода будет значительно меньше, чем при использовании обогащенных по изотопам материалов. Для формирования магнитного поля, на существующих технологических установках, могут быть использованы постоянные магниты

to use the paramagnetic phenomena caused by the external magnetic field in a high-temperature flow at the quartz glass chemical deposition from the vapor phase. In this case alloy additive using is not necessary. Alloy additives can form density inhomogeneities in the glass. Simultaneous silicon glass formation and silicon isotope separation process bring to significant reduction of the fiber cost in comparison with isotope-enriched materials using. The permanent magnets can be used for magnetic field formation at existing process units

Ключевые слова: ОПТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО, ОСЛАБЛЕНИЕ, КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ

Keywords: OPTICAL FIBER, ABSORPTION, QUARTZ GLASS, ISOTOPE COMPOSITION

Физические основы формирования обогащенных по изотопам слоев в оптических волокнах

Введение

Телекоммуникации, основанные на использовании волоконно-оптических кабелей (ВОК), являются основой современных информационных технологий, например, корпоративные информационная и телеметрическая сети, телефон, интернет и кабельное телевидение [1]. Оптические волокна (ОВ), основной функциональный элемент ВОК, изготавливают из кварцевых заготовок с заданным распределением по радиусу показателя преломления. Как правило, показатель преломления различных областей оптического волокна изменяют введением легирующих добавок.

Заготовка и формируемые из неё световоды должны обладать высокой однородностью. При этом известно, что различного рода неоднородности показателя преломления вызывают потери передаваемого оптического излучения.

Используемые в настоящее время технологии позволяют изготавливать

ОВ с минимальным затуханием 0,16 дБ/км в диапазоне 1520–1606 нм, что близко к теоретическим показателям для природного кварца. При этом потери на поглощение составляют 0,018 дБ/км, а потери из-за несовершенства ОВ – 0,004 дБ/км [2]. Нами показана возможность влияния на коэффициент ослабления ОВ также флуктуации концентрации изотопов в кварцевом стекле [3].

Цель работы – анализ технологии формирования заготовки для вытяжки кварцевого оптического волокна и разработка метода формирования сердцевины и оболочки с разным изотопным составом.

Анализ причин ослабления световодов из кварцевого стекла

В однокомпонентных стеклах величина оптических потерь, обусловленная рэлеевским рассеянием за счет флуктуаций плотности [4]

$$\alpha_{\text{рэл.р}} = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} (n^2 - 1)\beta k T_f, \quad (1)$$

где λ - длина волны света, k - постоянная Больцмана, β - изотермическая сжимаемость при фиктивной температуре T_f (температура “замерзания” флуктуаций в кварцевом стекле), n - показатель преломления стекла.

Дефектные комплексы $\text{O}_{3/2}\text{Si}-\text{SiO}_{3/2}$ и $\text{O}_{3/2}\text{Si}-\text{GeO}_{3/2}$ являются центрами поглощения света в УФ-области. Среди собственных дефектов кремний-кислородной сетки кварцевых стекол наиболее важными являются дефекты типа кислородной вакансии и обрыва связи Si–O. Если на атомах Si и O остается по одному электрону, в результате чего возникают два электрически нейтральных дефекта. Если при разрыве связи валентная пара электронов остается на атоме кислорода, образуется два заряженных дефекта $\text{O}_{3/2}\text{Si}^+$ и $-\text{OSiO}_{3/2}$ в процессе облучения стекла или при его механическом разрушении

[5].

Известно, что большинство химических элементов имеют несколько стабильных изотопов. В кварцевом стекле могут содержаться изотопы: ^{28}Si (92,23%), ^{29}Si (4,67%), ^{30}Si (3,10%), ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,037%), ^{18}O (0,204%). При небольшом отличии физико-химических свойств изотопов их количество в объеме кварцевого оптического волокна на 6-7 порядков больше, чем примесей. Случайные фазовые неоднородности могут наблюдаться из-за флуктуаций, например, равномерного распределения изотопного состава по объему кварца [6]. Влияние флуктуации плотности изотопной концентрации на коэффициент ослабления может быть связана с разницей длины химической связи и содержания магнитных ядер. Напомним, что спины ядер: $s=0$ (^{28}Si), $s=0,5$ (^{29}Si), $s=0$ (^{30}Si), $s=0$ (^{16}O), $s=5/2$ (^{17}O), $s=0$ (^{18}O).

Однако, использование в составе оптоволокна заданного соотношения изотопов элементов (Si, O, Ge) позволяет получать более однородное кварцевое стекло с коэффициентом затухания 0,15 дБ/км [7]. В более поздних работах показано, что обогащение лишь по изотопу кислорода ^{18}O позволяет получать оптическое волокно с затуханием не более 0,145 дБ/км [8].

В этих работах показано, что на поглощение материала ОВ влияет соотношение концентраций изотопов входящих в них элементов.

Изотопный состав стекла в сердцевине и оболочке ОВ

Известно, что изотопы одного элемента, кроме массы, отличаются размерами. Для твердого тела различного изотопного состава относительная величина постоянной решетки a варьируется в пределах $\Delta a/a \approx 10^{-3}-10^{-4}$ [9]. В первом приближении можно положить, что показатель преломления пропорционален числу атомов в единице объема. Можно получить следующее соот-

ношение, используя известные формулы для показателя преломления [10], (действительное при $\Delta n \ll n$): $\Delta n / n \approx c \Delta a / a$, где $c \cong 1$. С учетом (1) будем иметь $\Delta n / n \approx c (10^{-3} - 10^{-4})$ [11]. Поэтому для создания двух областей с разным значением показателя преломления можно использовать слои с разным изотопным составом.

Известно, что большинство элементов представлены двумя и более изотопами. При этом оптические, электрические и тепловые характеристики моноизотопных материалов отличаются. Природные кремний и кислород представлены большим количеством легкого изотопа. Поэтому одним из видов модификаторов кварцевого стекла можно использовать тяжелые изотопы Si и O. Для формирования объемных чистых материалов для сердцевины и оболочки оптического волокна может быть использованы стекла, имеющие разный изотопный состав. Например, центральная часть световода может быть сформирована из легких изотопов, а оболочка – содержать повышенное количество тяжелых изотопов [12].

Краткий обзор работ показывает значительное влияние соотношения изотопов на параметры оптического волокна. Из-за дороговизны технологии получения моноизотопных элементов, задача поиска альтернативных способов формирования материалов с заданным изотопным составом является актуальной. Для решения поставленной задачи рассмотрим традиционную технологию, используемую при формировании коммерческих ОВ.

Технологии формирования оптических волокон

Основные требования материалам, используемым при изготовлении ОВ:

1) они должны быть прозрачными в диапазоне рабочих длин волн;

- 2) они должны вытягиваться в виде тонких нитей;
- 3) должны быть распространенными и относительно дешевыми.

Наибольшее распространение в системах современной электросвязи получили кварцевые ОВ, имеющие следующие преимущества:

- 1) кварцевое стекло (диоксид кремния) является моно соединением и обладает значительно большей химической и механической прочностью по сравнению с другими стеклообразующими средами;
- 2) соединения, из которых может быть получено кварцевое стекло, широко распространены в природе (песок, горный хрусталь);
- 3) разработана технология получения высокочистых соединений кремния (тетрахлорида кремния с концентрацией – «красящих» примесей до уровня $10^{-7} \dots 10^{-8}$ мас. %) и галогенидов легирующих компонентов, что позволило получать исходное и легированное кварцевое стекло очень высокой степени чистоты, что обеспечивает малые потери.

Сырьем для формирования кварцевого стекла используются: природный кварц (горный хрусталь и жильный кварц), искусственные кристаллы кварца, выращенные гидротермальным способом в автоклавах, тетрахлорид кремния. При использовании природного кварца и искусственных кристаллов они дробятся, промываются в смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ и в воде для удаления с поверхности неорганических загрязнений. Оксид кремния при этом не растворяется. Порошок очищают от различных включений и наплавляют в блоки. Известны следующие методы наплава:

- 1) электротермический наплав крупки в атмосфере H_2 ,
- 2) газопламенный наплав в пламени $\text{O}_2\text{-H}_2$ горелки,
- 3) электротермический наплав крупки в вакууме,
- 4) парофазный гидролиз SiCl_4 в пламени $\text{O}_2\text{-H}_2$ горелки.

5) окисление SiCl_4 в кислородной ВЧ-плазме.

Технология изготовления кварцевых световодов состоит из 2 стадий: получение заготовки - преформы и вытяжка из нее оптического волокна [13]. В настоящее время для получения кварцевых заготовок как многомодовых, так и одномодовых ОВ с малыми потерями (~ 0.2 дБ/км на $\lambda = 1.55$ мкм) и широкой полосой пропускания (> 1 ГГц км) во всем мире широкое распространение получили парофазные методы, сущность которых заключается в окислении или гидролизе паров четыреххлористого кремния и галогенидов легирующих компонентов (GeCl_4 , VBr_3 , POCl_3). Преимущество данных методов состоит в возможности получения чистой или легированной двуокиси кремния, содержащей примеси «красящих» металлов (Fe, Cu, Mn, Co, Cr, Ni) на уровне $< 10^{-7}$ мас. %, что практически исключает потери, связанные с поглощением света этими примесями в диапазоне 0.63.. 1.55 мкм. Получение столь чистых оксидов обусловлено в значительной степени как использованием особо чистых исходных галогенидов (в которых концентрация примесей указанных металлов находится на уровне 10^{-7} ... 10^{-8} мас. %, а водородсодержащих соединений на уровне 10^{-4} ... 10^{-7} мас. %), так и дополнительной очисткой, происходящей при их испарении, поскольку галогениды «красящих» металлов имеют значительно более высокую температуру кипения, чем вышеуказанные галогениды.

Парофазные методы получения заготовок ОВ по характеру образования и осаждения SiO_2 и легирующих компонентов подразделяются следующим образом:

- 1) метод внутреннего парофазного осаждения (модифицированное химическое парофазное осаждение - MCVD - modified chemical vapor deposition);
- 2) метод внешнего парофазного осаждения (OVD- outside vapor deposition);

3) метод парофазного осевого осаждения (VAD - vapor axial deposition);

4) плазмохимические методы (PMCV, PCVD).

Качество очистки силикатного стекла (SiO_2), применяемого в настоящее время в оптических волокнах с малыми потерями, приближается к пределу, обусловленному свойствами самого стекла. Концентрации таких примесей, как медь, железо и ванадий снижаются до нескольких ppb. Концентрация гидроксида (ОН) также уменьшаются до ppb. Допуски сердцевины выпускаемых сейчас ОВ на размеры и степень отклонения от круга меньше, чем один микрон на десятки километры длины.

В стекло, используемое для формирования оболочки, добавляют присадки (B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2) так, чтобы показатель преломления уменьшался с удалением от оси сердцевины оптического волокна.

Физические основы формирования кварцевого стекла с заданным изотопным составом

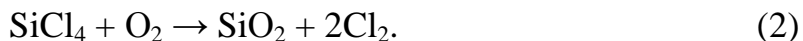
Легирующие добавки также можно рассматривать как примеси, искажающие структуру стекла и увеличивающие рассеяние. Поэтому для модифицирования показателя преломления лучше использовать изотопный состав стекла. Такое стекло можно рассматривать значительно более однородное, чем с легирующими добавками. Формирование смесей изотопов по традиционной для атомной области технологии требует значительных затрат энергии. Стоимость технологии формирования оптического волокна, отдельные элементы которого состоят из оптического стекла с заданным изотопным составом, может быть уменьшена, если процесс сепарации изотопов кислорода и кремния интегрирован в процесс формирования ОВ. В таком стекле не требуется использование легирующих добавок в виде других элементов, способ-

ных формировать неоднородности плотности стекла.

Рассмотрим метод парофазного осаждения из газовой фазы. Тетрахлорид кремния может быть получен накаливанием смеси кремнезёма с углём в потоке газообразного хлора по реакции:



В дальнейшем, за счет окисления кислородом, на стенках химического реактора формируется кварцевое стекло за счет химических превращений, описываемых суммарной реакцией [14]:



В суммарном процессе, описываемом уравнением (2) наряду с реакциями диссоциации SiCl_x , ассоциации SiCl_x и Cl протекают реакции окисления SiCl_x . В газовой фазе протекают следующие реакции окисления



приводящие к формированию и осаждению на стенках оксида кремния. В дальнейшем осажденный на стенках SiO окисляется до SiO_2 [15].

В реакции (3) обе частицы являются радикалами, а в (4) – лишь одна. Известно, что химические реакции в магнитном поле между двумя радикалами селективны по изотопам как в растворах [16], так и в газовой фазе [17 – 19]. Во внешнем магнитном поле можно управлять соотношением скоростей газофазных химических реакций радикалов, содержащих разные изотопы. Для этого необходимо поддерживать резонансные условия для окисления одного из изотопов по реакции (3). При этом реакция (4) не может быть селективной по изотопам, что уменьшает возможности обогащения формируемых слоев по выбранному изотопу.

Вывод. Показано, что для формирования ОВ с измененным изотопным

составом могут быть использованы парамагнитные явления в процессе химического осаждения кварцевого стекла из паровой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Листвин А.В., Листвин В.Н., Швырков Д.В. Оптические волокна для линий связи. М.: Лесар-Арт, 2003.- 288 с.
2. Nagayama K. et al. «Ultra Low Loss (0.151 dB/km) Fiber and its Impact on Submarine Transmission Systems» / Postdeadline Papers of OFC. 2002. FA10.
3. Хан В.А., Мышкин В.Ф., Бурдовицын А.Н., Серебренников В.С. О влиянии изотопного состава на коэффициент затухания сигнала в кварцевом волокне. Электросвязь, 2008, № 4, с. 57 – 59.
4. Stone F.T. Loss reduction in optical fibers // J.Non-Crys. Solids. 1980. V.42. P. 247-260.
5. Леко В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985, - 166 с.
6. Клочихин А.А., Давыдов В.Ю., Сеель Е.Р. Флуктуации состава в изотопически твердых растворах // Физика твердого тела. 2007. Т.49. Вып.1. - С.43-51.
7. Heitmann W., Klein K.-F. Glass for optical waveguides or the like. Патент США №6 490 399. 2002.
8. Douglas A. C., Brown J. T., Chacon L. C., and so ol. Isotopically altered optical fiber. Патент США №6 870 999. 2005.
9. Плеханов В.Г. Изотопические эффекты и эффекты разупорядочения в спектроскопии экситонов большого радиуса // УФН. 1997. Т.167. №6. - С.577-604.
10. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М.-Л.: Гостехиздат, 1951, 740 с.
11. Плеханов В.Г. Изотопические эффекты в динамике решетки // Успехи физических наук. 2003. Т.173. №7. - С.711-738.
12. Годиссов О.Н., Калитеевский А.К., Сафронов А.Ю. и др. Получение изотопно-чистых слоев кремния ^{28}Si методом газофазной эпитаксии // Физика и техника полупроводников, 2002, Том 36, Вып. 12. - С.1284-1285.
13. Kunz A. and Roth P. Laser Flash Photolysis of SiCl_4 at High Temperatures Based on Si- and Cl-Concentration Measurements // J. Phys. Chem., A 1999, 103, 841-846.
14. Atsumu Tezaki, Kazuyo Morita, Hiroyuki Matsui Kinetic Measurements of a Laser-Induced Particle Formation in a SiCl_4/O_2 System // J. Phys. Chem., 1994, 98, P.10529-10534.
15. Bauch H., Krause D., Paquet V., Weidmann C. // J. Opt. Commun. 1987. V. 8. N. 4. P. 191197
16. Gould, I.R., Turro, N.J. and Zimmt, M.B. (1984) Magnetic field and magnetic isotope effects on the products of organic reactions // Advances in Physical Organic Chemistry, 20, 1-53. Doi: 10.1016/S0065-3160(08)60147-1.
17. Myshkin V. F., Khan V. A., Izhoikin D. A., Ushakov I. A. Isotope effects of plasma chemical carbon oxidation in a magnetic field // Natural Science. - 2013 - Vol. 5 - № 1 - p. 57-61 doi:10.4236/ns.2013.51010.
18. Myshkin V. F., Izhoikin D. A., Ushakov I. A., Shvetsov V.F. Physical and Chemical Processes Research of Isotope Separation in Plasma under Magnetic Field // Advanced Materials Research (Volume 880) 128 – 133. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.880.128.

19. Мышкин В. Ф., Изхойкин Д. А., Ушаков И. А. Особенности плазменных процессов в магнитном поле // Известия вузов. Физика. - 2014 - Т. 57 - №. 3/3. - С. 217-221.

References

1. Listvin A.V., Listvin V.N., Shvyrkov D.V. Opticheskie volokna dlja linij svjazi. M.: Lesar-Art, 2003.- 288 s.
2. Nagayama K. et al. «Ultra Low Loss (0.151 dB/km) Fiber and its Impact on Submarine Transmission Systems» / Postdeadline Papers of OFC. 2002. FA10.
3. Khan V.A., Myshkin V.F., Burdovicyn A.N., Serebrennikov V.S. O vlijanii izotopnogo sostava na koeficient zatushanija signala v kvarcevom volokne. Jelektrosvjaz', 2008, № 4, s. 57 – 59.
4. Stone F.T. Loss reduction in optical fibers // J.Non-Crys. Solids. 1980. V.42. P. 247-260.
5. Leko V.K., Mazurin O.V. Svoystva kvarcevogo stekla. L.: Nauka, 1985, - 166 s.
6. Klochihin A.A., Davydov V.Ju., Seel' E.R. Fluktuacii sostava v izotopicheski tverdyh rastvorah // Fizika tverdogo tela. 2007. T.49. Vyp.1. - S.43-51.
7. Heitmann W., Klein K.-F. Glass for optical waveguides or the like. Patent SShA №6 490 399. 2002.
8. Douglas A. C., Brown J. T., Chacon L. C., and so ol. Isotopically altered optical fiber. Patent SShA №6 870 999. 2005.
9. Plehanov V.G. Izotopicheskie jeffekty i jeffekty razuporjadochenija v spektroskopii jeksitonov bol'shogo radiusa // UFN. 1997. T.167. №6. - S.577-604.
10. Vol'kenshtejn M.V. Molekuljarnaja optika. M.-L.: Gostehizdat, 1951, 740 s.
11. Plehanov V.G. Izotopicheskie jeffekty v dinamike reshetki // Uspehi fizicheskikh nauk. 2003. T.173. №7. - S.711-738.
12. Godissov O.N., Kaliteevskij A.K., Safronov A.Ju. i dr. Poluchenie izotopno-chistykh sloev kremnija 28Si metodom gazofaznoj jepitaksii // Fizika i tehnika poluprovodnikov, 2002, Tom 36, Vyp. 12. - S.1284-1285.
13. Kunz A. and Roth P. Laser Flash Photolysis of SiCl₄ at High Temperatures Based on Si- and Cl-Concentration Measurements // J. Phys. Chem., A 1999, 103, 841-846.
14. Atsumu Tezaki, Kazuyo Morita, Hiroyuki Matsui Kinetic Measurements of a Laser-Induced Particle Formation in a SiCl₄/O₂ System // J. Phys. Chem., 1994, 98, P.10529-10534.
15. Bauch H., Krause D., Paquet V., Weidmann C. // J. Opt. Commun. 1987. V. 8. N. 4. P. 191197
16. Gould, I.R., Turro, N.J. and Zimmt, M.B. (1984) Magnetic field and magnetic isotope effects on the products of organic reactions // Advances in Physical Organic Chemistry, 20, 1-53. Doi: 10.1016/S0065-3160(08)60147-1.
17. Myshkin V. F., Khan V. A., Izхойкин D. A., Ushakov I. A. Isotope effects of plasma chemical carbon oxidation in a magnetic field // Natural Science. - 2013 - Vol. 5 - № 1 - p. 57-61 doi:10.4236/ns.2013.51010.
18. Myshkin V. F., Izхойкин D. A., Ushakov I. A., Shvetsov V.F. Physical and Chemical Processes Research of Isotope Separation in Plasma under Magnetic Field // Advanced Materials Research (Volume 880) 128 – 133. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.880.128.
19. Myshkin V. F., Izхойкин D. A., Ushakov I. A. Osobennosti plazmennyyh processov v magnitnom pole // Izvestija vuzov. Fizika. - 2014 - Т. 57 - №. 3/3. - С. 217-221.