

04;06;07;12

Эффект разделения окислов германия и кремния при плазмохимическом осаждении германосиликатного стекла в сканирующем плазменном столбе

© К.М. Голант, И.В. Николин

Научный центр волоконной оптики при ИОФ РАН, Москва

Поступило в Редакцию 5 апреля 1999 г.

В спектре оптического пропускания германосиликатного стекла, осажденного методом SPCVD (surface plasma chemical vapor deposition) на внутренней поверхности кварцевой трубки, обнаружены интерференционные резонансы, характерные для многослойных диэлектрических покрытий с чередующимися значениями показателя преломления. Показано, что причина этого явления заключается в продольной неоднородности состава плазмы, а именно в аксиальном смещении максимумов концентраций германия и оксида кремния. При движении плазмы с неоднородным составом вдоль трубки формируется слой стекла с сильным поперечным градиентом концентрации германия. Установлено, что аксиальное разделение областей осаждения окислов кремния и германия в SPCVD возрастает, если синтез стекла производится в условиях дефицита кислорода.

Метод SPCVD применяется для синтеза заготовок волоконных световодов на основе кварцевого стекла [1]. В этом методе чистый и легированный SiO_2 осаждаются слоями на внутренней поверхности отрезка трубки из кварцевого стекла, объем которой периодически заполняется химически активной плазмой. Такое периодическое заполнение осуществляется при изменении протяженности стационарного плазменного столба, который создается и поддерживается в трубке за счет микроволновой энергии, переносимой поверхностными плазменными волнами [2]. Длина столба (расстояние от точки приложения микроволнового поля до точки обрыва плазмы) регулируется изменением подводимой к плазме мощности.

Синтез диоксида кремния в SPCVD производится при прокачке через сканирующий плазменный столб тетрахлорида кремния в смеси с кислородом. При вхождении реагентов в область разряда в газовой

фазе нарабатываются молекулы SiO в результате плазмохимического взаимодействия молекул SiCl₄ и кислорода, возбужденных электронным ударом. Завершается процесс формирования стекла на стенках трубки, где адсорбированный из газовой фазы SiO окисляется до SiO₂ путем гетерогенного присоединения кислорода. Освобожденный в результате реакций хлор и избыточный кислород удаляются системой откачки.

В данном письме мы сообщаем об особенностях формирования этим методом германосиликатного стекла. В экспериментах были синтезированы и исследованы стеклянные покрытия толщиной 200 μm, осажденные на внутренней поверхности кварцевой трубки внешним диаметром 20 mm и толщиной стенки 2 mm. Смесь O₂ + SiCl₄ + GeCl₄ поступала в трубку при полном давлении около 0.2 mm Hg. Каждый реагент подавался через отдельный регулятор расхода газа РРГ-9, что обеспечивало дозировку каждого компонента газовой смеси с точностью 1%. Осаждение проводилось при периодическом сканировании плазмой отрезка трубки длиной 25 см. Скорость и амплитуда перемещения фронта плазменного столба отслеживались системой обратной связи, управляющей подводимой к плазме микроволновой мощностью. Расход хлоридов и скорость перемещения плазмы были таковы, что покрытие толщиной 200 μm получалось после 400 проходов плазмы. Температура стенок трубки стабилизировалась на уровне 1200°C при помощи электропечи и контролировалась оптическим пирометром. В процессе осаждения наблюдались колебания температуры в пределах ±50°C относительно заданного значения, синхронные с периодическим движением плазменного столба и вызванные внутренним нагревом трубки плазмой. Осаждение проводилось при отношении расходов SiCl₄/GeCl₄ = 10, что соответствует содержанию GeO₂ в полученном стекле около 10 mol.%, если принять, что эффективность вхождения в стекло атомов кремния и германия составляет 100%. По окончании осаждения трубка вместе с нанесенным внутри слоем германосиликатного стекла разрезалась поперек на части. Эти поперечные срезы трубки с осажденным на внутренней поверхности германосиликатным стеклом использовались в качестве образцов для получения спектров пропускания и исследовались методом электронной микроскопии.

Особенностью спектра оптического пропускания осажденного стекла являлась контрастная интерференционная структура (рис. 1), которая свидетельствует о наличии регулярных изменений в распределении показателя преломления по толщине покрытия. По спектральному положению пиков нетрудно установить, что они соответствуют разным

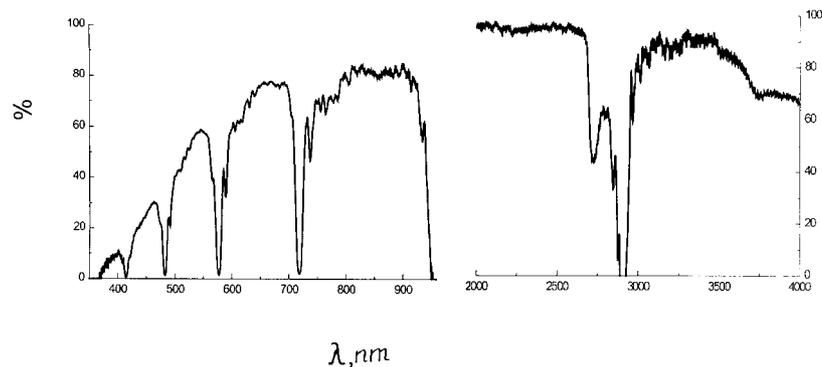


Рис. 1. Спектр пропускания покрытия из германосиликатного стекла толщиной $200 \mu\text{m}$, осажденного на внутренней поверхности трубки из кварцевого стекла методом SPCVD. Измерения проводились спектрометром S2000 Ocean Optics Inc. в диапазоне 350–940 nm и Фурье-спектрометром Perkin Elmer в диапазоне 2000–4000 nm.

порядкам интерференции одной и той же периодической структуры показателя преломления с основным порядком интерференции на длине волны $\lambda_0 \approx 2.9 \mu\text{m}$.

На рис. 2 представлена фотография поперечного среза осажденного слоя германосиликатного стекла, сделанная с помощью растрового электронного микроскопа. Светлые полосы соответствуют участкам стекла с повышенным содержанием германия. Видно, что возникновение периодической структуры, ответственной за наблюдаемый спектр пропускания покрытия, можно связать с повторяющимися от слоя к слою пиками концентрации германия, увеличивающими показатель преломления стекла. Отметим, что, судя по рис. 2, толщина обогащенных германием слоев невелика и, по крайней мере, на порядок меньше периода структуры ($\approx 1 \mu\text{m}$ для вышеописанного режима осаждения). Методом характеристических матриц [3] мы промоделировали спектр пропускания структуры из "толстых" диэлектрических слоев толщиной d , разделенных "тонкими" слоями диэлектрика с большим показателем преломления. Основной порядок интерференции, при котором коэффициент пропускания такой структуры минимален, соответствует условию $d = \lambda_0/2n$, где n — показатель преломления стекла "толстого" слоя. При $\lambda_0 \approx 2.9 \mu\text{m}$ и

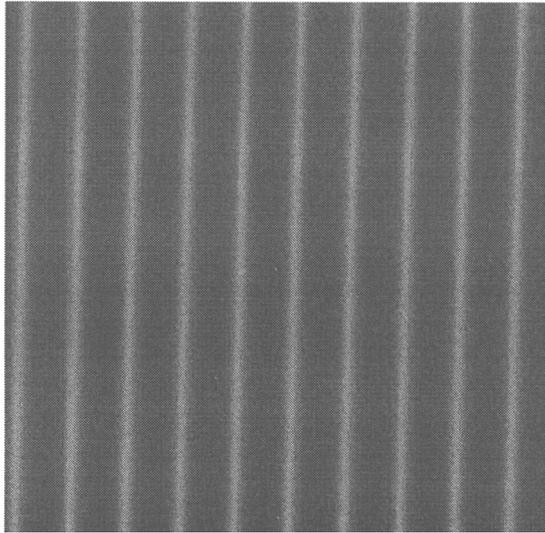


Рис. 2. Электронное изображение поперечного среза осажденного покрытия, которое иллюстрирует периодическую неоднородность распределения германия. Период структуры $1 \mu\text{m}$.

$n \approx 1.45$ (нелегированное кварцевое стекло) имеем оценку $d \approx 0.98 \mu\text{m}$, что хорошо согласуется с периодом слоистой структуры, изображенной на рис. 2. Существенно, что при полном числе периодов структуры 200 и при толщине "тонких", обогащенных германием слоев порядка $0.1 \mu\text{m}$ для возникновения столь контрастного интерференционного спектра, как на рис. 1, показатель преломления стекла "тонких" слоев должен составить 1.55–1.6. Поскольку приращение показателя преломления кварцевого стекла за счет введения 10 mol.% GeO_2 не превышает 0.014, приходится констатировать наличие сильного расслоения SiO_2 и GeO_2 на стадии формирования стекла в SPCVD. Отметим, что наблюдаемый эффект слишком велик, чтобы быть следствием вариаций содержания германия, вызванных упомянутыми выше периодическими колебаниями температуры стенок трубки.

Прямым подтверждением эффекта расслоения уже на стадии преобразования хлоридов в газовой фазе служат кривые распределения молекул SiO и атомов Ge в плазме, полученные методом локальной эмисси-

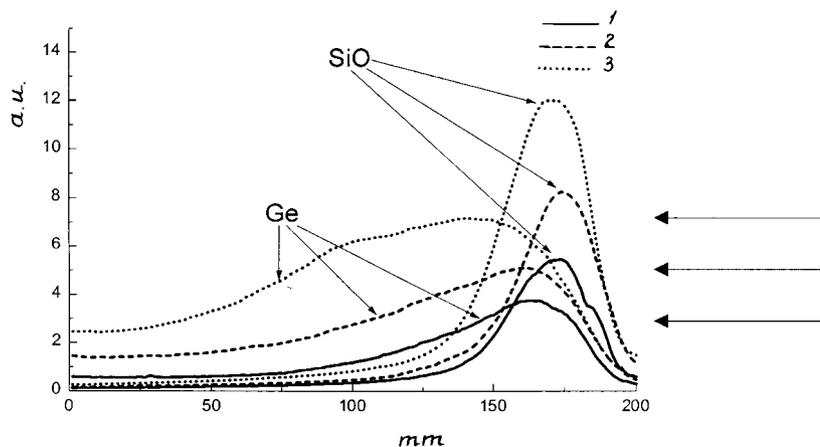


Рис. 3. Распределение интенсивностей эмиссионных линий молекул SiO и атомов Ge вдоль химически активной плазмы при различных парциальных давлениях кислорода. Превышение кислорода в газовой смеси над необходимым по стехиометрии для окисления всех атомов кремния и германия: 1 — в 6.5 раза; 2 — в 4 раза; 3 — в 2.6 раза. Горизонтальная ось направлена от возбуждателя к координате обрыва плазмы.

онной оптической спектроскопии (рис. 3). В эксперименте измерялись распределения интенсивностей спектральных линий на 425 nm (полоса молекулы SiO [4]) и 327 nm (линия атома Ge [5]) вдоль плазменного столба. С точностью до вариации параметров электронной компоненты плазмы (плотности и температуры) интенсивности излучения полос соответствуют концентрациям излучающих частиц. Как видно на рис. 3, максимумы аксиальных распределений SiO и Ge смещены относительно друг друга, причем величина смещения возрастает с уменьшением парциального давления кислорода. В результате такого смещения газовая среда над зоной осаждения представляет собой сильно неоднородный по составу участок плазмы. В ее правой, удаленной от возбуждателя микроволн, части осаждается в основном SiO₂, в то время как в левой — GeO₂ (рис. 2). Периодическое движение такой неоднородной зоны осаждения относительно трубки и приводит к образованию слоистой структуры в осажденном слое.

Заметим, что термодинамические характеристики SiO и GeO существенно отличаются. Так, температура сублимации GeO при нормальном давлении составляет всего 710°C [6], т.е. даже при высоком давлении она гораздо ниже характерной температуры, поддерживаемой при осаждении кварцевого стекла в SPCVD-процессе (1000–1200°C). Этим можно объяснить эффект "затягивания" Ge из зоны осаждения в глубину плазменного столба. Ясно, что этот эффект усиливается при дефиците кислорода из-за уменьшения скорости гетерогенного окисления GeO до GeO₂.

В заключение отметим, что описанный эффект расслоения в SPCVD, по-видимому, характерен не только для германосиликатного стекла, но и для других систем на основе SiO₂, в которых формирующие стекло активные радикалы нарабатываются в разных частях зоны осаждения. Изменяя отношение расходов реагентов, можно управлять параметрами таких слоистых структур, что позволяет использовать данный эффект для создания оптических интерференционных фильтров на основе кварцевого стекла.

При проведении оптических измерений была использована аппаратура спектроскопического центра коллективного пользования РАН. Мы благодарим заведующего этим центром, д.ф.-м.н. В.Г. Плотниченко за предоставление такой возможности. Авторы выражают признательность к.ф.-м.н. С.В. Лаврищеву за проведение электронной микроскопии образцов и проф. А.С. Бирюкову за ценные замечания.

Работа была частично поддержана РФФИ (проект 98-02-16361).

Список литературы

- [1] Pavy D., Moisan M., Saada S., Chollet P., Leprince P., Marrec J. // Proc. 12th European Conf. on Optical Commun. Barcelona, 1986. P. 19–22.
- [2] Moisan M., Beaudry C., Leprince P. // IEEE Trans. On Plasma Science. 1975. V. PS-3. N 2. P. 55–59.
- [3] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. литературы, 1970. 885 с.
- [4] Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984. Ч. 2. 365 с.

- [5] *Корлисс Ч., Бозман У.* Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов. М.: Мир, 1968. 561 с.
- [6] *Физические величины* / Спр. под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.