

УДК 666.189.21:661.682:546.027

## КВАРЦЕВЫЙ СВЕТОВОД НА ОСНОВЕ ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОГО $^{28}\text{SiO}_2$

© 2023 г. О. Ю. Трошин<sup>1, 2, \*</sup>, А. Д. Буланов<sup>1, 2</sup>, М. Ю. Салганский<sup>1</sup>, О. В. Тимофеев<sup>1, 2</sup>,  
М. Е. Комшина<sup>1, 2</sup>, К. Ф. Шумовская<sup>1</sup>, А. Л. Томашук<sup>3</sup>, П. Ф. Кашайкин<sup>3</sup>, М. Н. Дроздов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,  
Тропинина ул., 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, ул. Вавилова, 38, Москва, 119333 Россия

<sup>4</sup>Институт физики микроструктур Российской академии наук, ГСП-105, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: troshin@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 05.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Методом MCVD из высокочистого изотопно обогащенного тетраоксида кремния-28 изготовлена преформа кварцевого световода со светоотражающей оболочкой и сердцевиной на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28. Измерен профиль показателя преломления полученной преформы. Методом вторичной ионной масс-спектрометрии охарактеризован профиль распределения изотопов кремния по сечению преформы: содержание  $^{28}\text{Si}$  в составе кремния находится на уровне 99.9%. Из преформы вытянут волоконный световод со светоотражающей оболочкой и сердцевиной на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28: оптические потери в световоде в диапазоне длин волн 900–1700 нм составляют 1–2 дБ/км. Измерен уровень радиационно-наведенных потерь в кварцевом световоде с сердцевиной из изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  при мощности дозы 3.2 Гр/с на длине волны 1.31 и 1.55 мкм.

**Ключевые слова:** кремний, изотопы, стекло, заготовка, световод

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060143, **EDN:** EVMXMX

### ВВЕДЕНИЕ

Получение, изучение свойств и практическое применение веществ с высокой степенью химической и изотопной чистоты является перспективным направлением в химии и материаловедении. Особый интерес вызывает изучение влияния изотопного состава на свойства высокочистых оптических материалов, в частности кварцевого стекла [1–4]. В [1] на основании расчетов, выполненных с привлечением эмпирической формулы Селлмейера, получена спектральная зависимость показателя преломления для стекол на основе  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$  и  $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$ : в диапазоне 1.6–1.7 мкм разность показателей преломления между ними  $\Delta n$  составляет  $1 \times 10^{-3}$ . В [2, 3] отмечается возможность снижения оптических потерь и расширения окна прозрачности кварцевых световодов с модифицированным изотопным составом кремния и кислорода. В работе [4] указывается на возможность изготовления кварцевых световодов с различным изотопным составом сердцевины и светоотражающей

оболочки ( $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$  и  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$  соответственно) без применения легирующих добавок; в работе [5] для изготовления изотопно модифицированной кварцевой заготовки предлагается проводить ее облучение медленными нейтронами. Однако в литературе описание методик получения и физико-химических свойств световодных структур на основе изотопно обогащенного диоксида кремния нами не обнаружено.

Целью работы является изготовление кварцевого световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28 и изучение некоторых свойств полученной преформы и вытянутого из нее световода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный изотопно обогащенный тетраоксид кремния-28 получали из простых веществ при температуре около 500°C в кварцевом реакторе, в среднюю часть которого помещали кусочки

высокочистого кремния-28 (ИХВВ РАН), а газообразный хлор (Хлор 5.0, ООО “Фирма “Хорст”) подавали в верхнюю часть реактора. Тетрахлорид кремния-28 собирали в нижней части реактора и далее перегоняли в приемную кварцевую ампулу с фторопластовым краном. Полученный  $^{28}\text{SiCl}_4$  очищали методом изотермической дистилляции в кварцевой аппаратуре [6] со средней удельной скоростью перегонки  $1.5 \times 10^{-3}$  см/мин. Определение примесного элементного состава и изотопного состава кремния в изотопно обогащенных веществах проводили методом масс-спектрометрии (масс-спектрометр высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 Thermo Scientific) по методике, приведенной в работе [7]. По данным масс-спектрометрии в высокочистом хлориде кремния-28 содержание алюминия, кальция составляло  $1.0 \pm 0.1$  мкг/г; железа – менее 0.1 мкг/г; кадмия, кобальта, хрома, никеля, свинца – менее  $4 \times 10^{-3}$  мкг/г. По данным газохроматографического анализа, в дистиллированном  $^{28}\text{SiCl}_4$  содержание  $\text{CCl}_4$  составляет  $(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-5}$  мол. %, а содержание ряда хлорорганических веществ находится ниже предела обнаружения методики анализа ( $\text{CHCl}_3 < 5 \times 10^{-6}$ ;  $1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 < 2 \times 10^{-6}$ ;  $\text{C}_2\text{HCl}_3 < 4 \times 10^{-6}$  мол. %). В качестве вещества для легирования оболочки фтором применяли  $^{28}\text{SiF}_4$  со степенью обогащения по кремнию-28  $99.99782 \pm 0.00012\%$ .

Преформу кварцевого световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28 изготавливали на автоматизированной установке получения заготовок волоконных кварцевых световодов методом осаждения из паровой фазы на внутреннюю поверхность опорной трубки из кварцевого стекла с естественным изотопным составом (стекло F300, фирма Heraeus) по известной методике [8]. Профиль показателя преломления полученной преформы на основе обогащенного кварцевого стекла измеряли при помощи анализатора преформ РК 2600 (фирма Photon Kinetics). Профиль распределения изотопов кремния в преформе определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии на установке TOF.SIMS-5 [9]; образцы для исследования в виде дисков толщиной 4.5 мм отрезали с торцов заготовки и полировали.

Из преформы на установке для вытяжки световодов в Научном центре волоконной оптики им. Е.М. Дианова Российской академии наук вытянут волоконный световод общей длиной около 400 м. Уровень оптических потерь световода измеряли на установке, изготовленной на базе монокроматора МДР-12.

Представляет интерес изучение радиационной стойкости волоконных световодов с модифицированным изотопным составом. Для этого волоконные световоды с сердцевиной на основе  $^{28}\text{SiO}_2$

облучали от источника  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  при мощности дозы  $D = 3.2$  Гр/с при комнатной температуре. В процессе облучения и в течение 15 мин после завершения облучения измеряли значения оптических потерь при  $\lambda = 1.31$  мкм и  $\lambda = 1.55$  мкм, которые представляются наиболее актуальными длинами волн для практического применения световодов [10]. Методика определения спектральной зависимости радиационно-наведенных оптических потерь описана в [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен профиль показателя преломления полученной преформы световода на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$ . Видно, что разность показателя преломления  $\Delta n$  сердцевины и оболочки преформы световода на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  составляет 0.010.

На рис. 2 показан профиль распределения изотопов кремния в преформе на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  по данным вторичной ионной масс-спектрометрии. Содержание изотопов кремния в центральной части преформы составило:  $^{28}\text{Si} - 99.89 \pm 0.10\%$ ,  $^{29}\text{Si} - 0.087 \pm 0.080\%$ ,  $^{30}\text{Si} - 0.023 \pm 0.020\%$ .

Следует отметить заметное снижение содержания изотопа кремния-28 в преформе относительно его содержания в исходных веществах ( $^{28}\text{SiCl}_4$  и  $^{28}\text{SiF}_4$ ) до уровня 99.9%. Наиболее вероятной причиной этого является диффузия изотопов кремния  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  из опорной кварцевой трубы с естественным изотопным составом кремния на стадии сплавления пористого слоя.

На рис. 3 приведен спектр оптических потерь кварцевого световода с сердцевиной из  $^{28}\text{SiO}_2$  и кварцевого световода с естественным изотопным составом  $^{\text{nat}}\text{SiO}_2$ .

В волоконном световоде с сердцевиной из изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  оптические потери в диапазоне длин волн 1000–1700 нм составляют около 2 дБ/км; основной вклад в поглощение в области 1400 нм на уровне 13 дБ/км дает полоса ОН-групп.

На рис. 4 приведена зависимость радиационно-наведенных потерь для кварцевого волоконного световода с сердцевиной из  $^{28}\text{SiO}_2$  от продолжительности облучения на длинах волн 1.31 и 1.55 мкм при мощности дозы 3.2 Гр/с. Видно, что в начальный период облучения (5–10 мин) радиационно-наведенные потери резко возрастают, особенно на длине волны 1.31 мкм. При дальнейшем облучении на длине волны 1.31 мкм радиационно-наведенные потери монотонно снижаются, а на длине волны 1.55 мкм после снижения до уровня 10 дБ/км

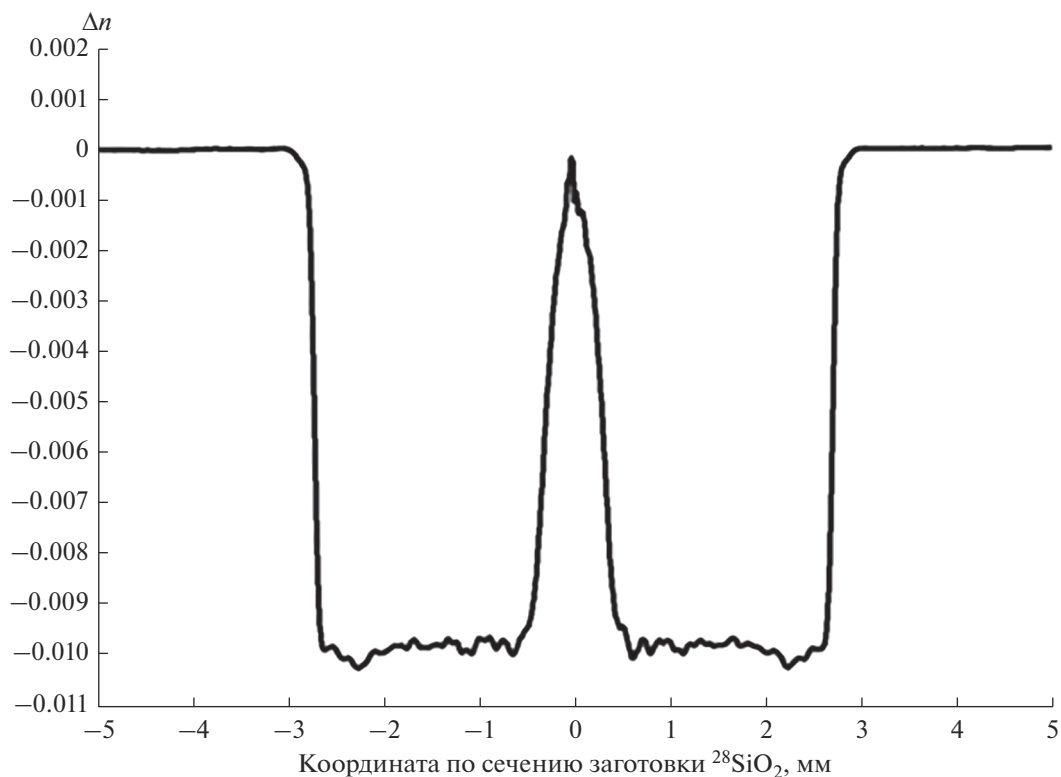


Рис. 1. Профиль показателя преломления преформы световода на основе  $^{28}\text{SiO}_2$ .

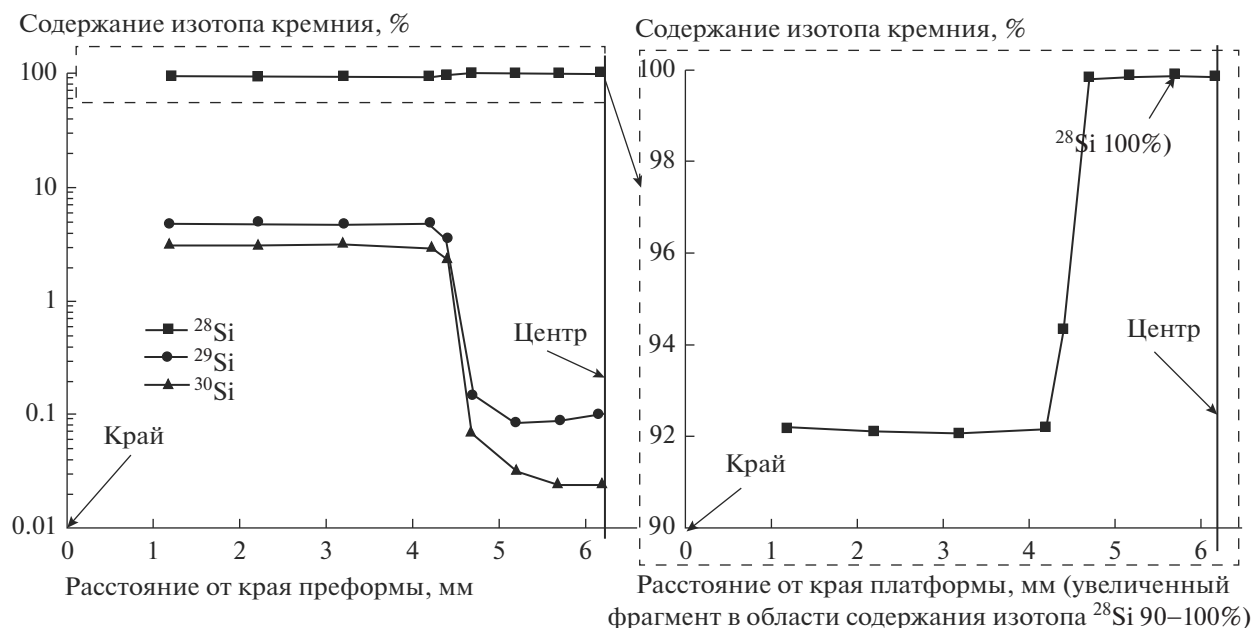


Рис. 2. Профили распределения изотопов кремния в преформе на основе  $^{28}\text{SiO}_2$  по данным метода вторичной ионной масс-спектрометрии.

наблюдается плавное возрастание радиационно-наведенных потерь.

По данным [10], возникающие в кварцевых световодах при воздействии  $\gamma$ -облучения радиа-

ционные центры окраски представляют собой два типа автолокализованных дырочных состояний: на  $p$ -орбитали одного атома кислорода ( $\text{АДС}_1$ ) или одновременно на двух  $p$ -орбиталях соседних атомов

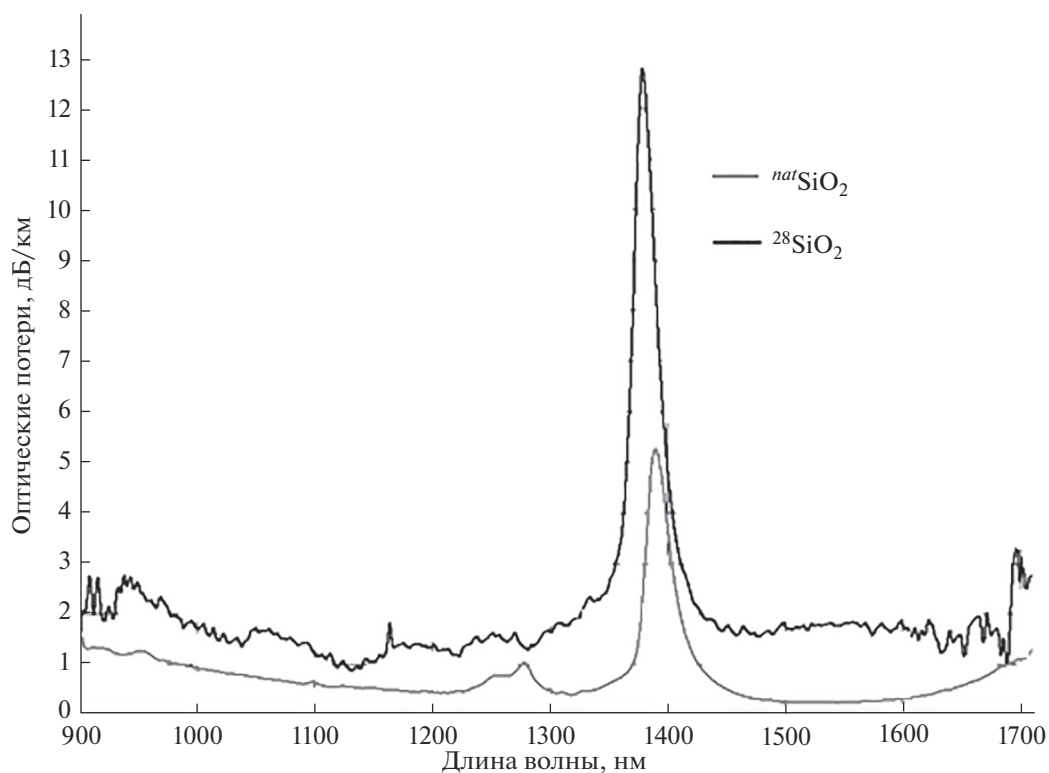


Рис. 3. Спектры оптических потерь кварцевых световодов – с сердцевиной из  $^{28}\text{SiO}_2$  и с естественным изотопным составом  $^{nat}\text{SiO}_2$ .

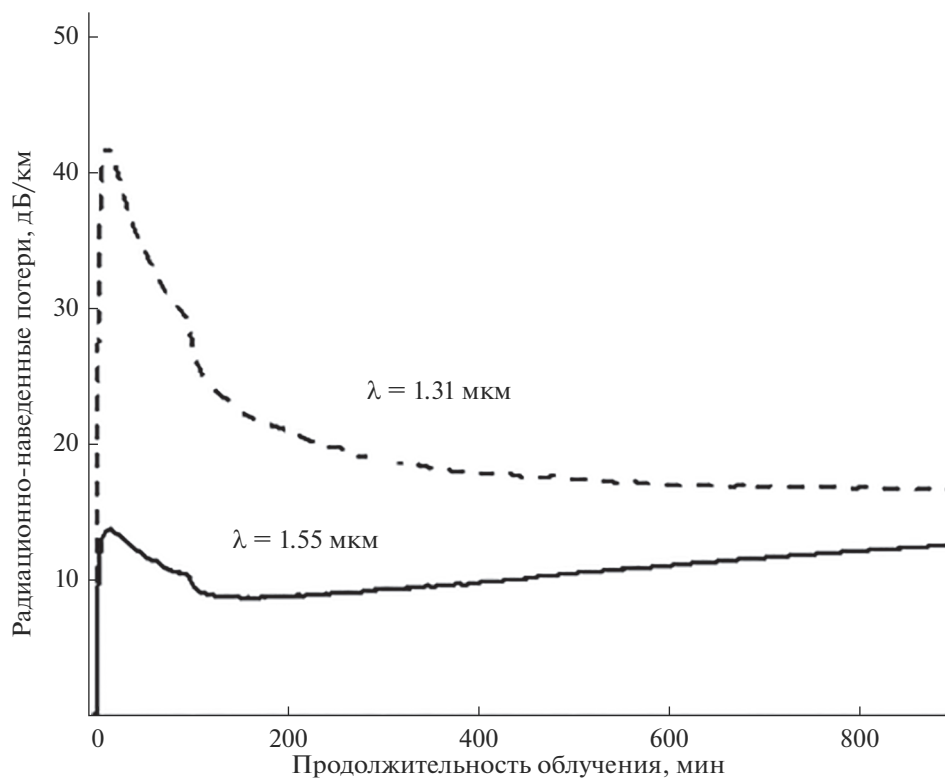
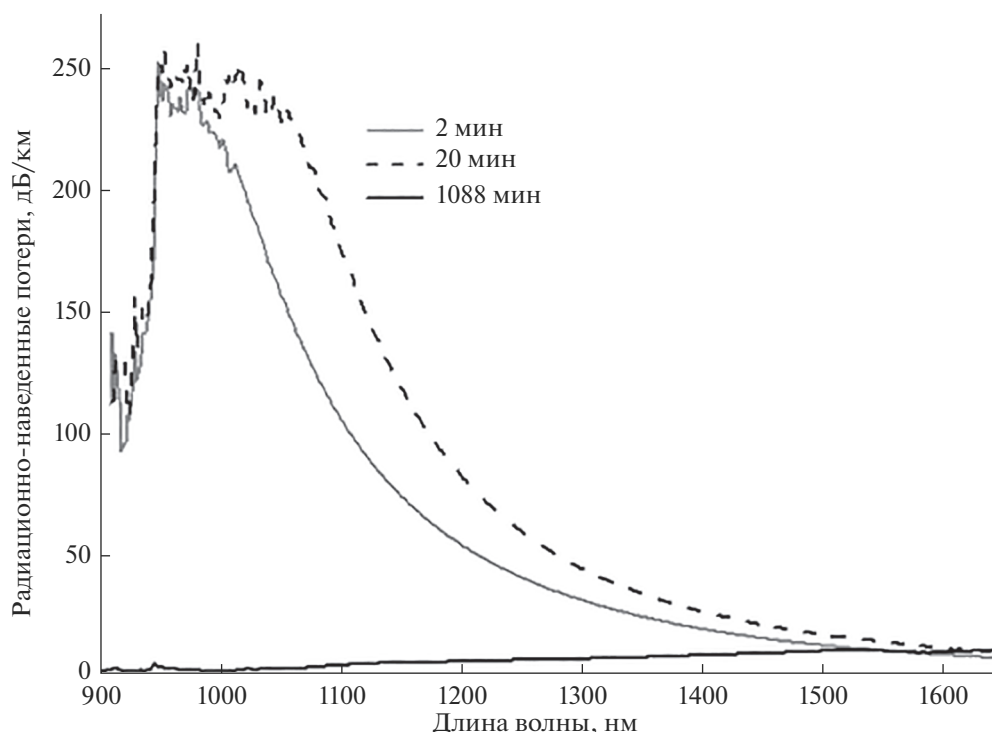


Рис. 4. Зависимости радиационно-наведенных потерь кварцевого волоконного световода на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  от продолжительности облучения на длине волны 1.31 и 1.55 мкм при мощности дозы 3.2 Гр/с.



**Рис. 5.** Спектральные зависимости радиационно-наведенных потерь кварцевого волоконного световода с сердцевинной из  $^{28}\text{SiO}_2$  при продолжительности облучения 2, 20, 1088 мин (мощность дозы 3.2 Гр/с).

кислорода ( $\text{АДС}_2$ ), а также и  $\text{Сl}^0$ -центры, возникающие вследствие радиационно-индуцированного разрыва связи  $\text{Si}-\text{Cl}$ . В процессе облучения радиационно-наведенные потери, обусловленные  $\text{АДС}_2$ , резко увеличиваются до достижения дозы  $D \approx 1$  кГр (5–6 мин при мощности 3.2 Гр/с, рис. 4), сильно превосходя по интенсивности другие механизмы радиационно-наведенного поглощения ( $\text{АДС}_1$ ,  $\text{Сl}^0$ -центры), после чего начинают плавно снижаться по мере продолжения облучения и при прекращении облучения мгновенно распадаются [10]. Немонотонная зависимость концентрации  $\text{АДС}_2$  от дозы объясняется тем, что в процессе облучения происходит радиационно-индуцированная перестройка сетки стекла волоконного световода, при которой из сетки стекла исчезают напряженные (деформированные) тетраэдры  $\text{SiO}_4$  [10].

На рис. 5 приведена спектральная зависимость радиационно-наведенных потерь кварцевого волоконного световода с сердцевинной из изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  при продолжительности облучения 2, 20, 1088 мин при мощности дозы 3.2 Гр/с в диапазоне 900–1650 нм.

При сопоставлении данных рис. 5 и спектральной зависимости радиационно-наведенных потерь, вызванных состояниями  $\text{АДС}_1$ ,  $\text{АДС}_2$  и  $\text{Сl}^0$ -центрами из работы [10], можно сделать вывод о том, что после облучения в течение 2 мин в световоде основ-

ным механизмом радиационно-наведенных потерь является образование  $\text{Сl}^0$ -центров, по мере увеличения продолжительности облучения (20 мин) преобладает механизм  $\text{АДС}_2$ , который после длительного облучения сменяется на механизм  $\text{АДС}_1$ .

Следует отметить, что использование опорной трубы из кварца с естественным изотопным составом кремния при изготовлении кварцевого световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28 в условиях высоких температур создает благоприятные условия для диффузии изотопов кремния  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  и изотопного разбавления кремния в составе осаждаемого изотопно обогащенного материала. Этот эффект, вероятно, будет сильнее проявляться при получении данным методом материалов на основе “редких” изотопов кремния ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ ) и кислорода ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изотопно обогащенного тетраоксида кремния-28 методом МСVD путем осаждения на опорную трубу из кварцевого стекла с естественным изотопным составом изготовлена преформа с сердцевинной на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$ .

Измерен профиль показателя преломления преформы на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$ . Методом вторичной ионной масс-спектрометрии охарактеризован профиль распределения изото-

пов кремния в полученной преформе на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$ . Содержание  $^{28}\text{Si}$  в составе сердцевины составляет  $99.89 \pm 0.10\%$ .

Из полученной преформы на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  вытянут световод. Уровень оптических потерь в полученном световоде в диапазоне 900–1750 нм составляет около 2 дБ/км.

Измерен уровень радиационно-наведенных потерь в кварцевом световоде с сердцевиной из изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  при мощности дозы 3.2 Гр/с на длинах волн 1.31 и 1.55 мкм. На основании зависимости радиационно-наведенных потерь от мощности дозы облучения установлено, что основным механизмом возникновения радиационно-наведенных потерь в процессе облучения является образование радиационных центров окраски, представляющих собой автолокализованные дырочные состояния на двух  $p$ -орбиталях соседних атомов кислорода ( $\text{АДС}_2$ ).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Программе НИР Госзадания FFSR-2022-0003.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят А.Ю. Созина, А.М. Потапова и П.А. Отопкову за проведение измерений уровня химической и изотопной чистоты веществ, а также и сотрудников УНУ Волокно ФИЦ ИОФ РАН за изготовление и исследование свойств световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brown T.G., Painter B.A.* Low Loss Isotopic Optical Waveguides: Пат. США № 2003/0002834. Оpubл. 02.01.2003.
2. *Heitmann W., Klein K.F.* Glass for Optical Waveguides or the Like: Пат. США № 6490399. Оpubл. 03.12.2002.
3. *Allan D.C., Brown J.T., Chacon L.C. et al.* Isotopically Altered Optical Fiber: Пат.США № 20030128955. Оpubл. 10.07.2003.
4. *Плеханов В.Г.* Изотопическая инженерия // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 11. С. 1245–1252. <https://doi.org/10.3367/UFN.0170.200011i.1245>
5. *Журавлева Л.М., Плеханов В.Г.* Способ изготовления фотонно-кристаллического волокна: Пат. РФ 2401813. Оpubл. 20.10.2010.
6. *Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Кириллов Ю.П., Потапов А.М., Отопкова П.А., Комшина М.Е., Игнатова К.Ф., Ермаков А.А.* Получение высокочистого тетраоксида кремния-28 из тетрафторида кремния-28 // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 884–890. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080127>
7. *Отопкова П.А., Потапов А.М., Сучков А.И., Буланов А.Д., Лашков А.Ю., Курганова А.Е.* Изотопный анализ высокообогащенного кристаллического  $^{28}\text{Si}$  и исходного  $^{28}\text{SiF}_4$  методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой // Масс-спектрометрия. 2018. Т. 15. № 3. С. 209–215. <https://doi.org/10.25703/MS.2018.15.35>
8. *Гурьянов А.Н., Салганский М.Ю., Хопин В.Ф., Косопанов А.Ф., Семенов С.Л.* Высокоапертурные световоды на основе кварцевого стекла, легированного фтором // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 887–891.
9. *Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Пряхин Д.А., Шашкин В.И., Сенников П.Г., Польш Х.-Й.* Количественный безэталонный анализ концентрации изотопов  $^{28,29,30}\text{Si}$  в кремнии методом ВИМС на установке TOF.SIMS-5 // Изв. Российской академии наук. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 1. С. 84–86.
10. *Томашук А.Л., Дворецкий Д.А., Лазарев В.А., Пнев А.Б., Карасик В.Е., Салганский М.Ю., Кашайкин П.Ф., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М.* Отечественные радиационно-стойкие волоконные световоды // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2016. № 5. С. 111–124. <https://doi.org/10.18698/0236-3933-2016-5-111-124>
11. *Kashaykin P.F., Tomashuk A.L., Salgansky M.Yu., Guryanov A.N., Dianov E.M.* Anomalies and Peculiarities of Radiation-Induced Light Absorption in Pure Silica Optical Fibers at Different Temperatures // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 213104. <https://doi.org/10.1063/1.4984601>