

04.1;09.1;13.1

Структурные изменения в поверхностных слоях сапфира при длительной экспозиции в высокочастотном разряде в смеси H_2 –Ne

© А.Е. Городецкий¹, А.В. Маркин¹, В.Л. Буховец¹, Т.В. Рыбкина¹, Р.Х. Залавутдинов¹,
А.П. Захаров¹, Е.Е. Мухин², А.Г. Раздобарин²

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: utqexplorer@gmail.com

Поступило в Редакцию 10 июня 2024 г.

В окончательной редакции 8 июля 2024 г.

Принято к публикации 8 июля 2024 г.

Исследованы изменения в структуре поверхностных слоев и пропускании света после ионного распыления пластин сапфира в высокочастотном разряде в смеси 77% H_2 –23%Ne. После удаления слоя толщиной 270 nm первичные внутренние напряжения сохранились, но в поверхностном слое толщиной до 40 μ m произошли развороты отдельных блоков и выход их из брэгговского положения. Состав поверхностного слоя толщиной 1–2 nm соответствовал соединению α - Al_2O_3 . Пропускание света в интервале длин волн 400–1000 nm осталось неизменным. Стабильность светопропускания пластин Al_2O_3 позволяет использовать сапфир в качестве окна для защиты первого зеркала систем сбора света оптических диагностик плазмы в термоядерных установках и токамаке ИТЭР.

Ключевые слова: сапфир, высокочастотный разряд, водород, неон, структура поверхностного слоя, пропускание света, ИТЭР.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.21.58952.20016

В Международном экспериментальном термоядерном реакторе ИТЭР для анализа параметров плазмы в различных режимах будет использовано несколько оптических диагностик, в частности диагностика томсоновского рассеяния (ДТР) луча лазера на электронах плазмы [1]. В методике ДТР зондирующий луч лазера, рассеянный на электронах плазмы, собирается так называемым „первым“ зеркалом (например, из молибдена), обращенным к плазме. Первое зеркало будет подвергаться значительным тепловым нагрузкам и воздействию потоков нейтральных атомов из плазмы [2]. Для сохранения оптических свойств первого зеркала необходимо проработать систему защиты от неблагоприятных воздействий плазмы, потоков атомов примесей. Конденсируемые на зеркале пленки Ве или В [3] (в измененной конструкции ИТЭР) приведут к уменьшению его отражательной способности. В [4] предложено использовать газовый высокочастотный (ВЧ) разряд для очистки первого зеркала. В [1] рассматривалась возможность защиты первого зеркала ДТР окном из сапфира. В этом случае придется производить очистку защитного окна.

Сапфир (α - Al_2O_3) — химически инертный, прочный и термостойкий диэлектрик с высокой теплопроводностью, прозрачный в области длин волн большинства оптических диагностик (300–1100 nm) [5]. В решетке сапфира вакансии Al размещаются на так называемых r -плоскостях с миллеровскими индексами (1 $\bar{1}$ 02), что обеспечивает сапфиру возможность раскалываться вдоль этих плоскостей. В наших экспериментах r -плоскость была параллельна поверхности пластин, обозначенных далее как пластины сапфира r -С.

С учетом опытов на токамаках по кондиционированию стенок [6] чистящим газом в ВЧ-разряде была выбрана смесь неона с водородом (77% H_2 –23%Ne). В предварительных экспериментах на поверхность r -С три раза осаждали пленку Al толщиной 30 nm и после каждого осаждения Al производили очистку пластины в ВЧ-разряде в течение 1 h. В результате трех циклов осаждения и очистки коэффициент пропускания света в интервале длин волн 400–1000 nm не изменился.

Во время очистки из-за неравномерного удаления загрязнений с поверхности r -С придется некоторое время воздействовать плазмой непосредственно на поверхностный слой сапфирового окна. Поэтому для эффективного и надежного использования ВЧ-разряда необходимо проследить за изменением структуры и топографии чистой оптической поверхности в результате достаточно длительного плазменного воздействия и связанным с таким воздействием изменением пропускания света r -С.

Далее проанализировано влияние длительного (в течение 12 h) воздействия чистящего ВЧ-разряда на структуру и состав поверхностного слоя r -С, а также на оптическую стабильность сапфира в отношении его светопропускания. В качестве основного критерия оптической стойкости материала окна был выбран коэффициент пропускания света в рабочем диапазоне длин волн ДТР (400–1000 nm).

В опытах были использованы квадратные пластины сапфира (10 × 10 × 1 mm), оптически полированные с двух сторон. Установка и методы анализа описаны в [7,8]. В процессе разряда давление в смеси и смещение на образце были постоянными: 15 Pa и –300 V. Температура

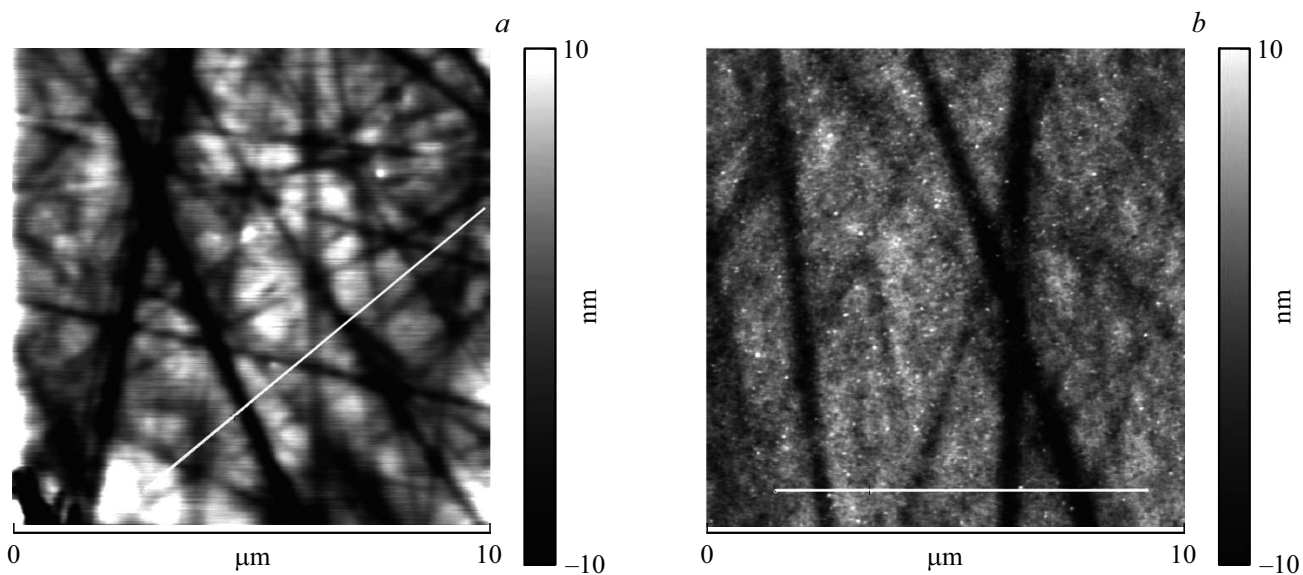


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности r -C ($10 \times 10 \mu\text{m}$) после механической полировки (а) и после экспозиции в плазме (б).

образца не превышала 100°C . При таком давлении энергия ионов и нейтралов, падающих на образец, находится в пределах от близкой к тепловой энергии до 300 eV . По расчетам в SRIM [9] максимальный пробег 10 nm имеют атомарные ионы водорода H^+ . Добавление 23% неона в водородную плазму увеличивало скорость распыления r -C с 8.9 до 22.5 nm/h и не сопровождалось внесением примесей в анализируемый методом энергодисперсионной спектроскопии поверхностный слой. После экспозиции в ВЧ-разряде толщина распыленного слоя составила 270 nm .

Согласно данным атомно-силовой микроскопии (АСМ), на исходной поверхности пластин основными дефектами были полировочные канавки глубиной до $8\text{--}10 \text{ nm}$ (рис. 1, а). Среднеквадратичная шероховатость составила $R_q = 5.7 \text{ nm}$. После экспозиции в ВЧ-разряде также можно видеть полировочные канавки глубиной до 10 nm (рис. 1, б). Анализ профилей царапин, выполненный по светлым линиям на рис. 1, показал, что на исходной пластине вдоль царапин фиксируются выступы или отвалы высотой до 10 nm . После разряда высота отвалов уменьшилась до $4\text{--}6 \text{ nm}$, а шероховатость — до $R_q = 3.7 \text{ nm}$.

Приведенные факты указывают на постепенное выведение канавок, связанное с понижением скорости распыления дна царапин по сравнению со скоростью распыления плоской поверхности и возвышающихся над ней отвалов.

По данным дифракции рентгеновских лучей на отражение (ДРЛО) основное изменение в спектре после экспозиции в разряде связано с уменьшением интенсивности рефлекса $(1\bar{1}02)$ по сравнению с интенсивностью этого рефлекса в исходной пластине (рис. 2). Понижение интенсивности рефлекса в облученной пластине указывает на уменьшение числа блоков, форми-

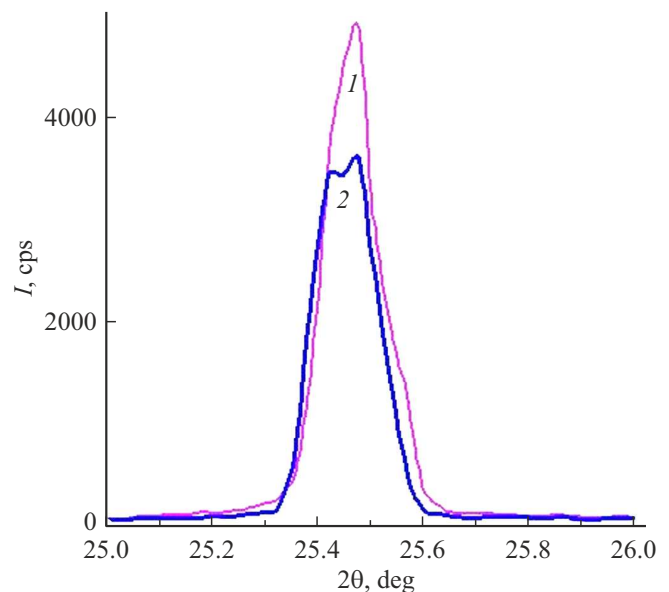


Рис. 2. Усредненные по азимутальному углу φ спектры ДРЛО пластины r -C до (1) и после (2) экспозиции в ВЧ-разряде (схема $\theta\text{--}2\theta$, излучение $\text{CuK}\alpha$, вращение образца вокруг оси, нормальной к поверхности).

рующих брэгговское отражение. На рефлексе $(1\bar{1}02)$ с межплоскостным расстоянием $d = 0.3490 \pm 0.0002 \text{ nm}$ сформировалось два максимума при углах $2\theta = 25.42$ и 25.48° . Появление двух максимумов связано с разворотом блоков размером в десятки микрометров на 0.06° . Из некоторой скошенности формы рефлекса $(1\bar{1}02)$ с левой стороны от пластины до экспозиции в ВЧ-разряде видно, что этот разворот был уже намечен в исходной пластине. Плазменная обработка завершила намеченный разворот.

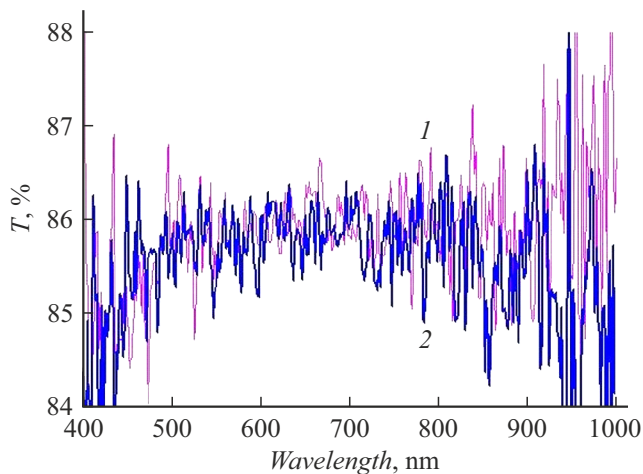


Рис. 3. Коэффициент пропускания света (T) пластинами r -C до (1) и после экспозиции в плазме в течение 12 h (2).

С учетом линейного коэффициента поглощения Си-излучения в r -C ($\alpha = 125 \text{ cm}^{-1}$ [8]) в формировании брэгговского отражения от r -плоскостей задействован слой кристалла толщиной до $40 \mu\text{m}$. В этом слое только часть блоков находится в точном ($\pm 0.04^\circ$) брэгговском положении при симметричной съемке. Понижение интенсивности отражения от r -плоскостей, вероятно, вызвано поворотами отдельных блоков размером масштаба нескольких микрометров на углы больше 0.1° в результате распыления слоя толщиной 270 nm . Упомянутые повороты могут быть обусловлены имеющимися в исходных пластинах значительными внутренними напряжениями.

После 12 h экспозиции в ВЧ-разряде коэффициент пропускания света в диапазоне длин волн $400\text{--}1000 \text{ nm}$ практически не изменился по сравнению с исходными значениями (рис. 3).

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии алюминий в поверхностном слое толщиной около 2 nm находился в окисленном трехвалентном состоянии.

В литературе [10] отмечалось, что селективное распыление должно усиливаться вблизи порога распыления кислорода [11]. Это объясняется преимущественной передачей энергии ионов водорода легкому компоненту мишени. Однако вклады потоков примесных атомов и молекул кислорода и неона в суммарный коэффициент распыления могут частично нивелировать эффект восстановления сапфира. Селективное распыление и обогащение поверхностного слоя алюминием в описываемых экспериментах не было обнаружено.

Проведенные эксперименты показали, что после экспозиции в ВЧ-разряде и удаления слоя материала толщиной 270 nm шероховатость поверхности R_q уменьшилась с 5.7 до 3.7 nm . В результате воздействия плазмы на исходную поверхность с канавками проявился полирующий эффект. В пластинах r -C со значительными

исходными внутренними напряжениями в результате экспозиции в ВЧ-разряде в слое толщиной до $40 \mu\text{m}$ наблюдались развороты отдельных блоков и выход их из брэгговского положения.

Стехиометрический состав как самых верхних нанометровых, так и более глубоких микрометровых слоев не претерпел изменений. Селективное распыление кислорода в восстановительной среде с атомами и ионами водорода не наблюдалось. Коэффициент пропускания в исследуемом диапазоне длин волн не претерпел заметных изменений.

Продемонстрированная в работе стабильность светопропускания пластин r -C после экспозиции в ВЧ-разряде в смеси $77\% \text{ H}_2\text{--}23\% \text{ Ne}$ позволяет считать рассматриваемую методику очистки от загрязнений перспективной для восстановления светопропускания защитных окон в ДТР перед первым зеркалом в токамаке ИТЭР.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 122011300053-8: „Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.E. Mukhin, V.V. Semenov, A.G. Razdobarin, S.Yu. Tolstyakov, M.M. Kochergin, G.S. Kurskiev, K.A. Podushnikova, S.V. Masyukevich, D.A. Kirilenko, A.A. Sitnikova, P.V. Chernakov, A.E. Gorodetsky, V.L. Bukhovets, R.Kh. Zalavutdinov, A.P. Zakharov, I.I. Arkhipov, Yu.P. Khimich, D.B. Nikitin, V.N. Gorshkov, A.S. Smirnov, T.V. Chernozumskaja, E.M. Khilkevitch, S.V. Bulovich, V.S. Voitsenya, V.N. Bondarenko, V.G. Kononov, I.V. Ryzhkov, O.M. Nekhaieva, O.A. Skorik, K.Yu. Vukolov, V.I. Khripunov, P. Andrew, Nucl. Fusion, **52** (1), 013017 (2012). DOI: 10.1088/0029-5515/52/1/013017
- [2] A. Litnovsky, V.S. Voitsenya, R. Reichle, M. Walsh, A.G. Razdobarin, A. Dmitriev, N.A. Babinov, L. Marot, L. Moser, R. Yan, M. Rube, S. Moon, S.G. Oh, P. Shigin, A. Krimmer, V. Kotov, P. Mertens, Nucl. Fusion, **59** (6), 066029 (2019). DOI: 10.1088/1741-4326/ab1446 FIP/1-4
- [3] W. Xu, Z. Sun, R. Maingi, G.Z. Zuo, Y.W. Yu, C.L. Li, Y.H. Guan, Z.T. Zhou, X.C. Meng, M. Huang, L. Zhang, W. Gao, J.S. Hu, Nucl. Mater. Energy, **34** (3), 101359 (2023). DOI: 10.1016/j.nme.2022.101359
- [4] F. Leipold, R. Reichle, C. Vorppahl, E.E. Mukhin, A.M. Dmitriev, A.G. Razdobarin, D.S. Samsonov, L. Marot, L. Moser, R. Steiner, E. Meyer, Rev. Sci. Instrum., **87** (11), 11D439 (2016). DOI: 10.1063/1.4962055

- [5] L.A. Litvynov, in *Single crystal of electronic materials* (Elsevier, 2019), ch. 13, p. 447–485.
DOI: 10.1016/B978-0-08-102029-8.00013
- [6] M. Marin, J. Citrin, C. Giroud, C. Bourdelle, Y. Camenen, L. Garzotti, A. Ho, M. Sertoli and JET Contributors, *Nucl. Fusion*, **63** (1), 016019 (2023).
DOI: 10.1088/1741-4326/aca469
- [7] V.L. Bukhovets, A.E. Gorodetsky, R.Kh. Zalavutdinov, A.V. Markin, L.P. Kazansky, I.A. Arkhipushkin, A.P. Zakharov, A.M. Dmitriev, A.G. Razdobarin, E.E. Mukhin, *Nucl. Mater. Energy*, **12**, 458 (2017).
DOI: 10/1016/j.nme.2017.05.002
- [8] А.Е. Городецкий, Л.А. Снигирев, А.В. Маркин, В.Л. Буховец, Т.В. Рыбкина, Р.Х. Залавутдинов, А.Г. Раздобарин, Е.Е. Мухин, А.М. Дмитриев, *ЖТФ*, **92** (10), 1595 (2022).
DOI: 10.21883/JTF.2022.10.53252.108-22 [A.E. Gorodetsky, L.A. Snigirev, A.V. Markin, V.L. Bukhovets, T.V. Rybkina, R.Kh. Zalavutdinov, A.G. Razdobarin, E.E. Mukhin, A.M. Dmitriev, *Tech. Phys.*, **67** (10), 1373 (2022).
DOI: 10.21883/TF.2022.10.54365.108-22].
- [9] *SRIM. The stopping and range of ions in materials* [Электронный ресурс]. <https://srim.org>
- [10] D. Depla, J. Van Bever, *Vacuum*, **222** (4), 112994 (2024).
DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.112994
- [11] П.Ю. Бабенко, В.С. Михайлов, А.Н. Зиновьев, *Письма в ЖТФ*, **50** (12), 3 (2024).
DOI: 10.61011/PJTF.2024.12.58055.19851 [P.Yu. Babenko, V.S. Mikhailov, A.N. Zinoviev, *Tech. Phys. Lett.*, **50** (6), 43 (2024). DOI: 10.61011/TPL.2024.06.58478.19851].