

УДК 539.231+621.13

ИЗМЕНЕНИЕ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ЗЕРКАЛ Mo(111) ПОСЛЕ ЭКСПОЗИЦИИ В D₂–N₂ ПЛАЗМЕ

© 2019 г. А. Е. Городецкий¹, *, В. Л. Буховец¹, А. В. Маркин¹, В. Л. Войтицкий¹, Т. В. Рыбкина¹, Р. Х. Залавутдинов¹, А. П. Захаров¹, В. И. Золотаревский¹, И. А. Архипушкин¹, Л. П. Казанский¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Россия

*E-mail: aegorodetsky@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2019 г.

После доработки 19.04.2019 г.

Принята к публикации 27.04.2019 г.

Исследовано влияние D₂–N₂-плазмы тлеющего разряда на отражательную способность монокристаллических зеркал Mo(111). Поверхность каждого зеркала обрабатывали механической полировкой алмазными пастами до шероховатости $h_q = 5$ нм. Во время полировки частицы абразива внедрялись в поверхностный слой зеркала. Экспозиция до флуенса ионов 1.4×10^{24} м⁻² приводила к увеличению $h_q = 7$ нм. После облучения и удаления слоя Mo толщиной 30 нм коэффициент полного отражения R_f в области 400–1000 нм увеличивался на 5–10% до стационарного значения (56–58)%. Рост R_f может быть вызван преимущественным удалением углерода в процессе ионного распыления.

Ключевые слова: полированный монокристаллический молибден, зеркало, дейтерий, азот, плазма, распыление, отражательная способность.

DOI: 10.1134/S1028096019110074

ВВЕДЕНИЕ

Металлические зеркала являются важными элементами всех оптических систем, используемых для диагностики плазмы в строящемся во Франции (г. Кадараш) международном термоядерном реакторе (ИТЭР). Более 80 так называемых “первых” зеркал планируется установить в диагностических каналах ИТЭР, примыкающих к главной камере. Примером оптической диагностики плазмы с использованием зеркала является упругое рассеяние мощного лазерного луча длиной волны 1 мкм на свободных электронах плазмы (томсоновское рассеяние света), позволяющее определять температуру и концентрацию электронов [1]. Оптические характеристики зеркал могут изменяться при осаждении на поверхность частиц, поступающих из плазмы (главным образом бериллия). Поэтому в ИТЭР предполагается предусмотреть возможность “*in situ*” плазменной чистки зеркал [2]. Отражательная способность зеркала не должна деградировать при длительном воздействии на него чистящей плазмы.

В ИТЭР предполагают использовать азот [3] для радиационного охлаждения плазмы вблизи дивертора. Поэтому использование смесей D₂–N₂ для плазменной чистки первых зеркал мы считаем естественным направлением исследований.

При моделировании в лабораторных условиях возможного осаждения примесей на поверхность первого зеркала возникают неопределенности как с вероятными потоками частиц на входе диагностического патрубка, так и с коэффициентами конденсации и распыления Ве. Для типичного в ИТЭР отношения длины патрубка к его радиусу, равному 40, оценки, приведенные в работе [4], дают скорость осаждения Ве на зеркале 0.001 нм/с. При условии, что допустимый слой Ве на поверхности зеркала не должен превышать 4 нм [5], а длительность одного рабочего импульса составляет 400 с, чистку окна или зеркала придется производить после 10-ти импульсов (условно один цикл очистки). Ранее нами в работе [6] был определен коэффициент распыления Ве ($Y_{\text{Ве}} = 0.02$ ат./ион) в плазме тлеющего разряда в чистом D₂ и смеси D₂–(2–4)% N₂ при отрицательном смещении на мишени 100 В. В указанных разрядах пленка Ве толщиной в 4 нм будет удалена с поверхности зеркала при флуенсе 2.4×10^{22} м⁻².

Считается [2], что после 2000 рабочих импульсов (примерно 200 циклов очистки) токамак может быть остановлен на техническую профилактику с дополнительной возможностью обработки зеркала плазмой. Это означает, что во время рабочих импульсов зеркало придется чистить 200 раз.

В рассматриваемых условиях очистки суммарный флуенс ионов плазмы, падающих на зеркало, составит $4.8 \times 10^{24} \text{ м}^{-2}$. Из-за возможного неравномерного покрытия зеркала осаждающимся металлом и флуктуациям плотности ионного тока отдельные области исходной поверхности зеркала могут подвергаться облучению в процессе чистки. В этой связи важно понять, могут ли измениться оптические характеристики зеркала при облучении низкоэнергетическими ионами флуенсом указанного масштаба.

Монокристаллы Мо являются перспективным материалом для “первых” зеркал из-за их достаточно высокой отражательной способности в интервале длин волн 300–3000 нм, сравнительно низких (по сравнению с Ве) коэффициентов распыления при плазменных воздействиях, хорошей теплопроводности и достаточно высокого порога разрушения при тепловых и плазменных воздействиях.

Наиболее широко используемыми методами изготовления оптических поверхностей Мо являются методы механической или механохимической полировки [7].

Глубина поверхностного деформированного слоя при механическом полировании монокристаллов Мо зависит от кристаллографической ориентации поверхности, размеров и формы абразивных частиц, их твердости. В полирующие составы кроме абразива входят органические связующие и поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ облегчают элементарные акты разрыва атомных связей в деформируемом абразивом металле, облегчая охрупчивание и пластификацию поверхностных слоев (понижают поверхностную энергию вновь формирующихся поверхностей) [8].

ПАВ изменяют толщину, структуру и состав деформированного слоя. Полирующие частицы и ПАВ могут накапливаться и внедряться в поверхностный слой в виде включений, внедренных атомов и пленок [9].

Полностью устранить дефекты поверхности, формирующиеся при полировании, чрезвычайно сложно. В качестве альтернативной техники можно рассматривать методику напыления толстых слоев Мо на механически полированный Мо [10, 11].

Однако производство зеркал из массивного металла без использования процессов осаждения остается наиболее желательным способом изготовления зеркал.

Целью настоящего исследования является изучение взаимосвязи способа полировки зеркала из монокристалла молибдена с ориентацией Мо (111) с его отражательной способностью и оптической стабильностью при длительном воздействии чистящей низкотемпературной дейтерие-

во-азотной плазмы (флуенс ионов, сталкивающихся с поверхностью, больше 10^{24} м^{-2}).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изготовление зеркал и методы исследования

Макеты зеркал в форме дисков диаметром 15 мм и толщиной 1 мм были изготовлены из молибденового монокристаллического прутка диаметром 19–21 мм и длиной до 200 мм, выращенного методом электронно-лучевой безтигельной зонной плавки.

Заготовки зеркал получали электроэрозионной резкой латунной проволокой в керосине или дистиллированной воде (рис. 1а). Далее заготовки сначала шлифовали вручную, а затем полировали алмазными пастами. При полировке использовали пасты, последовательно уменьшая размер алмазных частиц от 5/3 к 3/2 и 2/1. Из-за высокой прочности и твердости отдельные частички абразива внедрялись в обрабатываемую поверхность. Нельзя было исключить и формирование тонкого слоя оксида молибдена. Удаленный слой составил 15–25 мкм. Следы финишной полировки в виде царапин, расположенных на равных расстояниях одна от другой, были вытянуты в одном направлении (рис. 1б). Полированная поверхность имела текстурированный рельеф.

Полное и диффузное отражение измерялось методом интегрирующей сферы с использованием оптоволоконного комплекса производства Avantes. В данной работе применялась сфера AvaSphere-50-REFL. Внутренняя поверхность сферы выполнена из высокоотражающего материала PTFE (специальный вид политетрафторэтилена) с полным коэффициентом отражения более 98% в видимом диапазоне. Данная сфера имеет четыре отверстия. Одно отверстие (диаметром 10 мм) служит для установки образца. Напротив него расположены отверстие диаметром 5 мм (для входа света) и отверстие диаметром 10 мм, закрываемое специальными заглушками. Коллимированный луч света диаметром 4 мм от галогенового источника входил в сферу и падал на поверхность образца под углом 8° . В месте падения на внутреннюю поверхность сферы зеркально отраженного луча устанавливалась заглушка из PTFE в случае измерения полного отражения R_t или заглушка из поглощающего материала при измерении диффузного коэффициента отражения R_d . К четвертому отверстию присоединялся коллиматор для вывода излучения через оптический кабель в спектрометр AvaSpec-2048. В качестве стандарта вместо образца устанавливался диск из PTFE.

Данная сфера относится к светомерному шару типа замещения. При установке образца вместо

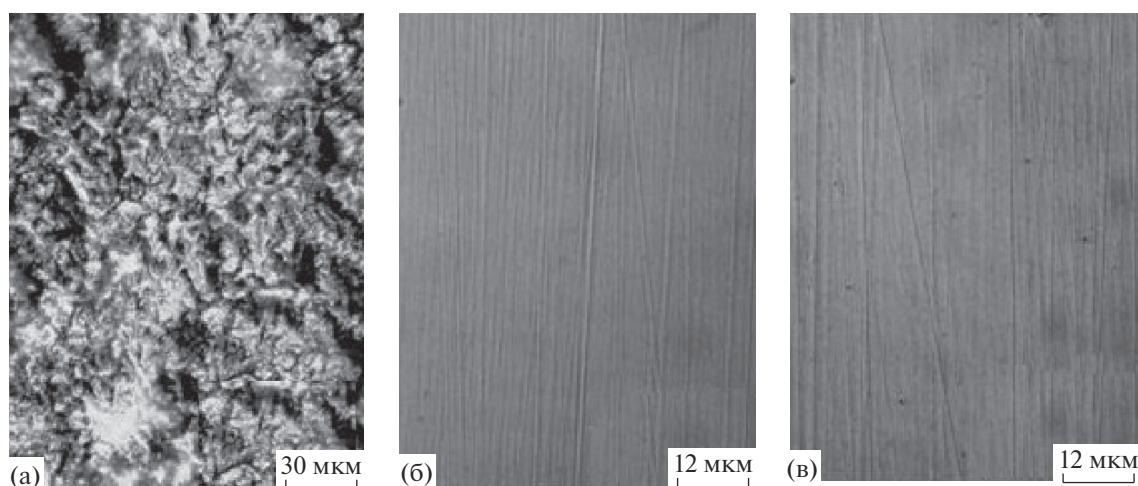


Рис. 1. Поверхность зеркала Mo (111) в ОМ после электроискровой резки (а), финишной полировки алмазной пастой (б) и после экспозиции в плазме в течение 16 ч (в).

диска РТФЕ коэффициент преобразования сферы уменьшается. Например, при установке образца с низким (около 1%) коэффициентом отражения коэффициент преобразования уменьшается в два раза. Это приводит к систематическому занижению измеряемого коэффициента отражения. На длине волны 630 нм для кремния эта поправка составила 4%, т.е. при табличном значении $R_t = 35\%$ сфера дает значение $R_t = 31\%$. Для алюминия поправка составила 2%: вместо $R_t = 90\%$ сфера показывает $R_t = 88\%$. Таким образом, при небольших (несколько процентов) изменениях коэффициента отражения исследуемого образца сфера позволяла получить относительные данные об изменении отражательной способности образца в процессе плазменной обработки.

Для оценки характеристических параметров сферы при измерении диффузного отражения проводилось измерение диффузного отражения от специального стандарта RS-2 (Avantes). Данный стандарт представляет из себя пленку алюминия, нанесенную на диск из оптического стекла марки ВК7. Поверхность алюминия покрыта защитной пленкой фторида магния. Диффузное отражение от такой поверхности производителем не регламентируется, но согласно литературным данным о свойствах зеркал [2] R_d не превышает 1%. Тем не менее, измерения с помощью сферы показывали величины R_d от 4 до 6% (конкретная величина изменялась при повторных установках коллиматора), что связано, вероятно, с наличием рассеянного света при использовании коллиматора. Величина диффузного отражения от образцов молибдена оказалась на 1% меньше чем от RS-2, что можно объяснить уменьшением коэффициента преобразования сферы, так как коэф-

фициент отражения на длине волны 600 нм от RS-2 составляет $R_t = 88\%$, а от молибдена 56–58%. Таким образом, данная сфера не позволяла проследить за изменением отражательных свойств зеркал в отношении диффузного отражения. Поэтому в настоящей работе приведены измерения только полного отражения.

Структуру приповерхностных слоев Mo (111) толщиной до 2.5 мкм анализировали с помощью дифракции рентгеновских лучей на отражение (ДРЛО) на дифрактометре ДРОН-3 по схеме Брэгга-Брентано $\theta-2\theta$ [12] в интервале углов $5^\circ-140^\circ$ (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154$ нм). Сечение рентгеновского пучка составляло 8×1 мм. Образец вращался вокруг оси, нормальной к поверхности, со скоростью 1.5 об./с.

Примесный состав приповерхностных слоев глубиной до 1.5 мкм, так называемые массовые толщины ρ_m (мкг/см²) углерода и кислорода, определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). При этом энергия первичного пучка электронов составляла 25 кэВ, диаметр зонда – 3 мкм, площадь сканирования – 100×100 мкм.

Шероховатость и рельеф поверхности анализировали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Enviroscope (фирма Bruker) в полу-контактном режиме на частоте 380 кГц с кантилевером НА_HR (фирма TipsNano), радиус иглы которого составлял 10 нм, жесткость – 34 Н/м [13]. Цифровую обработку изображений осуществляли по программе Nanoscope Analysis фирмы Bruker.

Морфологию поверхности зеркал контролировали также с помощью оптического микроскопа (ОМ) Neophot (Carl Zeiss).

Для определения химического состава и природы химической связи в поверхностных слоях металла, содержащих углерод, азот и кислород, использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (излучение MgK_{α} , $E = 1253.6$ эВ) [14]. Очистка и распыление анализируемой поверхности производились пучком ионов аргона с энергией 2 кэВ (ток 10 мкА/см²) под углом 45° к поверхности образца. Скорость распыления поверхностного оксида молибдена составляла около 50 нм/ч. Базовый вакуум в аналитической камере во время измерений был лучше, чем 10^{-6} Па.

Измерения микротвердости (микротвердомер МХТ70, Matsuzawa Seiki Co, LTD) производили с целью определения толщины тонких упрочненных слоев поверхности, образовавшихся в результате механической обработки. Форма отпечатка представляла собой ромб с разновеликими диагоналями. Твердость по Кнупу (HK) вычислялась как: $HK(\text{ГПа}) = 14510P(H)/D(\text{мкм})$, где P — величина нагрузки на индентор, а D — длина большей диагонали. Глубина погружения индентора $x \approx D/30$ изменялась в диапазоне 0.5–10 мкм. Измерения проводили по пять раз для каждой нагрузки, которые были равны 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5 и 10 Н. Время нагружения индентора составляло 15 с.

Тлеющий разряд постоянного тока в смеси D_2 – N_2

Источником ионов, бомбардирующих мишень $Mo(111)$, была плазма тлеющего разряда в газовой смеси 0.96 D_2 + 0.04 N_2 [15, 16], используемой в токамаках для уменьшения тепловой нагрузки на вольфрамовый дивертор [17].

Подробно условия проведения экспериментов в тлеющем разряде описаны в работах [15, 16]. Перед опытами кварцевый цилиндрический реактор (внутренний диаметр 1.9 см, длина 110 см) откачивали до давления 0.01 Па. Подачу D_2 и N_2 в зону разряда осуществляли через полый катод регуляторами расхода газа. Во всех экспериментах давление смеси составляло 15 Па при массовой скорости потока 10 см³(н. у.)/мин. Скорость натекания воздуха не превышала 3×10^{-3} см³/мин. В плазме тлеющего разряда на основе газовой смеси D_2 – N_2 образуется дейтерированный аммиак ND_3 и заряженные частицы D_3^+ , N_2D^+ , ND_4^+ [18].

В тлеющем разряде при токе 50 мА облучению подвергались одновременно два симметрично размещенных по отношению плазменному столбу образца $Mo(111)$. На образцы подавали отрицательное смещение (100 В) по отношению к плавающему потенциалу электрода [15], обеспечивающее общий ионный ток около 1.2 мА. Средняя энергия ионов вблизи поверхности Mo составляла 40–60 эВ. Расчеты с помощью кода SRIM по-

казали, что при максимальной энергии 100 эВ длина пробега ионов дейтерия и дейтерированных ионов азота в молибдене не превышала несколько нм.

После каждой четырехчасовой экспозиции в разряде (флуенс 3×10^{23} м⁻²) образцы взвешивали на микровесах Sartorius Supermicro S4 (разрешение 0.1 мкг) с точностью ± 0.5 мкг, вычисляли коэффициенты распыления $Y_{Mo} = 0.002$ ат. Мо/ион [6]. Значительное различие в коэффициентах распыления Be и Mo (на порядок величины) будет способствовать преимущественному распылению Be при минимальном воздействии чистящей плазмы на зеркало.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и состав поверхностного слоя полированного молибдена

В процессе механической полировки алмазными пастами частицы алмазного абразива постепенно устранили неровности поверхности с помощью среза и пластической деформации выступов, в конечном итоге образуя гладкую зеркальную поверхность. По данным РСМА после финишной полировки молибден был обнаружен в использованной пасте. Как показали наблюдения в АСМ, в изготовленном зеркале среднеарифметическая и среднеквадратичная шероховатости на площади 100 мкм² были равны $h_a = 3.86$ нм и $h_q = 5.1$ нм соответственно (рис. 2а, 2б).

Морфологический рисунок поверхности представлял комбинацию вытянутых в одном направлении канавок шириной около 1 мкм и глубиной 5–10 нм, разделенных вытесненным на поверхность материалом в виде бортиков высотой 4–6 нм. Такой рисунок поверхности свидетельствовал о пластической деформации поверхностного слоя металла при полировке (рис. 2в).

Отклонения поверхности от “идеально плоской” может быть представлено функцией спектральной плотности мощности (СПМ) [19]. СПМ строится на основе топографических данных по сечениям на анализируемой площади поверхности. СПМ показывает, какой вклад в общую величину эффективной шероховатости (h_q) вносит определенная пространственная частота или соответствующий ей линейный размер. Интеграл от функции СПМ в заданном интервале пространственных частот позволяет вычислить h_q^2 , связанную с выбранным интервалом частот. В случае анизотропной полированной поверхности различают одномерные СПМ в вертикальном и горизонтальном направлениях. Появление максимумов на СПМ указывает на формирование упорядоченных структур на поверхности [20].

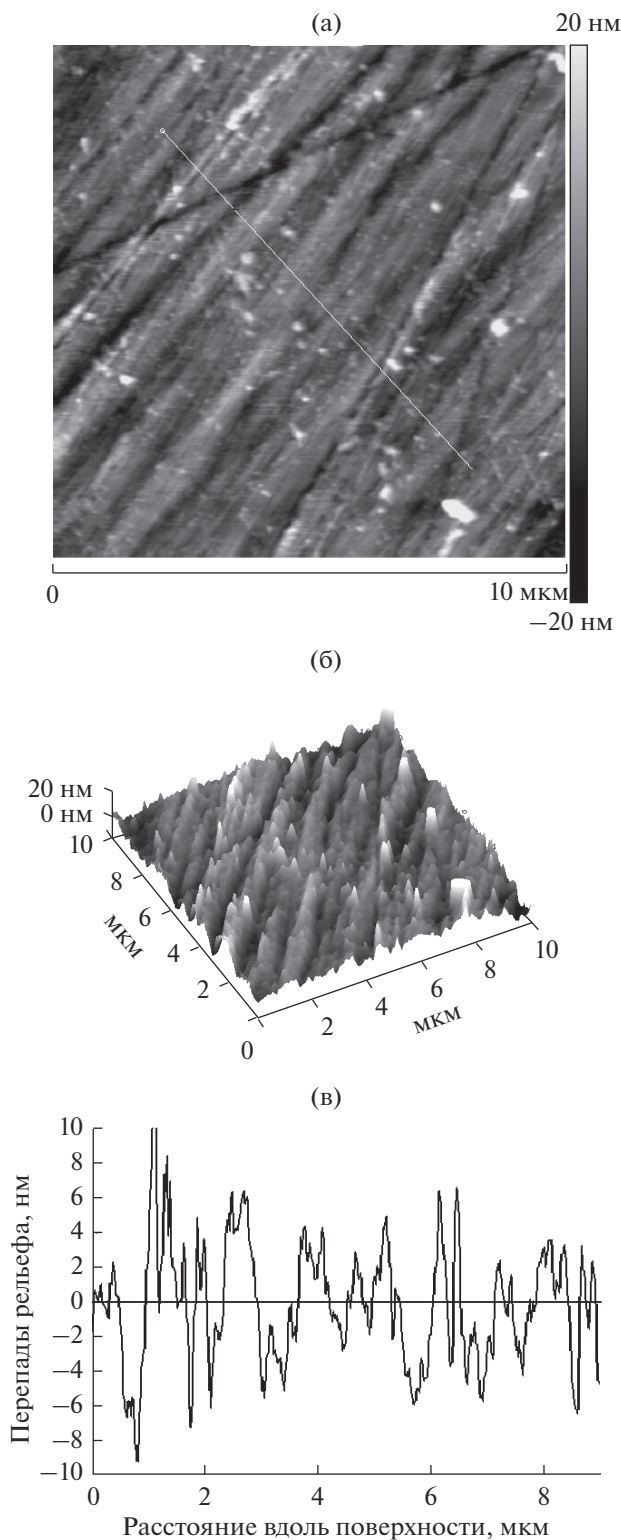


Рис. 2. Топография поверхности Mo (111) площадью 10×10 мкм в АСМ после финишной обработки алмазной пастой 2/1 мкм, максимальная высота шероховатости меняется от -20 до $+20$ нм ($h_q = 5.1$ нм) (а); изометрическая проекция (б); профиль сечения по линии, показанной на рис. 2а (в). Масштаб по вертикальной оси увеличен в 1000 раз по сравнению с масштабом на горизонтальной оси.



Рис. 3. Вертикальные функции СПМ исходной поверхности зеркала Mo (111) (1) и поверхности, экспонированной в плазме D_2-N_2 в течение 16 ч (2).

В теории рассеяния картину диффузного рассеяния видимого света оптически гладкой и чистой отражающей поверхности связывают с функцией СПМ от этой поверхности в интервале пространственных частот $0.01-3$ мкм⁻¹. В представленных АСМ-изображениях (рис. 2) при анализируемой площади 10×10 мкм минимальная частота составляла 0.1 мкм⁻¹.

При анализе функции СПМ зеркальной поверхности Mo (111) на рис. 3 можно выделить три диапазона частот: низкочастотный ($0.1-1$ мкм⁻¹), среднечастотный ($1-3$ мкм⁻¹) и высокочастотный ($3-25$ мкм⁻¹). В области пространственных частот $0.1-1$ мкм⁻¹ виден максимум, отвечающий упорядоченному массиву царапин с расстояниями между ними около 1 мкм (рис. 3, кривая 1). В диапазоне частот $0.1-1$ мкм⁻¹ массив царапин создает эффективную шероховатость $h_q = 4.5$ нм. Шероховатость на нижних частотах приводит к рассеянию света на малые углы [21–23]. Дефекты поверхности на средних частотах ($1-3$ мкм⁻¹) с шероховатостью $h_q = 4.0$ нм рассеивают падающий свет на большие углы (до 90°). В рассматриваемом случае измерения полного коэффициента отражения при использовании интегрирующей сферы замещения регистрировали весь поток отраженного света. Высокие пространственные частоты ($3-25$ мкм⁻¹) не дают вклада в рассеяние в видимой спектральной области света, но важны для рассеяния в области вакуумного ультрафиолета и мягкого рентгеновского зондирования [21–23].

При рентгеновском анализе поверхностного слоя зеркала практическое отсутствие рефлексов в интервале углов от 5° до 110° свидетельствовало, что эффективная шероховатость поверхности h_q значительно меньше глубины проникновения

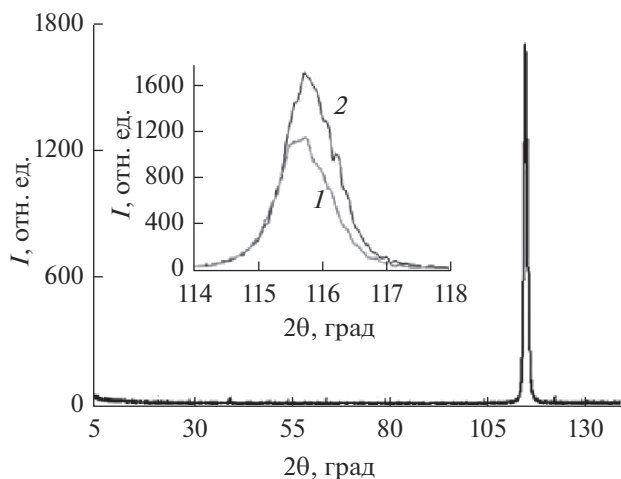


Рис. 4. Дифрактограммы зеркал Мо (111): исходного (спектр 1) и экспонированного в плазме в течение 16 ч (спектр 2). Вставка – форма рефлексов Мо (222) в интервале углов 114° – 118° .

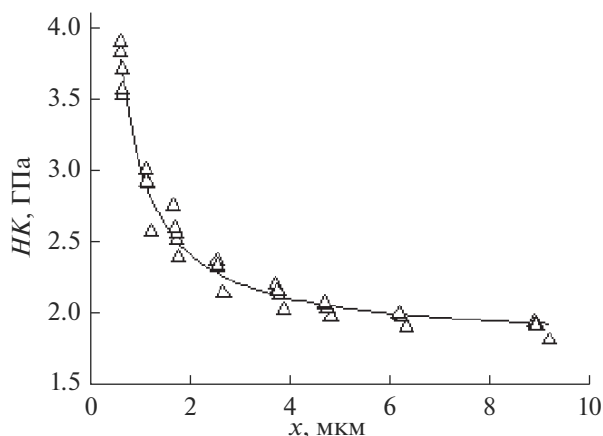


Рис. 5. Зависимость измеряемой микротвердости от глубины внедрения индентора. Группы точек соответствуют нагрузкам (слева направо) 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 5 и 10 Н.

зондирующего излучения, т.е. меньше 500 нм. На дифрактограмме был зарегистрирован только один сильный рефлекс Мо (222) при угле рассеяния 115.8° (рис. 4), отвечающий межплоскостному расстоянию $d = 0.0909$ нм. Причем разделение компонент α -дублета не было обнаружено (рис. 4).

Вид дифрактограммы позволяет считать, что поверхностный слой зеркала Мо (111) толщиной в десятые доли мкм был аморфным, по-видимому, в результате наличия при полировке пластической деформации. За ним располагался слой сильно деформированного металла толщиной 2–3 мкм. Если предположить, что уширение рефлекса $\Delta(2\theta) = 0.98^\circ$ вызвано внутренними на-

пряжениями, то отношение усредненного напряжения к модулю Юнга $\sigma/E = [\Delta(2\theta)\text{ctg}\theta]/4 = 0.0026$. При модуле Юнга в направлении Мо $\langle 111 \rangle$, равном 292 ГПа, величина $\sigma = 0.76$ ГПа.

При определении величины микротвердости был обнаружен размерный эффект индентирования (РЭИ) – возрастание твердости при уменьшении нагрузки (рис. 5). Для объяснения феномена РЭИ к настоящему времени создано множество моделей [24]. Согласно модели, предложенной в работе [25], причиной РЭИ является наличие пленки на поверхности. Для твердой пленки на мягкой подложке $HK = H_s + (H_f - H_s)\exp\{-x/k\}$, где HK – измеряемая твердость, H_f – твердость пленки, H_s – твердость подложки, t – толщина пленки. Безразмерный коэффициент $k = \sigma_f E_f^{0.5} H_s / \sigma_s E_s^{0.5} H_f$, где E_f , E_s – модули Юнга, σ_f , σ_s – пределы текучести пленки и подложки.

Функциональная зависимость HK от x соответствующая рассматриваемой модели представлена кривой на рис. 5. Определенные в программе Origin 6.0 по методу наименьших квадратов параметры этой кривой, H_f , H_s и kt , были равны (5.2 ± 0.2) ГПа, (2.00 ± 0.03) ГПа и (0.98 ± 0.07) мкм соответственно. Предполагая, что E_f , E_s , σ_f , σ_s на поверхности и в объеме молибдена близки, толщина поверхностного слоя будет равна $t \approx 2.6$ мкм. Деформированный упрочненный слой с $\sigma = 0.76$ ГПа не является реальной пленкой с четкой фазовой границей. Нарушения структуры монокристалла могут простираются глубже, образуя плавный переход от поликристаллической “пленки” к монокристаллической “подложке”. Отсутствием фазовой границы можно объяснить некоторое отклонение кривой от измеренной твердости при нагрузке 10 Н. Тем не менее оцененная по измерениям микротвердости толщина слоя близка к величине, определенной из дифрактограммы.

Анализ характеристических рентгеновских (рис. 6, спектр 1) и фотоэлектронных спектров показал, что в верхнем разупорядоченном слое толщиной в десятые доли мкм с повышенной микротвердостью содержался углерод.

Спектр РСМА был представлен линиями MoM_z , MoL_1 , $MoL_{\alpha 1}$ и т.д. Правое плечо линии MoM_z (рис. 6, спектр 1) с максимумом при энергии 180 эВ и с полушириной 80 эВ частично перекрывалось с линией углерода CK_{α} ($E = 277$ эВ). Линия кислорода OK_{α} ($E = 525$ эВ) перекрывалась с так называемой линией MoL_{escape} . Энергии этой линии (554 эВ) есть разность между энергией фотона MoL_{α} 2293 эВ, входящего в кремниевый детектор, и энергией фотона SiK_{α} 1739 эВ, образующего в результате флуоресценции и покидающего детектор. Из-за сильного коэффициента

поглощения излучения углерода, внедренного в приповерхностный слой Мо, равного $1.8 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$, пик углерода выражен нечетко. Содержание углерода в слое толщиной 0.1 мкм составило около 3 мкг/см² (24 ат. %). Содержание кислорода не превышало 1 мкг/см².

Коэффициент полного отражения света исходной полированной поверхности был равен $R_r = 50\%$.

Экспозиция зеркал Мо (111) в плазме

Изготовленные зеркала помещали в плазму положительного столба тлеющего разряда с приложением отрицательного смещения 100 В. Экспозиции в плазме периодически прерывались для измерения коэффициентов отражения, массы образцов и анализа поверхностной топографии. На изображении поверхности в оптическом микроскопе существенных изменений в топографии рельефа не наблюдали, за исключением появления черных точек диаметром 0.5–1 мкм (рис. 1в).

В результате плазменной экспозиции шероховатость поверхности возрастала, увеличивалась и физическая площадь поверхности (табл. 1). Отношение превышения физической поверхности (разность площадей) над геометрической поверхностью составляло доли процента. При анализе шероховатости (рис. 2в и 7в, 7г) следует учитывать сильно увеличенный масштаб по вертикальной оси. На облученной поверхности кроме воспроизведения первичного рельефа появились ямки диаметром от 0.1 до 1 мкм (рис. 7а). Число ямок, их диаметр и глубина возрастали со временем экспозиции зеркала в плазме. Площадь, занятая ямками, составила около 3% от анализируемой площади (рис. 7а).

После шестнадцати часов экспозиции в разряде глубина некоторых ямок диаметром в 0.3 мкм достигала 100 нм (рис. 7в, 7г) при усредненной толщине удаленного слоя металла в 30 нм. В процессе полировки частички абразива внедрялись в обрабатываемую поверхность и оставляли глубо-

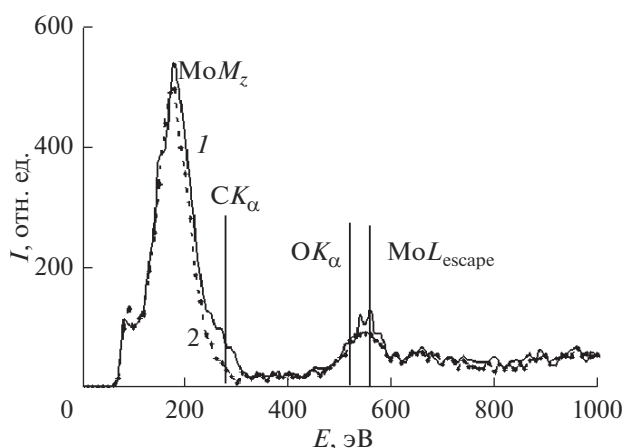


Рис. 6. Выделенный участок спектра РСМА поверхности Мо (111): 1 – непосредственно после полировки, 2 – после 16 ч экспозиции в плазме (табл. 1).

кие ямки, заполненные углеродом. Согласно измерениям РСМА содержание углерода в поверхностном слое уменьшилось (рис. 6, спектр 2) примерно до 1 мкг/см². Вероятно, во время экспозиции в плазме углерод удалялся из углубления с большей скоростью, чем распылялась поверхность металла. Появление глубоких ямок свидетельствует, что толщина верхнего нарушенного слоя составляет не менее 100 нм. Появившаяся в результате плазменной экспозиции поверхностная пористость не вносила существенных изменений в общую площадь поверхности (табл. 1).

Рисунок складок рельефа на АСМ-изображении в режиме топографии, связанных с полировочными царапинами, не изменился по сравнению с первоначальным рельефом. Однако эффективная шероховатость возросла до $h_q = 7 \text{ нм}$. Увеличение шероховатости привело к росту функции СПМ в интервале частот $0.1\text{--}12.5 \text{ мкм}^{-1}$ (рис 3, кривая 2). Вклад высокочастотной шероховатости в эффективную h_q уменьшился, что

Таблица 1. Параметры поверхности зеркала Мо (111) после финишной полировки алмазной пастой и экспозиции в разряде плазмообразующей смеси (0.94 D₂ + 0.04 N₂) на площади 10 × 10 мкм по данным АСМ

Время облучения, часы/флуенс ионов, 10^{23} м^{-2}	Толщина удаленного слоя, нм	Средне-квадратичная шероховатость, h_q , нм	Средне-арифметическая шероховатость, h_a , нм	Превышение физической поверхности над геометрической, %	Число ямок на площади 100 мкм ²
Исход. зеркало	—	5.1	3.8	0.28	Нет
4/3	7	5.7	4.0	0.68	10
8/6	15	4.3	3.3	0.28	40
12/9	22	9.2	7.0	0.74	70
16/12	29	7.0	4.6	0.60	120

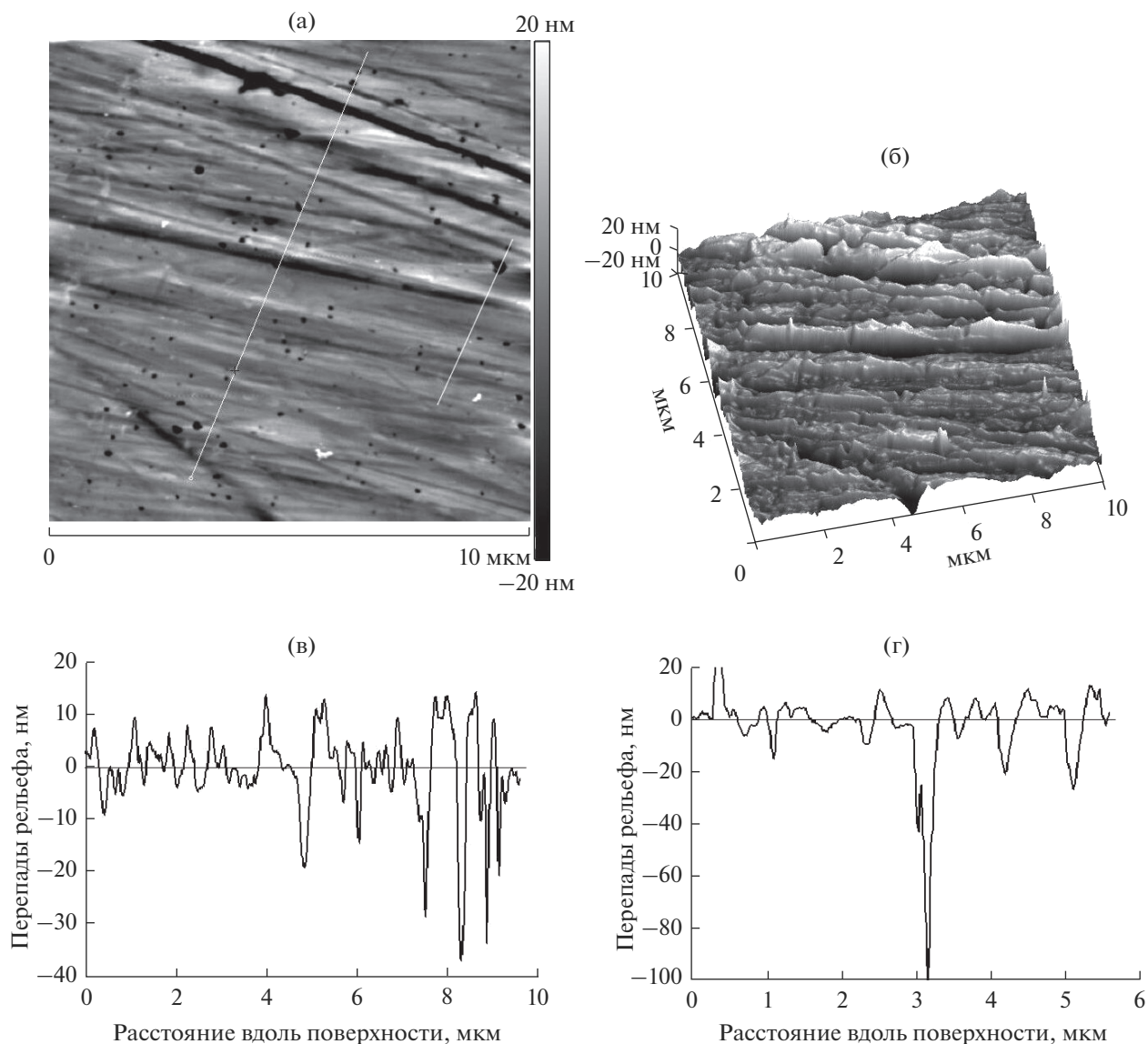


Рис. 7. Топография поверхности Mo (111) площадью 10×10 мкм в АСМ после флуенса 14×10^{23} ионов/м² (16 ч экспозиции в плазме). Максимальная высота шероховатости меняется от -20 до $+20$ нм ($h_q = 7$ нм) (а); изометрическая проекция (б); перепады рельефа по линиям, показанным на рис. 5а (в, г). Перепады рельефа на вертикальной шкале приведены в масштабе нм.

указывает на возможный латеральный перенос атомов металла по распыляемой поверхности.

В структурном плане выдержка зеркала в плазме привела к 50%-увеличению интенсивности рефлекса Mo (222) и уменьшению полуширины от 0.98 до 0.92° (рис. 4, спектр 2) при сохранении интенсивности фона во всем интервале анализируемых углов. Возможно, что такое изменение формы брэгговского отражения связано с некоторым уменьшением внутренних напряжений во время облучения.

При флуенсах $(9-14) \times 10^{23}$ м⁻² и возрастании шероховатости до значений $h_q = 7-9$ нм (рис. 1в)

поверхность оставалась гладкой без следов формирования блистеров.

Коэффициент полного отражения R_t в интервале длин волн $400-1000$ нм механически полированных образцов был существенно ниже значений из базы данных [26] (рис. 8, спектр 1) (58% при 660 нм и 66% при 1000 нм), что превышает систематическую погрешность измерения с помощью использованной в данной работе интегрирующей сферы замещения. При первой же экспозиции в плазме (флуенс 3×10^{23} м⁻², распыление слоя толщиной 15 нм) коэффициент отражения R_t возрастал до значения близкого к данным работы [26] и при дальнейшей экспозиции до флуенсов

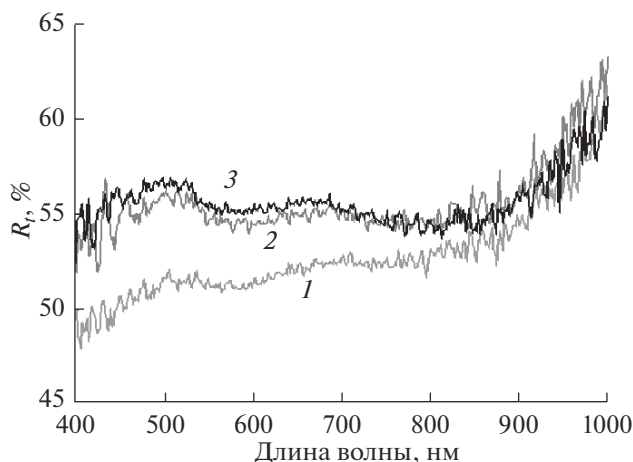


Рис. 8. Полный коэффициент отражения света: 1 – после механической полировки, 2 и 3 – после экспозиции в плазме до флуенсов 9×10^{23} и $14 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ соответственно.

9×10^{23} и далее до $14 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ не изменялся (рис. 8, спектры 2, 3).

Глубина проникновения света с длиной волны 600 нм в молибден составляет около 15 нм [26]. Рост полного коэффициента отражения R_r на начальной стадии распыления связан, по-видимому, с преимущественным удалением углерода из поверхностного слоя молибдена толщиной до 100 нм. По данным РСМА содержание углерода в Мо после заключительной экспозиции в плазме и удалении 30 нм слоя металла снижалось с 3 до 1 мкг/см². Однако согласно результатам РФЭС, в процессе чистки в слое толщиной до 10–15 нм ($\approx 10^{17}$ ат. Мо/см²) накапливался азот в концентрации до 20 ат. % (2×10^{16} ат. N/см²), образуя нитрид молибдена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что в таких же условиях облучения блистеры появлялись на поликристаллическом зеркале из Мо (п-Мо) и Мо-фольгах (ф-Мо). Однако, повторная полировка п-Мо [16] и ф-Мо алмазными порошками подавляла процесс блистерообразования при последующей экспозиции молибдена в D_2-N_2 плазме тлеющего разряда при энергии внедряемых ионов 100–120 эВ.

Требование радиационной стойкости зеркал в чистящей плазме влечет за собой определенные изменения в технологии полировки. При возможном плазменном распылении слоя зеркала масштаба одного мкм и флуенсах 10^{25} м^{-2} его отражательная способность не должна изменяться.

В представленной работе оптическая стойкость зеркала по отношению к чистящей плазме тлеющего разряда обеспечивалась созданием дефектного слоя толщиной в 2–3 мкм при полировке алмазной пастой.

Таким образом, продемонстрирована возможность формирования с помощью полирования алмазной пастой стойкого к длительному плазменному воздействию зеркала из монокристалла Мо (111) (флуенс ионов D_3^+ и ND_4^+ с энергией до 100 эВ составляет до 10^{24} м^{-2}).

Дальнейшие исследования предполагают увеличение так называемого “чистящего флуенса” до 10^{25} м^{-2} и повышение селективности чистящей плазмы, вносящей минимальные изменения в отражательную способность, в процессе распыления пленок бериллия, осаждаемых на молибденовые зеркала.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСМА, РФЭС и АСМ-измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования физическими методами исследования (ЦКП ФМИ), Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Работа выполнена при частичной поддержке программой фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 34П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин Е.Е., Толстяков С.Ю., Кочергин М.М. и др. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2010. Вып. 2. С. 59.
2. Peng J., Litnovsky A., Kreter A. et al. // Fusion Engineering and Design. 2018. V. 128. P. 107.
3. Technical Summary “Mirror Cleaning and Shutters Engineering” // ITER IDM UID UENQRY // 04Apr 2017/1.1/Approved
4. Litnovsky A., Voitsenya V., Thomas D. et al. Mirrors for ITER Diagnostics: New R&D Developments, Assessment of the Mirror Lifetime and Impact of the Mirror Failure on ITER Performance // ITR/P1-05. 9 October 2012.
5. Litnovsky A., Voitsenya V., Sigie T. et al. Progress in Research and Development of Mirrors for ITER Diagnostics // IT/P6-22 (2008).
6. Bukhovets V.L., Gorodetsky A.E., Zalavutdinov R.Kh. et al. // Nucl. Materials and Energy. 2017. V. 12. P. 458.
7. Bennett J.M., Wong S.M., Krauss G. // Applied Optics. 1980. V. 19. № 20. P. 3562.
8. Лихтман Б.И., Шукин Е.Д. // УФН. 1956. Т. 66. Вып. 2. С. 213.
9. Королева А.Ф. // Diagnostic, Resource and Mechanics of Material and Structures. 2016. Вып. 2. С. 48.
10. Рогов А.В., Вуколов К.Ю., Горшков А.В., Гуреев В.М. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2005. Вып. 2. С. 39.

11. *Рогов А.В., Мартыненко Ю.В., Капустин Ю.В., Фанченко С.С., Белова Н.Е.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 722.
12. *Fultz B., Howe J.* Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer // Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Part of the series Graduate Texts in Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. P. 59.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-29761-8_1
13. *Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. № 9. P. 930.
14. *Оура К., Лифишиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Кастаяма М.* // Введение в физику поверхности М.: Наука, 2006. 490 с.
15. *Bukhovets V.L., Gorodetsky A.E., Zalavutdinov R.Kh., Markin A.V. et al.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 255.
16. *Городецкий А.Е., Залавутдинов Р.Х., Буховец В.Л., Маркин А.В., Захаров А.П., Рыбкина Т.В., Золотаревский В.И., Мухин Е.Е., Раздобарин А.Г., Дмитриев А.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 1.
17. *Li J., Shimada M., Zhao Y., Hu J., Gong X., Yu Y.W., Zhuo G.Z.* // J. Nucl. Mater. 2011. V. 415. P. S35.
18. *Carrasco E., Tanarro I., Herrero V.J., Cernicharo J.* // Phys Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 1699.
19. *Вайнер Ю.А., Зорина М.В., Пестов А.Е. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 5.
20. *Занавескин М.Л.* // Атомно-силовая микроскопия в исследовании шероховатости наноструктурированных поверхностей. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук М. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. 2008. 129 с.
21. *Зорина М.В., Нефедов И.М. Пестов А.Е. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 9.
22. *Bennett J.M.* // Light Scattering and Nanoscale Surface Roughness / Ed. Maradudin A.A. Springer Science+Business Media. LLC, 2007.
23. *Duparre A., Ferre-Borrul J., Gliech S. et al.* // Applied Optics. 2002. V. 41. № 1. P. 154.
24. *Puchi-Carbera E.S., Berrios J.A., Teer D.G.* // Surface Coat. Technol. 2002. V. 157. P. 185.
25. *Bhattacharya A.K., Nix W.D.* // Int. J. Solids Struct. 1988. V. 24. P. 1287.
26. *Kirillova M.M., Nomerovannaya L.V., Norskov M.M.* // Soviet Physics JETP. 1971. V. 33. № 6. P. 1210.

The Modification of Reflectance Mo(111) Mirrors after in D₂–N₂ Plasma Exposure

A. E. Gorodetsky, V. L. Bukhovets, A. V. Markin, V. L. Voytitsky, T. V. Rybkina, R. Kh. Zalavutdinov, A. P. Zakharov, V. I. Zolotarevsky, I. A. Arkhipushkin, L. P. Kazansky

Effect of D₂–N₂ plasma on reflectivity of Mo(111) mirrors was studied. The mirror surface was prepared by mechanical polishing with diamond paste that provided the roughness parameter h_q about 5 nm. Plasma exposure up to a fluence of $1.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ increased h_q to 7 nm. The total reflectance in the range 400–1000 nm increases by 5–10% that might be explained by preferential removal of carbon impurities under ion sputtering.

Keywords: polishing single molybdenum, mirror, reflectance, deuterium, nitrogen, plasma, sputtering.