

УДК 53.087

ПРОПУСКАНИЕ СВЕТА И ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦА КУ-1 ПОСЛЕ РАСПЫЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОТ ПЛЕНОК Al В ВЧ-РАЗРЯДЕ В СМЕСЯХ $H_2(D_2)$ –Ne

© 2021 г. А. Е. Городецкий^{а, *}, А. В. Маркин^{а, **}, В. Л. Буховец^а, В. И. Золотаревский^а,
Р. Х. Залавутдинов^а, Н. А. Бабинов^б, А. М. Дмитриев^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071 Россия

^бФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: aegorodetsky@mail.ru

**e-mail: avmarkin@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 25.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

В плазменных устройствах, в которых взаимодействие плазмы со стенкой и миграция материала являются значимыми, пропускание диагностических окон может уменьшаться из-за загрязнения материалами обращенных к плазме элементов конструкции. Рассматривается очистка плавленого кварца КУ-1, моделирующего диагностическое окно, от пленок алюминия в высокочастотной плазме, генерируемой в газах $H_2(D_2)$, $H_2(D_2)$ –0.23Ne и чистом Ne. Алюминий использовался в качестве химического аналога Ве – основного материала первой стенки ИТЭР. Морфология обработанной плазмой поверхности, исследованная с помощью атомно-силовой микроскопии, химический состав, проанализированный с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и спектры пропускания в диапазоне 400–1000 нм показали, что плазменная очистка сопровождается слабым восстановлением кварца до субоксидов и одновременным уменьшением шероховатости R_q от 1.3 до 1.0 нм. После плазменной обработки поверхности кварца обнаружено снижение светопропускания на 1.5–2% в диапазоне длин волн 400–750 нм. Дальнейшее распыление очищенного кварца с удалением слоя толщиной более 300 нм сопровождалось постепенным сглаживанием поверхности и снижением R_q до 1 нм, но с сохранением пониженного светопропускания. Все исследуемые газы – изотопы водорода, неон и смесь $D_2(H_2)$ –Ne подходят для удаления пленок Al с поверхности кварца при высокочастотной мощности несколько Вт/см² и температурах 20–100°C.

Ключевые слова: кварц КУ-1, пропускание света, алюминиевые пленки, высокочастотный разряд, дейтерий, водород, неон, очистка, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S102809602110006X

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В термоядерном реакторе ИТЭР в качестве облицовочных материалов, контактирующих с горячей плазмой, будет использоваться Ве в главной камере [1] и W в диверторе [2]. В результате взаимодействия с плазмой Ве и W будут распыляться и уноситься плазмой в направлении откачивающих устройств. Распыление этих металлов при максимальной тепловой нагрузке 10 МВт/м² на диверторные пластины может оказать существенное влияние на рабочие режимы с горячей плазмой. В экспериментах на токамаке JET было продемонстрировано, что инъекция неона в пристеночную плазму стабилизирует рабочие режимы, уменьшает плазменные потоки на стенку и

диверторные пластины за счет радиационного охлаждения пристеночной плазмы [3, 4].

Полностью исключить распыление материалов стенки и дивертора не представляется возможным. Часть распыленного материала попадет в диагностические каналы, в которых расположены конструкционные элементы оптических диагностик плазмы, в том числе т. н. “первые” зеркала [5]. Бериллиевые осадки на поверхности зеркал будут изменять оптические характеристики и для их восстановления предлагаются различные методы очистки, в частности распыление в ВЧ-разряде [6]. В работе [5] предлагается установка перед “первым” зеркалом оптически прозрачной пластины, так называемого “защитного окна”.

Таким образом, как полагают авторы, проблема очистки зеркала переносится на такое окно.

При рассмотрении различных марок кварца [7], было показано, что российский плавленый кварц КУ-1 (SiO_2) сохраняет свою прозрачность в условиях нейтронного облучения. Поэтому он является одним из перспективных материалов для защитных окон.

Вследствие высокой токсичности во многих лабораторных экспериментах, касающихся пересадки, Ве заменяют на Al [9]. В настоящей работе рассмотрена возможность удаления Al с поверхности КУ-1 с помощью специально организованного чистящего разряда. Основным отличием алюминия от бериллия как модельного материала является более низкая температура плавления. Он характеризуется меньшим сродством к кислороду, чем Ве.

Целью работы было исследование восстановления светопропускания пластин кварца КУ-1, как модели защитного окна, после очистки от предварительно осажденных пленок Al и при их распылении в высокочастотном разряде. С учетом опытов на токамаках [3, 4] в качестве рабочих газов были выбраны смеси изотопов водорода с неонами. В качестве основного критерия оптической стойкости выбран коэффициент пропускания света в интервале длин волн 400–1000 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В предложенной схеме очистки разряд постоянного тока между полым катодом и заземленным анодом (30 мА) являлся источником плазмы в кварцевой трубе диаметром 19 мм и длиной 50 см. Высокочастотный (ВЧ) емкостной разряд формировался между двумя электродами: высоковольтным площадью 2.27 см^2 , подключенным к ВЧ-генератору (13.56 МГц, 50 Вт) через емкость 0.01 мкФ , и электродом площадью 10 см^2 , заземленным через емкость 0.02 мкФ . Электроды располагались напротив друг друга в центре положительного столба на стенке трубки в направлении, перпендикулярном оси положительного столба разряда постоянного тока. Во время опытов температура образца не превышала 100°C [10].

Массовые расходы D_2 , H_2 и Ne задавали блоком регуляторов расхода газа с точностью 0.1 мл/мин . Во всех опытах давление 15 Па поддерживали дросселирующим вентилем, установленным перед форвакуумным насосом. Скорость распыления (нм/с) кварца КУ-1 (далее КУ) определяли методом взвешивания образцов (с точностью 0.5 мкг) до и после экспозиции в плазме с учетом плотности кварца 2.2 г/см^3 .

Тонкие пленки Al на поверхность кварца наносили методом термического испарения алюминия (чистотой 99.99 мас. %) с вольфрамовой спирали в вакууме при давлении $(4-8) \times 10^{-4} \text{ Па}$. Скорость напыления изменялась в интервале $3-10 \text{ нм/с}$.

Спектры пропускания света измеряли с помощью стенда, собранного с использованием оптоволоконных компонентов производства AVANTES (www.avantes.com). Образец кварца устанавливали на плоский участок корпуса интегрирующей сферы (AvaSphere-50). Источником света служила галогеновая лампа со стабилизацией мощности (AvaLight-HAL). Путем многократного повторения процедуры установки и удаления образца было получено, что погрешность измерения коэффициентов пропускания в диапазоне длин волн 400–1000 нм на данном стенде составляет $\pm 0.5\%$.

Элементный состав образцов определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), используя твердотельный Si(Li)-детектор. Энергия электронного зонда составляла 15 кэВ . Валентное состояние атомов кремния в оксиде определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с зондирующим излучением $\text{MgK}\alpha$ с энергией фотонов 1253.6 эВ .

На всех этапах исследований морфологию исходной и облученной поверхности контролировали с помощью оптической микроскопии. Рельеф и шероховатость поверхности кварцевых пластин анализировали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) EnviroScope (Bruker) в полуконтактном режиме с кремниевым кантилевером радиусом 10 нм . Исследовали топографию различных областей образцов площадью 100 мкм^2 . Цифровую обработку изображений осуществляли в интервале пространственных частот $0.1-25 \text{ мкм}^{-1}$ по программе Nanoscope Analysis фирмы Bruker.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспозиция пластин кварца КУ-1 в ВЧ-разряде изотопов водорода и смеси $\text{D}_2(\text{H}_2)-\text{Ne}$

Используемые для плазменной чистки рабочие газы не должны уменьшать светопропускание кварца. Поэтому влияние распыления кварца в предполагаемых для чистки смесях требует отдельного рассмотрения.

Пластины кварца КУ толщиной 2 мм распыляли в смесях $\text{H}_2(\text{D}_2)$ с Ne в ВЧ-разряде при установленной мощности генератора 50 Вт и отраженной мощности $3-5 \text{ Вт}$. В условиях ВЧ-разря-

Таблица 1. Скорости распыления кварца КУ в ВЧ плазме H_2 , D_2 , Ne и в смесях изотопов водорода с Ne (массовая плотность кварца 2.2 г/см^3)

№ опыта	Состав смеси (время экспозиции, ч)	Убыль массы, $\text{мкг/см}^2 \text{ ч}$	Скорость утонения, нм/ч
1	H_2 (4)	5.6 ± 0.5	26 ± 4.3
2	D_2 (4)	5.5 ± 0.5	25 ± 4.3
3	Ne (1–10)	18.7 ± 2	85 ± 9
4	$H_2-0.23\text{Ne}$ (12)	6.4 ± 2	29 ± 9
5	$D_2-0.3\text{Ne}$ (3)	12.8 ± 2	58.2 ± 9

да на поверхности образца относительно плазмы создавалось автосмещение -300 В . В табл. 1 представлены скорости распыления кварца в зависимости от состава смеси, поступающей в плазму. В различных опытах плотность ионного тока на образцы кварца составляла $0.7-0.95 \text{ мА/см}^2$. Как видно из табл. 1, добавление Ne к H_2 или D_2 увеличивает скорость распыления. Разница в скоростях распыления в опытах 4 и 5 может быть связана как с повышенной скоростью распыления самых верхних слоев оптически полированного кварца, так и с увеличенным содержанием неона в плазме.

После облучения кварцевой пластины КУ в ВЧ-плазме водорода или дейтерия в течение 4 ч коэффициент пропускания в диапазоне коротких длин волн понижался на $1-2\%$ по сравнению с пропусканием исходной пластины (рис. 1а). При добавлении в водородную или дейтериевую плазму неона тенденция к уменьшению коэффициента пропускания в коротковолновом и средневолновом диапазонах сохранялась (рис. 1б).

Для определения химического состава поверхностных слоев кварца авторы использовали метод

РФЭС [11] *ex situ*. Длина пробега фотоэлектронов с уровня $Si2p$ с энергией 1150 эВ до неупругого рассеяния и, соответственно, толщина зондируемого слоя кварца не превышали 3 нм . Остовный пик $Si2p$ с энергией связи в максимуме 103.4 эВ и шириной на полувысоте 2.4 эВ (рис. 2а), характерный для кремния в максимальной степени окисления (+4) в спектре исходного кварца, практически не сместился по энергии после экспозиции в плазме дейтерия (табл. 1, опыт 4). После экспозиции в плазме полуширина пика $Si2p$ увеличилась до 2.75 эВ . Такое уширение пика связано с появлением в поверхностном слое кварца толщиной до $3-5 \text{ нм}$ субоксидов кремния со степенью окисления +3 и +2 в количестве до 3 ат. \% .

Пик кислорода $O1s$ с энергией в максимуме 532.6 эВ и шириной на полувысоте 2.4 эВ (рис. 2б) в исходном кварце после экспозиции в плазме не сместился по энергии, но его полуширина увеличилась до 2.5 эВ . При небольшом содержании субоксидов в слое высшего оксида кварца изменения в положении и форме кислородного пика незначительны.

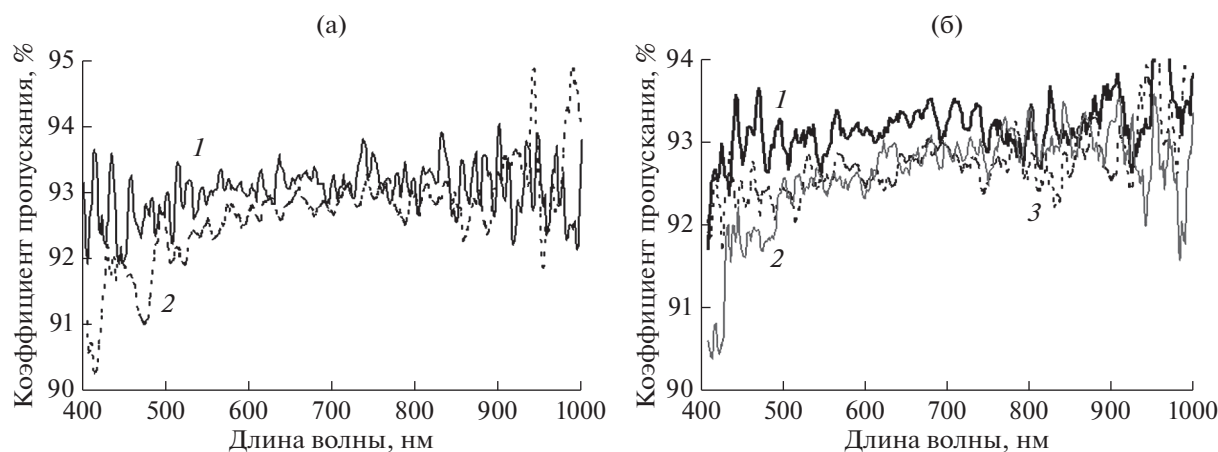


Рис. 1. Спектр пропускания: а – исходной пластины КУ (1), после распыления кварца в водороде в течение 4 ч (2); б – исходного КУ (1), после экспозиции в плазме смеси: $H_2-0.23\text{Ne}$ в течение 12 ч (2), $D_2-0.3\text{Ne}$ в течение 4 ч (3).

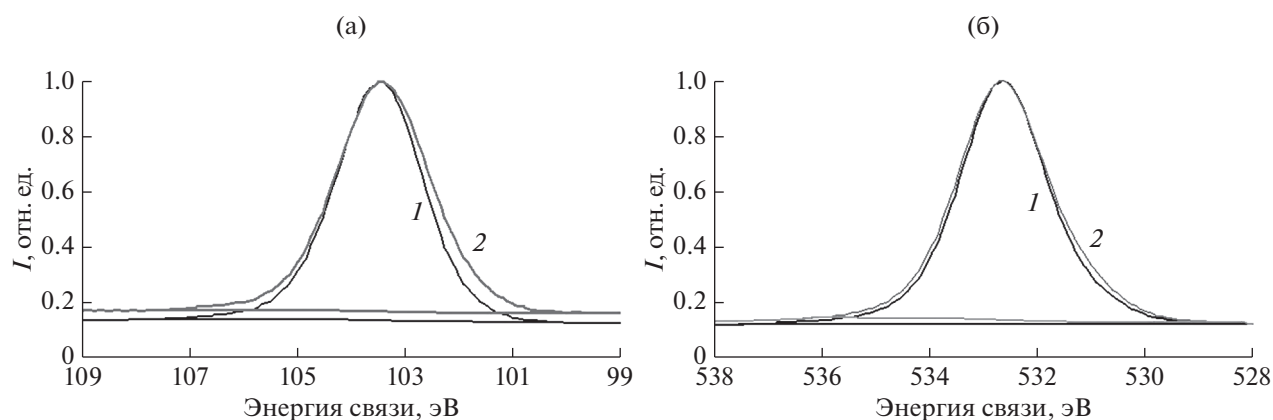


Рис. 2. Спектры фотоэлектронов Si2p (а) и O1s (б) исходного оптически полированного кварца (1), и кварца, экспонированного в плазме дейтерия (2) в течение 4 ч.

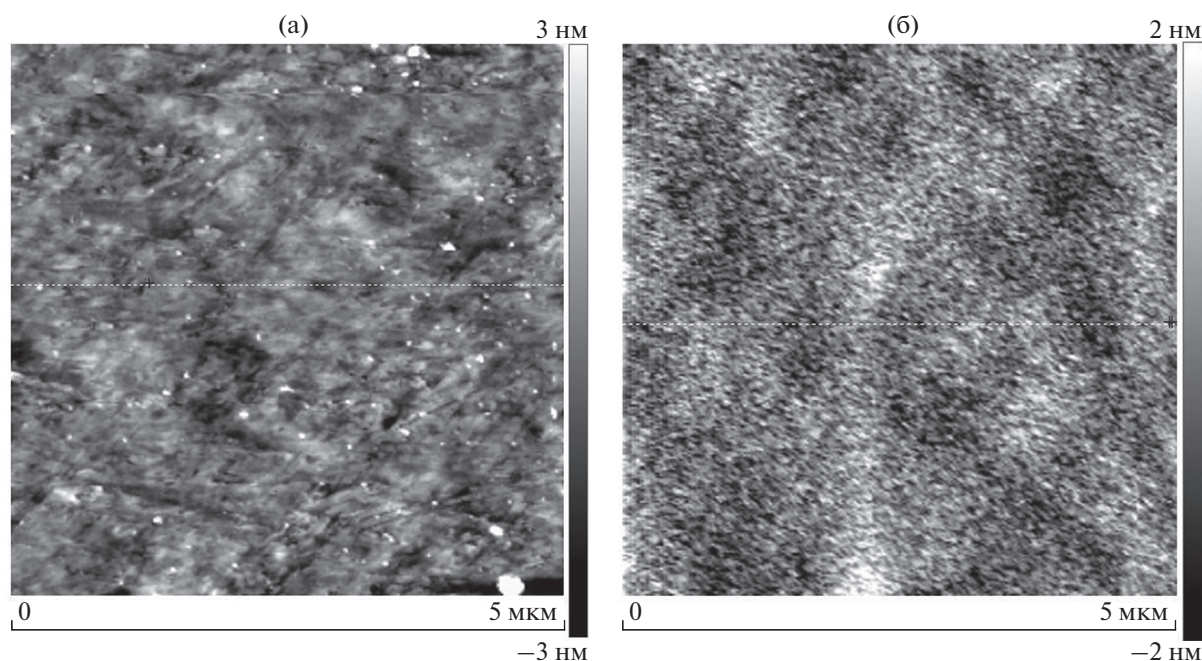


Рис. 3. АСМ-изображение исходной поверхности кварца (а) и поверхности после экспозиции в плазме $H_2-0.23Ne$ в течение 12 ч (б).

На снижение пропускания может повлиять увеличение шероховатости поверхности в результате распыления. Однако топографический анализ поверхности этих же пластин в АСМ показал уменьшение среднеквадратичной шероховатости R_q от 0.75 до 0.65–0.7 нм на площади 5×5 мкм² (рис. 3). Таким образом, при экспозиции в плазме изотопов водорода или их смесей с неоном пропускание уменьшается вследствие процессов частичного восстановления плавленного кварца в слоях толщиной до 4–8 нм.

В отличие от водорода после облучения кварцевой пластины КУ в ВЧ-плазме неона в течение первых 4 ч коэффициент пропускания света в интервале длин волн 400–1000 нм практически не изменился (рис. 4а). После 10 ч распыления коэффициент пропускания даже несколько превысил исходное значение для полированной пластины при практически неизменной шероховатости поверхности $R_q = 1.3$ нм (рис. 4б). При экспозиции в плазме неона кварц показал меньшую склонность к восстановлению. При этом его

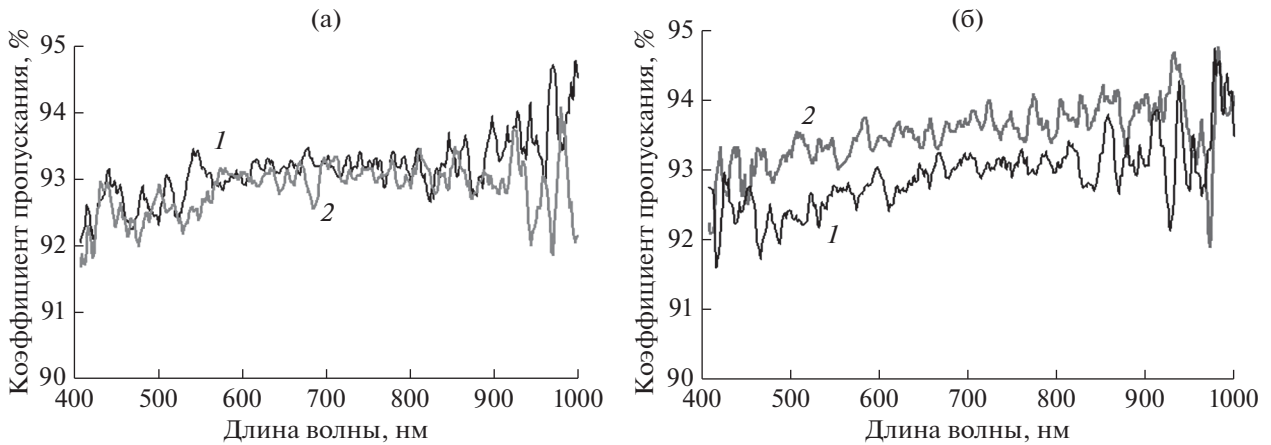


Рис. 4. Спектр пропускания: а – исходного кварца КУ (1), после распыления кварца в неоне в течение 4 ч (2); б – исходного КУ (1), после распыления в неоне в течение 10 ч (2).

поверхность осталась достаточно гладкой: $R_q = 0.8\text{--}1.2$ нм, что сравнимо с $R_q = 1.3$ нм для исходной механически полированной поверхности.

Плазменная очистка кварца от Al пленок в Ne и в смеси $H_2\text{--}0.23Ne$

Сплошные пленки Al толщиной 10–30 нм, полученные термическим осаждением при температуре 20°C на поверхности оптического плавленого кварца, представляют неустойчивую структуру. Ранее [12] было показано, что в процессе распыления ионами водорода и азота в пленках может происходить собирательная рекристаллизация (в английской литературе – агломерация) с увеличением толщины формирующихся островков металла. При распылении пленок Al в Ne имела место собирательная рекристаллизация.

Кварц с осажденной пленкой Al был слабо прозрачным для света во всем интервале длин волн (рис. 5, кривая 2). Толщина пленки, определенная по линии $AlK_{\alpha} = 1486$ эВ в ЭДС, составила 30 ± 3 нм. После десятиминутного выдерживания в плазме неона коэффициент пропускания увеличился до 15–20% (рис. 5, кривая 3), а толщина пленки, по данным ЭДС, уменьшилась до 17 ± 3 нм. После 20 мин экспозиции (флуенс $\approx 10^{23}$ м⁻²) методика ЭДС не регистрировала сигнал Al. Коэффициент пропускания света пластины кварца был близок к коэффициенту пропускания этой же пластины до экспозиции в плазме (рис. 5, кривые 1 и 4). С учетом колебаний фона в спектрах пропускания можно полагать, что в результате очистки кварца от пленки алюминия в плазме неона поверхностный слой не претерпел фазовых превращений, влияющих на коэффициент пропускания.

После удаления алюминиевой пленки за 20 мин экспозиции в разряде облучение чистой пластины было продолжено в плазме неона в течение 10 ч. Толщина распыленного слоя составила около 2 мкм. Вновь сформированная поверхность кварца с шероховатостью $R_q = 1.3$ нм была покрыта округлыми ямками (“сотами”) диаметром 0.5–1.0 мкм (рис. 6а) и глубиной 2–3 нм (рис. 6б). Расположенные рядом ямки объединялись, образуя канавки шириной, равной диаметру ямок. Вероятно, перемычки между ямками распылялись с большей скоростью, чем бортики по краям ямок. Коэффициент пропускания кварца с “сотовой” поверхностью превысил исходное значение для механически полированной пластины. Изменение стехиометрии в поверхностных слоях не обнаружено (рис. 4б).

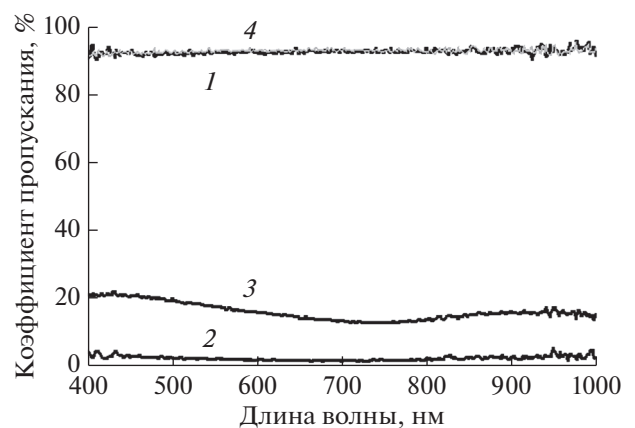


Рис. 5. Спектр пропускания света сквозь исходную пластину (1), пластину с нанесенной пленкой Al толщиной 30 нм (2) и после очистки в ВЧ-плазме Ne в течение 10 (3) и 20 мин (4) до исходного спектра пластины.

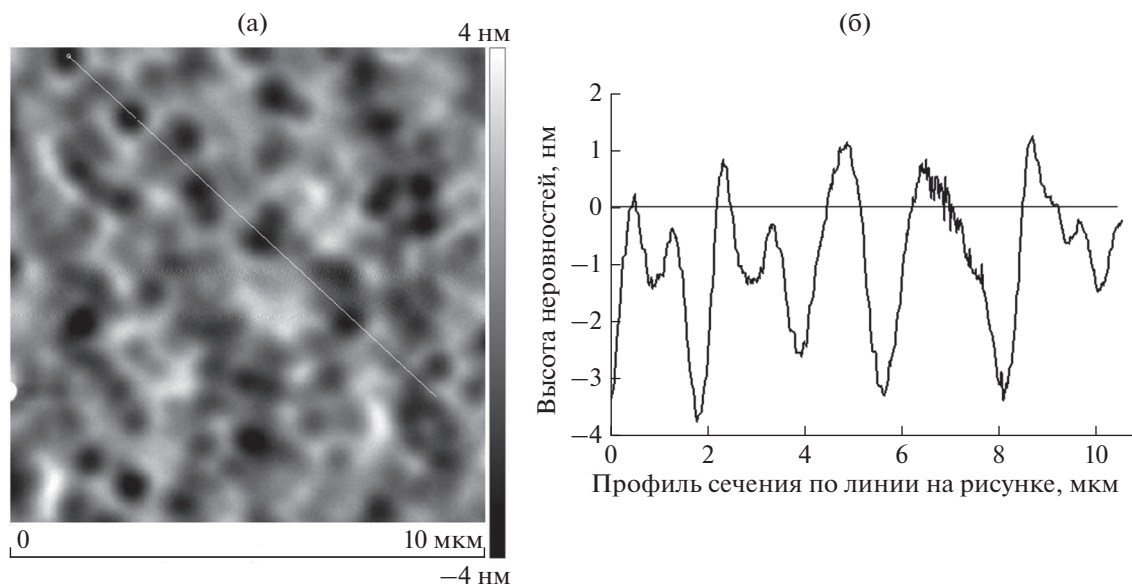


Рис. 6. Топография поверхности в АСМ пластины КУ, экспонированной в плазме Ne в течение 10 ч (а) и профиль сечения по линии, показанной на рисунке (б).

Проведенные эксперименты показали, что в ВЧ-разряде неона полное восстановление пропускательной способности кварца КУ после осаждения на поверхность пленки Al (толщина 30 нм) происходит достаточно быстро. Дальнейшее длительное облучение в плазме очищенной от металла поверхности и удаления слоя оксида толщиной 2 мкм сопровождалось развитием “сотовой” структуры с шероховатостью $R_q = 1.3$ нм и сохранением светопрозрачности.

В реакторе ИТЭР, оперирующем с изотопами водорода, очистка защитных окон и зеркал в среде чистого инертного газа может осуществляться не чаще раза в неделю (или месяц). В зоне значительного распыления первой стенки, вблизи диверторных пластин, защитное окно, возможно, придется очищать от бериллия несколько раз в условиях работающего ИТЭР. Поэтому ниже описан опыт, в котором конденсацию пленки Al толщиной около 30 нм (данные ЭДС) и, соответственно, очистку в разряде смеси $H_2-0.23Ne$ проводили три раза.

После первой очистки от Al образец хранился на воздухе около года. В конце этого срока коэффициент пропускания составил 82% в коротковолновой области и плавно возрастал до 91% в длинноволновой области. Далее на эту пластину еще два раза наносили пленки Al с последующей ВЧ-чисткой. После второй чистки в течение 20–30 мин и выемки пластины КУ из реактора алюминий на поверхности кварца методом ЭДС не регистрировали. Спектр пропускания был сме-

щен на 1–1.5% вниз по отношению к исходному спектру механически полированной пластины. Затем пластину вновь помещали в реактор и продолжали облучение в течение 1 ч. Далее на пластину в третий раз наносили пленку Al и вновь очищали в плазме ВЧ-разряда в течение 1 ч.

После трехкратного нанесения Al и трехкратной очистки и удаления слоя образца около 100 нм на изображении пластины в оптическом микроскопе появился контраст, связанный с возросшей шероховатостью поверхности (рис. 7а). Коэффициент пропускания кварца оказался ниже исходного (рис. 7б).

При просмотре очищенной пластины в АСМ можно видеть, что поверхность покрыта практически соприкасающимися холмиками высотой до 30 нм и диаметром 200–400 нм. Плотность островков $(4-6) \times 10^8$ см⁻² (рис. 8а). Из-за разных масштабов по вертикальной и горизонтальной осям немного овальные островки кажутся сферическими (рис. 8б, 8в). Профиль рельефа поверхности из соприкасающихся компактных островков, разделенных в некоторых местах ямками (рис. 8а, белая линия), показан на рис. 8б. Профиль одного островка в масштабе долей микрометра показан на рис. 8в. В результате трехкратной ионной чистки физическая площадь поверхности увеличилась на 7%. Шероховатость поверхности R_q возросла от 1.3 до 16 нм.

Если увеличенные значения шероховатости связаны с предварительным осаждением на кварц пленки металла, то возникает вопрос об эволю-

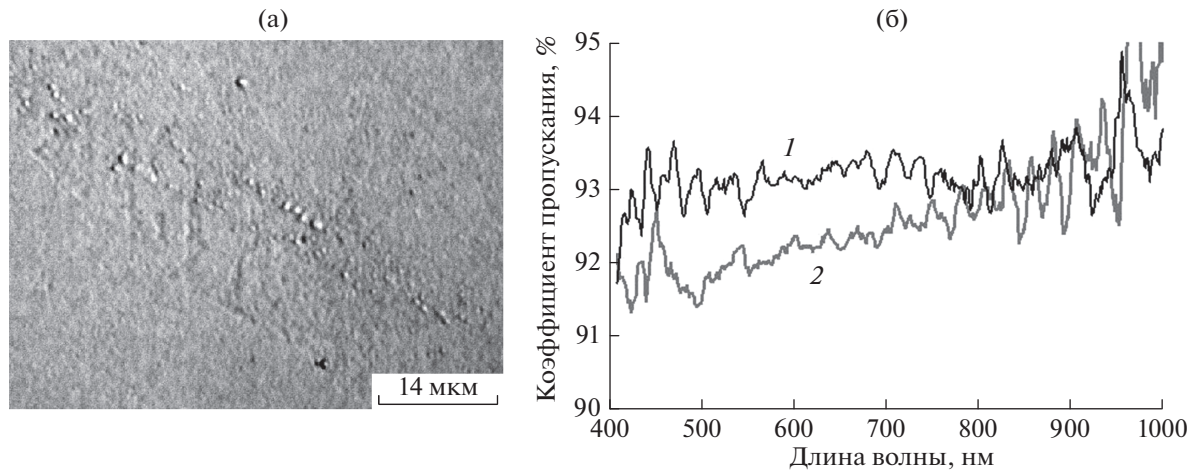


Рис. 7. Изображение поверхности КУ в оптическом микроскопе после трехкратного осаждения пленки Al и последующей очистки в плазме смеси H_2 –0.23Ne (а); спектр пропускания света пластиной КУ: 1 – исходный спектр; 2 – после трех циклов очистки (б). Общее время экспозиции в плазме 3.3 ч.

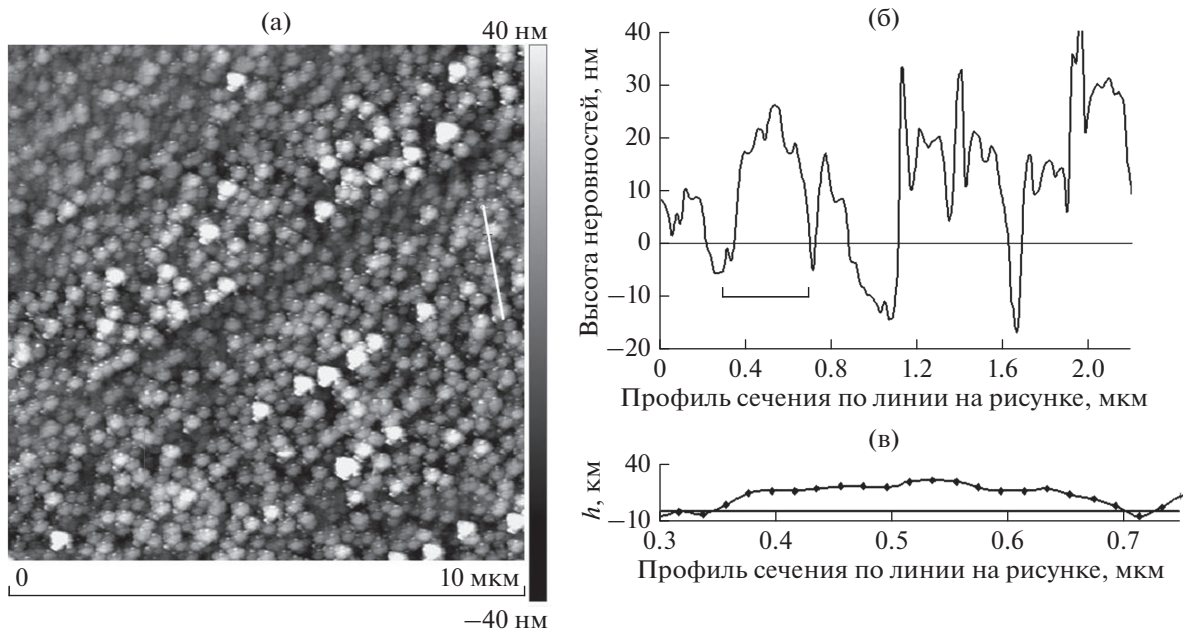


Рис. 8. АСМ-изображение поверхности кварца КУ после трехкратного нанесения пленки Al толщиной 30 нм и трехкратной очистки в ВЧ-плазме H_2 –0.23Ne (общее время экспозиции в плазме 3.3 ч, $R_q = 16$ нм) (а). Профиль рельефа по белой линии с правой стороны фото (б); профиль островка при одинаковом масштабе по вертикальной и горизонтальной осям (в).

ции поверхности при длительном распылении кварца после удаления алюминия. В следующем эксперименте кварцевую пластину экспонировали в ВЧ-плазме H_2 –0.23Ne в течение 12 ч. Толщина удаленного слоя составила 348 нм. Шероховатость поверхности на площади $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ уменьшилась от 0.75 до 0.65–0.7 нм (рис. 3б).

Таким образом, в случае очистки кварца от Al в плазме смеси H_2 –0.23Ne имеет место как изме-

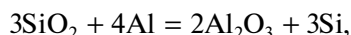
нение стехиометрии, так и значительное увеличение шероховатости непосредственно после удаления металла при толщине удаленного слоя кварца не более 20–25 нм. По мере дальнейшего распыления и удаления слоя очищенного кварца более 300 нм происходит постепенное сглаживание поверхности и уменьшение шероховатости от 16 до 1 нм. Однако небольшое уменьшение пропускания сохраняется (рис. 1б, кривая 2).

Таблица 2. Стандартные изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса при 298.15 К при давлении 0.1 МПа для некоторых газов и оксидов кремния [17]

Параметр	SiO ₂ (аморф.)	H ₂ (газ)	H (газ)	Si	SiO (газ)	H ₂ O (газ)
ΔH , кДж/моль	-903.5	0	+218	0	-99.6	-241.8
ΔG , кДж/моль	-850.7	0	+203.25	0	-126.4	-228.57
Уравнение реакции	Si + O ₂ = SiO ₂		1/2H ₂ = H		2Si + O ₂ (г) = 2SiO(г)	2H ₂ + O ₂ = 2H ₂ O

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В экспериментах экспозиция исходных кварцевых пластин в плазме H₂(D₂)–Ne сопровождалась уменьшением шероховатости поверхности, обращенной к плазме: $R_q < 1$ нм. Однако при многократной периодической очистке поверхности от конденсированных пленок алюминия в плазме H₂–Ne шероховатость резко возрастала до 16 нм. Возможными причинами роста R_q могут оказаться реакции обмена кислородом между SiO₂ и Al [12]:



Когда кварц с нанесенной пленкой алюминия подвергается ионному облучению, наряду с конечными соединениями, образовавшимися в результате приведенных реакций, могут возникнуть легко распыляемые и легко мигрирующие по поверхности промежуточные соединения алюминия и кремния с кислородом [13]. Уменьшение пропускания света в этом случае может быть связано как с изменением стехиометрии поверхностных слоев и увеличением коэффициента поглощения, так и с возрастанием шероховатости входной поверхности пластины и увеличением рассеяния проходящего света.

Ниже приведены оценки уменьшения светопропускания пластины для использованной геометрии измерения с апертурой входного отверстия интегрирующей сферы 15° за счет увеличения рассеяния на ее входной поверхности. Подробно метод расчета приведен в [10]. Коротко, в расчетах используется формула для полного рассеяния в прямом направлении (Total Scattering – TS), приведенная в [14, 15]:

$$TS = A[2(n-1)\pi\sigma_{\text{rel}}/\lambda]^2, \quad (1)$$

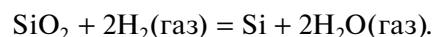
где A – коэффициент пропускания (для кварца он равен 0.965) и n – показатель преломления кварца, равный 1.46. В формуле (1) σ_{rel} – это шероховатость в диапазоне пространственных частот от нуля до $1/\lambda$. Шероховатость при частотах больше $1/\lambda$ не вносит вклад в рассеяние света.

Величина σ_{rel} рассчитывается интегрированием двумерных функций спектральной плотности мощности [10] с помощью программного обеспе-

чения АСМ. При $R_q = 16$ нм эта величина составила 14 нм. Подстановка значений σ_{rel} и n в формулу (1) при $\lambda = 400$ нм дает величину $TS = 9 \times 10^{-3}$. Таким образом, даже после трехкратной очистки при наибольшей шероховатости вклад рассеяния в коротковолновой части спектра находится в пределах колебания фона при измерении пропускания. С ростом λ вклад рассеяния, обусловленный шероховатостью, уменьшается.

При экспозиции кварца в низкотемпературной плазме состав приповерхностного слоя может изменяться из-за преимущественного распыления кислорода как более легкого компонента или как компонента, склонного к образованию наиболее прочных химических комплексов с налетающими ионами и ослаблению связей с окружающими атомами кремния (энергия связи комплекса H–O равна 4.4 эВ, а комплекса H–Si – 3.26 эВ [16]) из-за накопления водорода в приповерхностных слоях.

При анализе возможности восстановления SiO₂ в атомарном водороде воспользуемся данными [17], приведенными в табл. 2. Восстановление оксида кремния в молекулярном водороде происходит по реакции:



Для реакции восстановления изменение энергии ΔG равно:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -2 \times 228.57 + 850.7 = -457.14 + 850.7 = \\ &= +393.56 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Положительное изменение потенциала ΔG в результате реакции указывает на стабильность исходных компонентов. Такой же вывод следует и для реакции SiO₂ с водородом с образованием газообразного монооксида кремния:



Если же в реакции с SiO₂ принимает участие атомарный водород, как показывают термодинамические оценки, восстановление возможно:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 + 4\text{H}(\text{газ}) &= \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ}), \\ \Delta G &= -2 \times 228.57 + 850.7 - 4 \times 203.25 = \\ &= +393.56 - 813 = -418.44 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

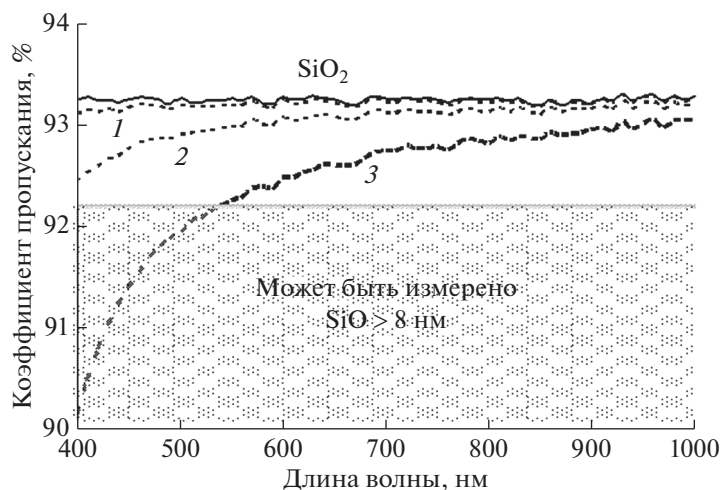


Рис. 9. Расчетные спектры пропускания кварца (сплошная кривая) с покрывающими тонкими слоями монооксида кремния толщиной 2 (1); 5 (2); 10 нм (3).

Однако реакция с образованием газообразного монооксида оказывается термодинамически невыгодной:



Возможно, образование монооксида осуществляется через промежуточные поверхностные соединения – силановые группы ($-\text{OSiH}_n-\text{OH}_n$) [8, 18]. Образование поверхностных слоев кремния маловероятно из-за высокой скорости его травления атомарным водородом с образованием летучих силанов (SiH_n) [8].

В приведенных экспериментальных данных изменения в спектрах пропускания и РФЭ-спектрах кварца после экспозиции в водородной плазме были сравнимы или превышали погрешности измерений в 1.5–2 раза. В связи с этим авторы оценили изменения светопропускания кварца, покрытого тонкой пленкой нестехиометрического оксида SiO_x , где $x < 2$. В качестве иллюстрации использованы данные о коэффициенте преломления монооксида кремния SiO [19]. Расчет пропускания пластины проведен по программе Optical [20].

На рис. 9 показаны расчетные спектры пропускания образца кварца толщиной 2 мм с покрывающими тонкими слоями монооксида кремния. Заштрихованная область графиков показывает значения коэффициента пропускания, отличающиеся более чем на 1% от чистого кварца. Расчеты показывают, что наличие слоя монооксида толщиной около 8 нм на поверхности SiO_2 приводит к измеримому уменьшению пропускания кварца. Такое понижение коэффициентов пропускания было зарегистрировано в опытах по

экспозиции кварца в плазме изотопов водорода и в смесях водорода с неоном.

Полученные оценки позволили считать, что основной причиной уменьшения светопропускания в диапазоне длин волн света 400–1000 нм при экспозиции кварца в плазме $\text{H}_2\text{--Ne}$ являются процессы восстановления кварца с формированием на его поверхности пленок субоксидов кремния или кремния.

В будущих экспериментах планируется определение толщины слоя, ответственного за снижение пропускания света после выдерживания в смесях, содержащих водород. Для этого образец будет подвергнут послойному распылению в плазме чистого неона, которая не приводит к снижению пропускания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорости распыления кварца КУ-1 (SiO_2) в ВЧ-плазме водорода и дейтерия практически одинаковы при температурах 20–120°C и составляют 5–6 $\text{мкг/см}^2 \cdot \text{ч}$. В процессе распыления проявляется тенденция к частичному восстановлению поверхностных слоев до SiO и к уменьшению пропускания света в диапазоне длин волн 400–700 нм. В процессе распыления шероховатость поверхности R_q уменьшается от 1.2–1.3 до 0.8–1.0 нм.

Скорость распыления кварца в ВЧ-плазме неона с геометрическими и мощностными параметрами ВЧ-разряда такими же, как в эксперименте с водородной ВЧ-плазмой, составляет 18–20 $\text{мкг/см}^2 \cdot \text{ч}$. В процессе распыления коэффициент пропускания света остается близким к

его стандартному значению. Стехиометрический состав поверхностных слоев соответствует SiO_2 . При длительном распылении и удалении слоя кварца толщиной около 1 мкм проявляется тенденция к формированию ячеистой структуры поверхности с $R_q = 1.0\text{--}1.5$ нм.

Скорости распыления кварца КУ-1 в ВЧ-разряде в смесях изотопов водорода с неонами увеличиваются с ростом содержания неона в смеси, но меньше, чем в чистом неоне. При увеличении длительности экспозиции в плазме шероховатость поверхности остается на уровне $R_q < 1.0$ нм, однако тенденция к понижению пропускания в диапазоне длин волн 400–600 нм сохраняется.

В процессе периодической, многократной очистки кварца от пленок Al в плазме $\text{H}_2\text{--}0.23\text{Ne}$ формируется глобулярная структура с шероховатостью $R_q = 16$ нм, на порядок превышающей R_q оптически полированного кварца. Коэффициент пропускания света при этом понижается на 1–2%. После полного удаления Al и последующего распыления слоя кварца толщиной 2–3 мкм глобулярная структура сменяется слабо выраженной ячеистой структурой с небольшим понижением пропускания (менее 1%) в коротковолновой области.

Проведенные оценки уменьшения светопропускания из-за изменения стехиометрии и увеличения шероховатости позволили считать, что основной причиной уменьшения пропускания в диапазоне длин волн света 400–1000 нм при экспозиции кварца в плазме $\text{H}_2\text{--Ne}$ являются процессы восстановления кварца с формированием на его поверхности пленок субоксидов кремния.

Общий итог экспериментальных исследований возможности использования в ИТЭР плазменной очистки кварцевых окон КУ-1 от металлических загрязнений сводится к утверждению, что изотопы водорода, неон и смеси $\text{D}_2(\text{H}_2)\text{--Ne}$ являются приемлемыми газами, позволяющими очистить кварц от пленок Al при мощности разряда несколько Вт/см² и температурах 20–100°C. В таких разрядах уменьшение светопропускания кварца в интервале длин волн 400–1000 нм не превышает 2% при нормальном падении даже при удалении слоя кварца толщиной около 1 мкм.

Вопросы равномерной очистки больших площадей (масштаба 100 см²), возможные реакции восстановления кварца и его стабильности во время плазменной экспозиции при повышенных температурах (300–350°C) требуют дальнейшего экспериментального изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ITER Technical Basis // IAEA/ITER EDA/DS/24. IAEA. Vienna, 2002. P. 816.
2. Hirai T., Panayotis S., Barabash V. et al. // Nucl. Mater. En. 2016. № 9. P. 616622. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.07.003>
3. Van Rooij G.J., Coenen J.W., Aho-Mantila L. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. P. S42.
4. Kallenbach A., Bernet M., Dux R. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2013. V. 55. P. 124041.
5. Mukhin E.E., Kurskiev G.S., Gorbunov A.V. et al. // Nucl. Fusion. 2019. V. 59. P. 086052. <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab/cd5>
6. Shigin P., Babinov N., De Temmerman G., Danisi A. et al. // Fusion Engineering and Design. 2021. V. 164. P. 112162.
7. Orlinski D.V., Gritsyna V.T. // Problems Atom. Sci. Technol. 2000. Iss. 3. P. 60.
8. Veprek S., Wang C., Veprek-Heijman M.G.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2008. V. 26. № 3. P. 313.
9. Marot L., Linsmeier C., Eren B., Moser L., Steiner R., Meyer E. // Fusion Eng. Design. 2013. V. 88. Iss. 9010. P. 1718.
10. Городецкий А.Е., Буховец В.Л., Маркин А.В., Золотаревский В.И., Залавутдинов Р.Х., Бабинов Н.А., Дмитриев А.М., Раздобарин А.Г., Мухин Е.Е. // ЖТФ. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 299. <https://doi.org/10.21883/JTF2021.02.50366.180-20>
11. Grunthaler F.J., Lewis B.F., Zamini N. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1980. V. NS-27. P. 1640.
12. Городецкий А.Е., Буховец В.Л., Маркин А.В., Золотаревский В.И., Залавутдинов Р.Х., Мухин Е.Е., Раздобарин А.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 7. С. 19. <https://doi.org/10.31857/S1028096021070050>
13. Zeng L.J., Greibe T., Nik S., Wilson C.M., Delsing P., Olsson E. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 143905. <https://doi.org/10.1063/1.4801798>
14. Harvey J.E., Schroder S., Choi N., Duparre A. // Opt. Eng. 2012. V. 519. № 1. P. 013402.
15. Pfisterer R.N. // Opt. Photon. News. 2011. № 10. P. 16.
16. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергии разрыва химических связей. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 215 с.
17. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.S., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churley K.L., Nuttall R.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. Suppl. № 2. P. 2.
18. Zhuravlev L.T. // Colloids and Surfaces. A. 2000. V. 173. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2)
19. Hass G., Salzberg C. D. // J. Opt. Soc. Am. 1954. V. 44. Iss. 3. P. 181.
20. Centurioni E. // Appl. Opt. 2005. V. 44. Iss. 35. P. 7532.

Light Transmission and Surface Topography of KU-1 Optical Quartz after Sputtering and Cleaning from Al Films in RF Discharge $H_2(D_2)$ –Ne Mixtures

A. E. Gorodetsky^{1,*}, A. V. Markin^{1,**}, V. L. Bukhovets¹, V. I. Zolotarevsky¹, R. Kh. Zalavutdinov¹,
N. A. Babinov², A. M. Dmitriev²

¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia*

²*Ioffe Physical-Technical Institute RAS, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: aegorodetsky@mail.ru*

***e-mail: avmarkin@mail.ru*

In plasma devices, in which the plasma–wall interaction and material migration are decisive, the diagnostic window transmission may decrease due to contamination of the plasma-facing components with materials. We discuss the cleaning of fused silica KU-1, which simulates the diagnostic window, from aluminum films in RF plasma generated in gases $H_2(D_2)$, $H_2(D_2)$ –0.23Ne and pure Ne. Aluminum was used as a chemical analogue of Be that is the main material of the first ITER wall. The morphology of the plasma-treated surface investigated by atomic force microscopy, the chemical composition analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, and the transmission spectra in the range 400–1000 nm showed that the plasma cleaning was accompanied by a weak reduction of quartz to suboxides and a simultaneous decreasing in the roughness R_q from 1.3 up to 1.0 nm. After plasma treatment of the quartz surface, a decreasing in light transmission by 1.5–2% in the wavelength range 400–750 nm was observed. Further sputtering of purified quartz surface with the removal of a layer with a thickness of more than 300 nm was accompanied by a gradual smoothing of the surface and a decrease in R_q to 1 nm, but with the preservation of reduced light transmission. All investigated gases – hydrogen isotopes, neon and a $D_2(H_2)$ –Ne mixture – are suitable for removing Al films from the quartz surface at a RF power of several W/cm^2 and temperatures of 20–100°C.

Keywords: KU-1 quartz, light transmission, aluminum films, RF-discharge, deuterium, hydrogen, neon, cleaning, atomic force microscopy.