

УДК 53.087

## ПЛАЗМЕННАЯ ОЧИСТКА ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦА КУ-1 ОТ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК

© 2021 г. А. Е. Городецкий<sup>а, \*</sup>, А. В. Маркин<sup>а</sup>, В. Л. Буховец<sup>а</sup>, В. И. Золотаревский<sup>а</sup>,  
Р. Х. Залавутдинов<sup>а</sup>, Е. Е. Мухин<sup>б</sup>, А. Г. Раздобарин<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, 119071 Россия

<sup>б</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: aegorodetsky@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

В токамаках и термоядерных установках интенсивность света, излучаемого плазмой и проходящего сквозь диагностические кварцевые окна, может уменьшиться из-за осаждения металла (в основном Ве) на поверхность окна, обращенного к плазме. В качестве одного из возможных методов очистки in-situ проведены опыты по удалению пленок алюминия (аналога Ве) с поверхности плавленого кварца КУ-1 в ВЧ-разряде в смеси  $H_2$  и  $N_2$ . Добавление азота в водородную плазму увеличивало скорость распыления алюминия. С помощью РФЭС и АСМ показано, что очистка сопровождается слабым восстановлением кварца, азотированием при добавлении азота и развитием “сотовой” структуры с увеличенной шероховатостью. Эти процессы усиливаются при многократном напылении Al и последующей очистке. Частичное нарушение стехиометрии поверхностных слоев и увеличение шероховатости с 1.3 до 4.5 нм не меняло в пределах 1% коэффициент пропускания света в диапазоне длин волн 400–1000 нм. Численные оценки рассеяния света шероховатой поверхностью кварца в прямом и обратном направлении показали, что уменьшение пропускания за счет рассеяния не превышает несколько десятых процента, что согласуется с данными измерений. Таким образом, продемонстрированная в работе стабильность свето-пропускания кварца при напылении Al и последующей длительной выдержке в плазме позволяют считать рассматриваемую методику перспективной для использования в ИТЭР.

**Ключевые слова:** кварц КУ-1, алюминиевые пленки, высокочастотный разряд, водород, азот, очистка, атомно-силовая микроскопия, СПМ-функция, пропускание света.

DOI: 10.31857/S1028096021070050

### ВВЕДЕНИЕ

В строящемся во Франции международном термоядерном экспериментальном реакторе (ИТЭР) в качестве облицовочных материалов, контактирующих с горячей плазмой, решено использовать Ве в главной камере и W в диверторе [1]. В результате взаимодействия с плазмой Ве и W будут распыляться, уноситься плазмой в направлении откачивающих устройств. Часть распыленного материала попадет в диагностические каналы, в которых расположены конструктивные элементы оптических диагностик плазмы (в том числе “первые” окна и зеркала). Осаждение Ве на поверхности окна будет одной из основных проблем при диагностике томсоновского рассеяния в диверторе [1, 2]. В работе [3] было показано, что для первых окон одним из перспективных материалов, сохраняющим свою прозрачность в условиях нейтронного облучения, является плавленый кварц КУ-1 ( $SiO_2$ ), изготавливаемый в

России. Бериллиевые осадки на поверхности окна будут понижать его прозрачность как для света, испускаемого плазмой, так и для зондирующего лазерного потока в интервале длин волн 300–1100 нм. В этой связи возникает задача восстановления пропускательной способности материала после его очистки от Ве и, возможно, от W.

Вследствие высокой токсичности Ве во многих лабораторных экспериментах, касающихся переосаждения и взаимодействия с “первыми” окнами, заменяют одним из металлов с близкими физико-химическими свойствами.

В качестве аналога Ве в данной работе был выбран Al [4] и рассмотрена возможность его удаления с поверхности КУ-1 с помощью специально организованного чистящего разряда. Основным отличием Al от Ве, как модельного материала, является более низкая температура плавления и различия в химических реакциях с водородом и

азотом в плазмообразующих газах и на поверхности кварца.

Целью работы является анализ изменений светопропускания кварца после очистки от осажденных пленок Al в плазме ВЧ-разряда. В качестве рабочих газов рассмотрены смеси водорода с азотом. Такие смеси предполагается в дальнейшем использовать для чистки кварцевого окна от металлических загрязнений в ИТЭР.

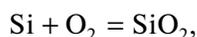
Основным критерием оптической стойкости кварца выбран коэффициент пропускания (КП) света в интервале длин волн 400–1000 нм.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА ПРИ КОНТАКТЕ С ПЛАЗМОЙ И АЛЮМИНИЕМ

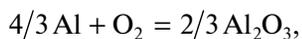
При использовании кварца в качестве “первого окна” в диагностических каналах ИТЭР следует учитывать возможность восстановления кварца при конденсации на его поверхность Ве. В моделировании контактной реакции восстановления кварца Al является приемлемым аналогом Ве.

Анализ термодинамической устойчивости кварца удобно проводить с помощью оценки изменения потенциала Гиббса  $\Delta G$  при образовании оксида по реакции  $2Me + O_2 = 2MeO$  в расчете на 1 моль молекулярного кислорода. При качественных оценках полагают, что в термодинамическом уравнении ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) изменения энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  реакции не зависят от температуры  $T$ , К. Если  $\Delta H$  – отрицательна, то энергия выделяется при образовании оксида (экзотермическая реакция), и реакция протекает без притока энергии, если  $\Delta H$  – положительна, то для образования оксида необходимо затратить энергию (эндотермическая реакция) [5].

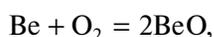
Для интересующих нас металлов (согласно диаграмме Эллингама (Ellingham H.J.T.)) реакции окисления и соответствующие им изменения  $\Delta G$  на один моль молекулярного кислорода при повышении температуры выше 273 К записываются в виде [5]:



$$\Delta G \text{ (кДж/моль } O_2) = -861 + 0.182(T - 273),$$



$$\Delta G \text{ (кДж/моль } O_2) = -1104 + 0.182(T - 273),$$



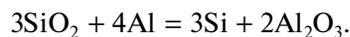
$$\Delta G \text{ (кДж/моль } O_2) = -1160 + 0.196(T - 273).$$

Положительный рост энтропии  $\Delta S$  связан с уменьшением хаотического движения в твердых продуктах реакции по сравнению с начальными компонентами, включающими молекулярный кислород.

Следует отметить, что термодинамические величины, определенные по диаграмме Эллингама, не обязательно должны совпадать с величинами,

приводимыми в термодинамических таблицах, например [6], для конкретных оксидов. Они дают возможность определить направленность реакций окисления и восстановления при контакте металла с оксидом.

В качестве примера рассмотрим возможность реакции восстановления оксида при напылении пленки алюминия на кварцевое стекло:

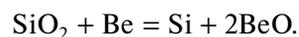


Изменение свободной энергии этой реакции при 300 К запишется в виде:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -2 \times 1648 + 3 \times 855 = \\ &= -3296 + 2565 = -731 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

В результате реакции расчетная энергия Гиббса имеет отрицательное значение. Следовательно, восстановление кварца алюминием возможно. Изменения энтропии оксидов кремния и алюминия в реакциях окисления кислородом при 300 К примерно одинаковы. Поэтому реакция восстановления будет протекать и при повышенных температурах (например, при 600–900 К), но с большей скоростью. Действительно эта реакция была экспериментально зафиксирована в работах [7, 8].

При эксплуатации кварцевых окон в ИТЭР интересна направленность реакции при осаждении пленки бериллия на кварц:



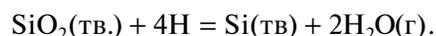
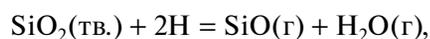
Изменение потенциала Гиббса указанной реакции при 298 К есть:

$$\Delta G = -1155 + 855 = -300 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно, кварц должен восстанавливаться при осаждении на его поверхность пленки Ве как при 300 К, так и при 700 К. В то же время оксид бериллия не должен восстанавливаться кремнием из-за более отрицательного потенциала Гиббса по сравнению с потенциалом оксида кремния.

Восстановление поверхностного слоя кварца осажденными пленками Al и Ве относятся к так называемым реакциям обмена между оксидом и металлом. В большинстве случаев в реакциях обмена сквозь образовавшийся новый оксидный слой, включая межкристаллитные границы, диффундируют атомы или ионы металла, а анионы кислорода остаются неподвижными.

В процессе плазменной очистки при температурах ниже 700 К в смесях водорода с азотом кварц будет подвергаться воздействию целого ряда возбужденных радикалов и атомов. В реакции с атомарным водородом кварц может восстанавливаться до SiO и Si и формировать силанолы на поверхности [9]:



В реакции с атомами и ионами азота, аммиаком кварц может образовывать стабильное соединение сианит ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) и ряд аморфных пленок окси-нитридов ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) [10].

Подводя итог стандартному термодинамическому рассмотрению можно утверждать, что кварцевое стекло не восстанавливается ни в вакууме, ни в атмосфере водорода при температурах ниже 400 К. Кварц не восстанавливается также при контакте с углеродом [11], железом, вольфрамом.

Однако кварц может быть восстановлен при осаждении на его поверхность чистых металлов (Al, Be) или в среде атомарного водорода при повышенных температурах. Кварц склонен к восстановлению при взаимодействии с возбужденными молекулами водорода, азота, аммиака, монооксида углерода и их положительными ионами.

Во время плазменной чистки поверхности кварца от металлических осадков (Al, Be) из-за столкновения с ионами или нейтралами с повышенной кинетической энергией локальная температура в момент столкновения с газовой частицей может оказаться достаточной для протекания выше приведенных реакций обмена и частичного восстановления.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В предложенной схеме очистки разряд постоянного тока (ПТ) между полым катодом и заземленным анодом являлся источником плазмы в кварцевой трубе диаметром 19 мм и длиной 50 см. Высокочастотный (ВЧ) емкостной разряд формировался между двумя электродами: высоковольтным площадью  $2.27 \text{ см}^2$ , соединенным с ВЧ-генератором 13.56 МГц, и заземленным электродом площадью  $10 \text{ см}^2$ . Электроды располагались один напротив другого в центре положительного столба на стенке трубки в направлении, перпендикулярном оси положительного столба разряда. ВЧ-генератор (при установленной мощности 50 Вт) создавал смещение минус 300 В на мишени из КУ-1 площадью  $1 \text{ см}^2$  и толщиной 2 мм [12]. Во время опытов температура образца не превышала  $100^\circ\text{C}$ .

Эксперименты проводили в газовых смесях  $\text{H}_2$  с  $\text{N}_2$ . Мольные доли составляли 10 и 25% (смеси  $\text{H}_2/10\% \text{ N}_2$  и  $\text{H}_2/25\% \text{ N}_2$ ). Массовые расходы  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  задавали блоком регуляторов расхода газа. Во всех опытах давление поддерживалось равным 15 Па дросселирующим вентилем, установленным перед форвакуумным насосом.

Определение скорости распыления кварца КУ-1 осуществляли методом взвешивания образцов на весах Sartorius Ultramicro (с точностью 0.5 мкг) до и после экспозиции в плазме.

Тонкие пленки Al наносили на поверхность кварца методом термического испарения алюминия (чистотой 99.99 масс. %) с вольфрамовой

спирали при давлении  $(4-8) \times 10^{-4}$  Па. Скорость напыления изменялась в интервале 3–10 нм/с.

Измерение коэффициента пропускания (КП) света производили с помощью стенда, собранного с использованием оптоволоконных компонент производства AVANTES ([www.avantes.com](http://www.avantes.com)). Образец кварца устанавливался на плоский участок корпуса интегрирующей сферы (AvaSphere-50). Источником света служила галогеновая лампа со стабилизацией мощности (AvaLight-HAL). Детали геометрии измерения КП представлены в работе [12].

Коэффициент пропускания кварца рассчитывался как отношение спектра образца к спектру, измеренному в его отсутствие. Многократным повторением процедуры установки и удаления образца было получено, что погрешность измерения пропускания на данном стенде составляет около 1%.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, используя твердотельный Si(Li) детектор при энергии электронного зонда 15 кэВ. Толщину пленок Al на пластинах кварца рассчитывали по программе GMRFilm [13] по отношению интенсивностей линии  $\text{AlK}_\alpha$  на образце и на эталоне из чистого алюминия за вычетом фона.

Химическое окружение атомов кремния в оксиде определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с зондирующим излучением  $\text{MgK}_\alpha$  с энергией фотонов 1253.6 эВ на спектрометре Omicron ESCA (ФРГ).

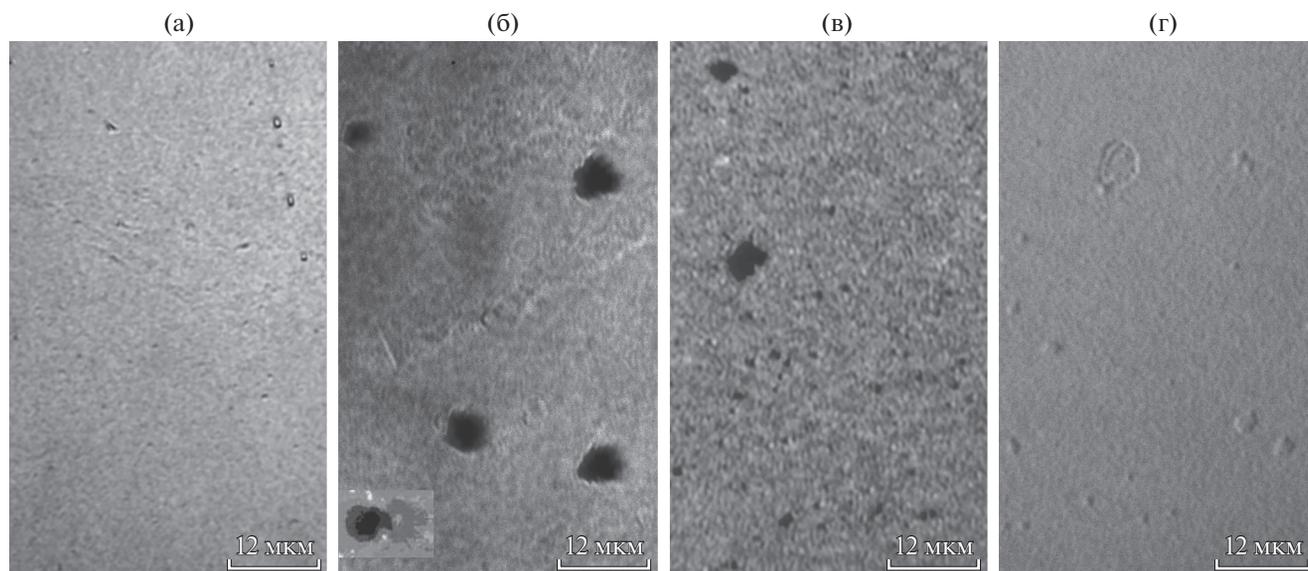
Рельеф и шероховатость поверхности кварцевых пластин анализировали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) "Enviroscope" (Bruker) в полуконтактном режиме с кремниевым кантилевером радиусом 10 нм, изготовленным фирмой TipsNano (г. Зеленоград). Исследование топографии проводили в различных областях образцов на площадях  $100 \text{ мкм}^2$ . Цифровую обработку изображений на площадях  $10 \times 10 \text{ мкм}$  осуществляли в интервале пространственных частот  $0.1-25 \text{ мкм}^{-1}$  по программе Nanoscope Analysis фирмы Bruker.

На всех этапах исследований морфологию исходной и облуженной поверхности наблюдали в оптическом микроскопе Neophot-2 (Carl-Zeiss Jena, Германия).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Распыление алюминиевых пленок*

Вопросам формирования алюминиевых пленок на кварце посвящена обширная литература [14, 15]. Мы остановимся только на некоторых особенностях композиции Al/SiO<sub>2</sub>. Как отмечено выше, согласно термодинамике, эта композиция неустойчива. При повышенных температурах алюминий восстанавливает кварц, переходя в оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]. В системе Al–Si–O известны две эвтектики Al–Si с температурой плавления  $577^\circ\text{C}$



**Рис. 1.** Поверхность кварца КУ-1 в оптическом микроскопе после нанесения пленки Al толщиной 22 нм (а); последующего нагрева композиции Al/SiO<sub>2</sub> до 300°C (б); экспозиции в плазме H<sub>2</sub>/10% N<sub>2</sub> в течение 10 мин (в); последующей экспозиции в плазме в течение 1.1 часа (г).

и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> с температурой плавления 1600°C. Плавлению эвтектик обычно предшествуют интенсивные процессы химического взаимодействия в областях плотно контактирующих поверхностей и перенос реакционных продуктов по межфазным границам [16].

В качестве примера в этом разделе рассмотрена эволюция пленки Al во время плазменной чистки.

Конденсированные пленки Al толщиной 20–30 нм выглядели однородными и не содержали морфологических дефектов (рис. 1а). После прогрева в вакууме 10<sup>−4</sup> Па до  $T = 300^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч увеличился оптический контраст изображения и в пленке появлялись рваные дырочки диаметром от 1 до 5 мкм (рис. 1б).

Плотность дырочек составляла  $8 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$  (3, 4% от всей площади поверхности кварца, покрытой пленкой). Вырванные лепестки пленки с острыми краями оставались прикрепленными к краю дырочки (рис. 1б) Они заметны как светлая окантовка с правой стороны от темной дырочки. Отконтрастированное изображение дырочки в алюминиевой пленке с прикрепленным лепестком показано на вставке рис. 1б (внизу). Отшелушивание локальных областей, вероятно, связано с недостаточной адгезионной прочностью пленки к кварцевой подложке и наличию в ней механических напряжений.

После 10 минут экспозиции в плазме H<sub>2</sub>/10% N<sub>2</sub> (флуенс  $3 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>) и удалении 6–8 нм слоя Al поверхность гладкой, отожженной алюминиевой пленки стала шероховатой. Плотность первоначальных дырочек размером в единицы мкм на поверхности КУ-1 уменьшилась на порядок величины (рис. 1в). Пленка из полупрозрачной с ви-

димыми следами полировки превратилась в полностью непрозрачную. Она стала будто массивнее. В литературе такой процесс называется вынужденной агломерацией или собирательной рекристаллизацией [17, 18]. Работы по вынужденной агломерации конденсированных пленок Ве на кварце авторам не известны. Часть поверхности кварца осталась без видимой пленки. На снимке оголенные участки субмикронного размера и произвольной формы выглядят темными (рис. 1в). В некоторых областях темные участки поверхности, освобожденные от Al, образуют связанную систему каналов. Одновременно сформировавшиеся островки Al субмикронного размера увеличились по толщине и стали непрозрачными для видимого света. Часть дырочек, появившихся в результате отжига, осталась незатронутой процессом ионно-индуцированной агломерации. В результате агломерации оголенная площадь подложки составила около 1/3 от первичной площади алюминиевой пленки. В рассматриваемом случае агломерация была спровоцирована плазменным воздействием.

Далее пластину экспонировали в ВЧ-разряде указанной смеси в течение 1 часа. После выдержки в разряде пластина КУ-1 стала прозрачной. Однако на поверхности очищенного кварца появились выступы и впадины с размерами 1–5 мкм (рис. 1г). Топография очищенной поверхности в АСМ обсуждается в следующем разделе, где также приведены данные по изменению КП.

Параллельно с наблюдениями в оптическом микроскопе на различных стадиях исследований проводились измерения КП и элементного состава образцов посредством ЭДРС.

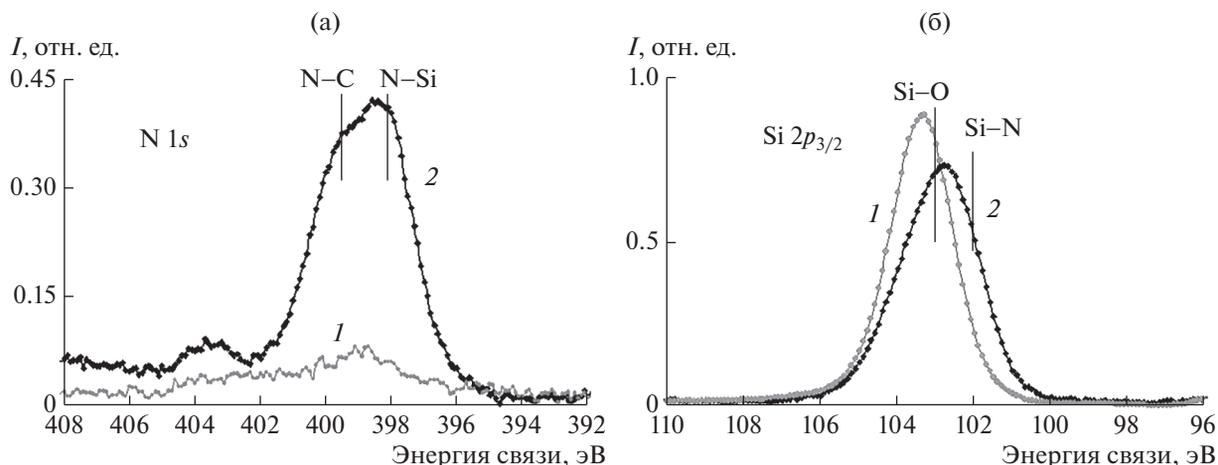


Рис. 2. Спектры фотоэлектронов N 1s (а) и Si 2p (б) исходного кварца (спектры 1) и кварца (спектры 2), экспонированного в плазме H<sub>2</sub>/25% N<sub>2</sub>.

После конденсации пленок Al разброс толщин по поверхности пластины не превышал 4%. На последних стадиях очистки, когда толщина пленок Al уменьшалась до 5–8 нм, разброс толщин пленок увеличивался до 20%. Увеличение разброса толщин по мере выдержки в плазме свидетельствует о некоторой неоднородности скорости удаления пленок с разных участков поверхности. Приведенные выводы относятся ко всем случаям очистки, рассмотренным ниже.

#### Плазменная очистка в смеси H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

В четырехчасовом опыте в плазме H<sub>2</sub>/25%N<sub>2</sub> скорость распыления кварца составила 195 нм/ч, что примерно в восемь раз больше скорости распыления кварца в плазме чистого водорода (25.6 нм/ч).

Выполненный анализ РФЭС-спектров кремния и азота исходного (рис. 2, спектры 1) и экспонированного в плазме (рис. 2, спектры 2) образца показал присутствие азота в слое кварца толщиной до 10 нм. Основной пик N 1s (рис. 2а, спектр 2) можно представить в виде суперпозиции двух пиков с энергиями связи 399.8 и 398.1 эВ. В соответствии с литературными данными первый пик (399.8 эВ) относится к соединению азота с углеродом [19], а второй – к соединению азота с кремнием [20]. Отдельно расположенный небольшой пик с энергией связи 403.6 эВ относится к оксидам азота.

Основной пик Si 2p с энергией в максимуме 102.8 эВ и увеличенной шириной на полувысоте 2.45 эВ, вместо 2 эВ в исходном образце (рис. 2б, спектры 1 и 2), также является суммой двух пиков, относящихся к оксиду (энергия связи 103.3 эВ) и окси-нитриду кремния (энергия связи 102 эВ) [20]. Уширение пика 2 в сторону меньших энергий связи указывает как на образование окси-нитридов кремния, так и на частичное его восстановление до SiO.

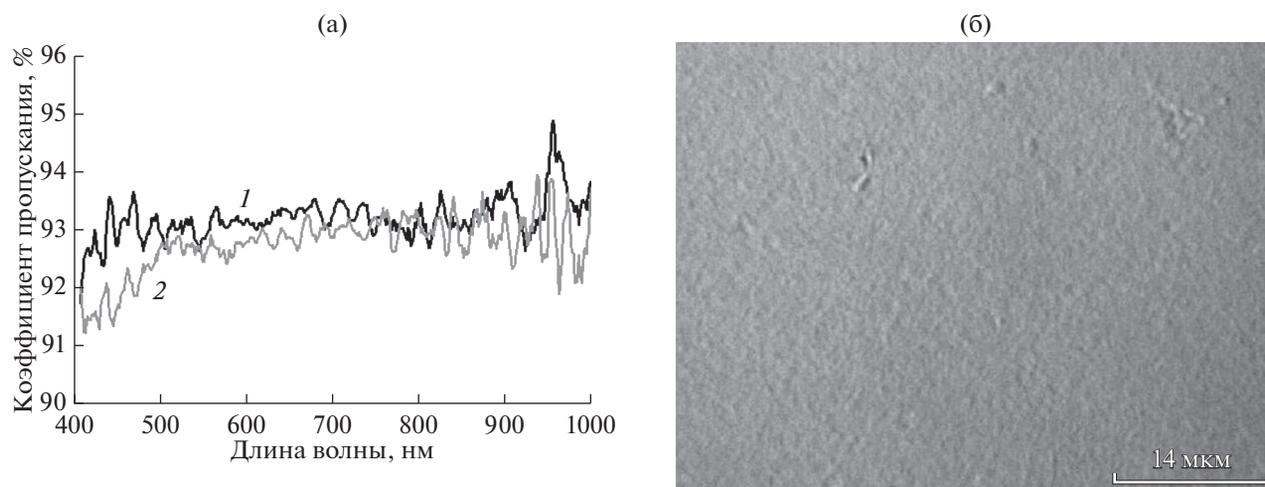
Выполненный РФЭС-анализ позволил заключить, что одной из причин ускорения распыления кварца является образование частично восстановленного оксида или окси-нитридов кремния в распыляемом слое.

В первой серии экспериментов по очистке кварца от Al композицию Al/SiO<sub>2</sub> экспонировали в смеси H<sub>2</sub>/10% N<sub>2</sub> в течение 1.1 ч с последующей выемкой образцов на воздух и проведением анализов. Далее на пластины повторно наносили пленку Al и вновь очищали в ВЧ-плазме разряда в течение 1.1 ч. Операции конденсации Al и очистки в плазме повторяли три раза. В процессе трехкратной очистки (3.3 ч) был удален слой кварца толщиной около 300 нм.

При нанесении на пластину пленки Al (толщина 30 нм) коэффициент пропускания света уменьшался до 3–6 процентов. После каждого цикла осаждения Al и очистки поверхности КУ-1 от Al коэффициент пропускания пластины был несколько меньше исходного коэффициента (рис. 3а). Наибольшие отличия в пропускании, существенно превышающие колебания фона, были отмечены в области коротких волн 400–600 нм.

При экспозиции кварца в неравновесной восстановительной среде H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> должны преобладать реакции образования воды и соединений азота с кислородом и кремнием. На поверхности кварца могут появиться выделения кремния. Численные оценки показывают, что указанные выше изменения в пропускании света могли быть вызваны формированием пленки кремния толщиной 0.6–0.8 нм или слоем частично восстановленного кремния (SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) толщиной 6–10 нм.

Просмотр очищенной пластины в оптическом микроскопе показал, что наряду с латеральной шероховатостью в поверхностном слое КУ-1 имеют место углубления протяженностью 5–10 мкм (плотность 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup>) (рис. 3б).



**Рис. 3.** КП света исходной пластины KV-1 (1) и после трехкратного (2) осаждения пленки Al и последующей чистки в плазме  $H_2/10\% N_2$  (а), изображение поверхности KV-1 в оптическом микроскопе после трехкратного нанесения пленки Al толщиной 30 нм и трехкратной очистки в ВЧ плазме  $H_2/10\% N_2$ . Общее время экспозиции в плазме 3.3 часа (б).

По данным АСМ, после трехкратной очистки и удаления 300 нм слоя кварца основным структурным элементом поверхности вместо полировочных царапин (рис. 4а) оказались углубления или ямки (суммарная плотность ямок  $\approx 2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ ), окруженные 5–10-нанометровыми выступами (рис. 4б). Среднеквадратичное отклонение от горизонтальной плоскости составило  $R_q = 4.1 \text{ нм}$ . Топографический рисунок поверхности напоминал “сотовую” структуру.

Как можно видеть из рис. 4б, поверхность кварца покрыта ямками трех оттенков: светлыми, серыми и черными. Светлые округлые ямки имеют диаметр до 0.2 мкм и глубину до 4 нм. Серые ямки – несколько большего диаметра и большей глубины. Формы черных ямок с плотностью  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , размером до 0.3–0.4 мкм и глубиной до 10 мкм более разнообразны. Наряду с округлыми углублениями встречаются продолговатые ямки, иногда пары ямок, соединенные под некоторым углом. Можно полагать, что большая часть самых светлых ямок сформировалась на последнем, третьем этапе очистки от осажденной пленки алюминия. Темные, самые глубокие ямки – это результат трехкратной очистки от Al и трехкратного флуенса чистящих ионов водорода и азота. Их неправильная форма связана с “отрицательной” коалесценцией ямок, когда кварцевая перегородка между соседними ямками удаляется распылением с повышенной скоростью. Шероховатость поверхности увеличилась от значения  $R_q = 1.25 \text{ нм}$  на исходной, механически полированной поверхности (рис. 4а) до  $R_q = 4.1 \text{ нм}$  на очищенной от металла поверхности (рис. 4б).

Если профиль механически полированной поверхности (горизонтальная линия, по центру снимка) демонстрирует хаотическое распределение неровностей (рис. 5а), то профиль очищенной

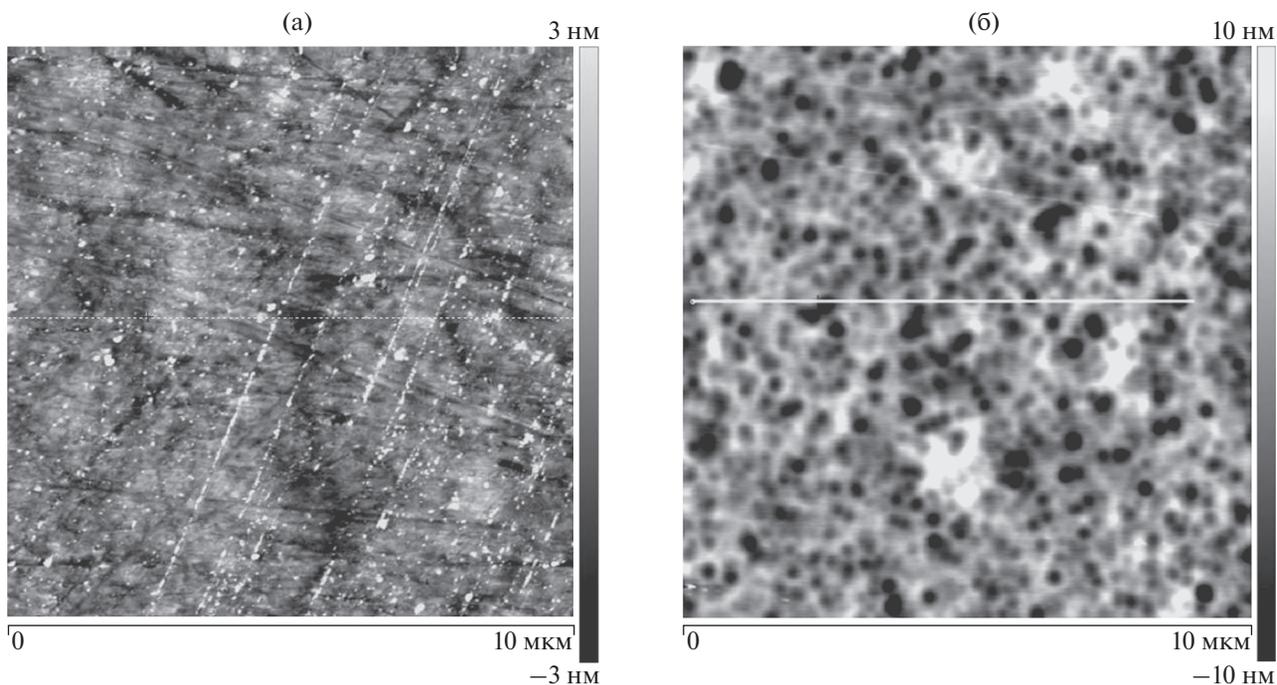
поверхности показывает наличие ямок трех сортов, различаемых по глубине и диаметру в соответствии с тремя циклами опытов (рис. 5б).

Одно из предположений, что образование множества округлых ямок связано с аморфной структурой оптического кварца. Однако округлые ямки были обнаружены и на поверхности монокристаллического лейкосапфира с  $c$ -плоскостью (0001), параллельной поверхности (рис. 6а). Режимы распыления сапфира в этом случае были точно такие же, как и кварца. В то же время в случае сапфира общий рисунок ансамбля (совокупности) дефектов существенно отличается от рисунка “сотовой” структуры на кварце.

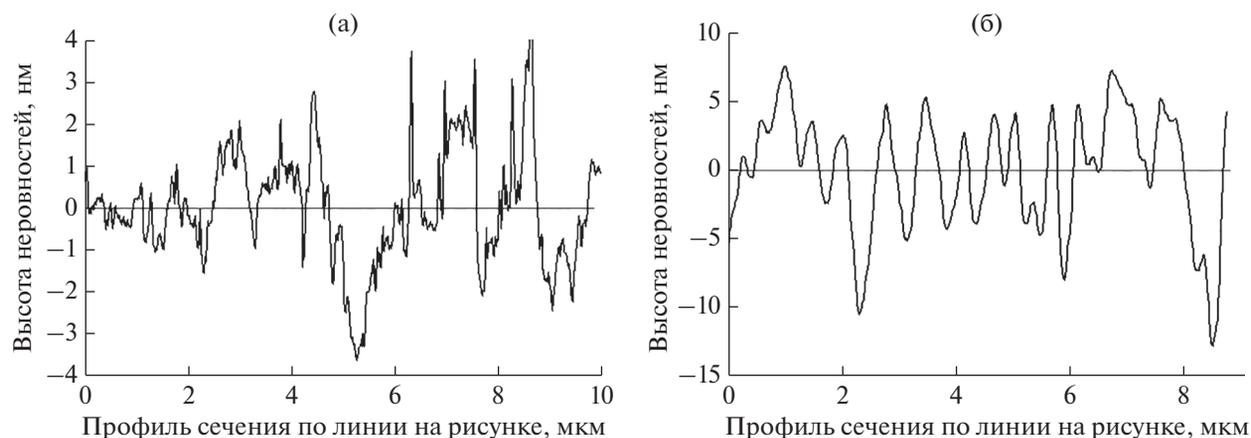
Возможно, “сотовая” структура своим формированием обязана межфазным реакциям между Al и кварцем в результате известного явления ионного перемешивания [21–23] на последних стадиях распыления алюминиевой пленки при ее средних толщинах масштаба 1 нм. Сравнение очищенной от Al поверхности кварца с поверхностью, полученной в плазме того же состава, но без предварительного нанесения Al, позволяет считать такое предположение правдоподобным. Действительно, в этом эксперименте шероховатость кварца уменьшалась до  $R_q = 0.56 \text{ нм}$  на площади  $2 \times 2 \text{ мкм}$  (рис. 6б). Полученную поверхность с очень низкой шероховатостью, на которой ямки не были замечены, мы назвали “паркетной” поверхностью.

Ионное перемешивание, вызванное имплантацией первично выбитых атомов, в случае пленок Ве должно иметь место. Одновременно с интенсификацией перемешивания возрастет и вероятность протекания реакций обмена между оксидом и бериллием.

Если сотовая структура есть результат ионно-стимулированной реакции между Al и кварцем, в



**Рис. 4.** АСМ-изображение исходной поверхности КУ-1,  $R_q = 1.25$  нм (а) и после трехкратной очистки от пленок Al в плазме  $H_2/10\% N_2$ ,  $R_q = 4.1$  нм (б).



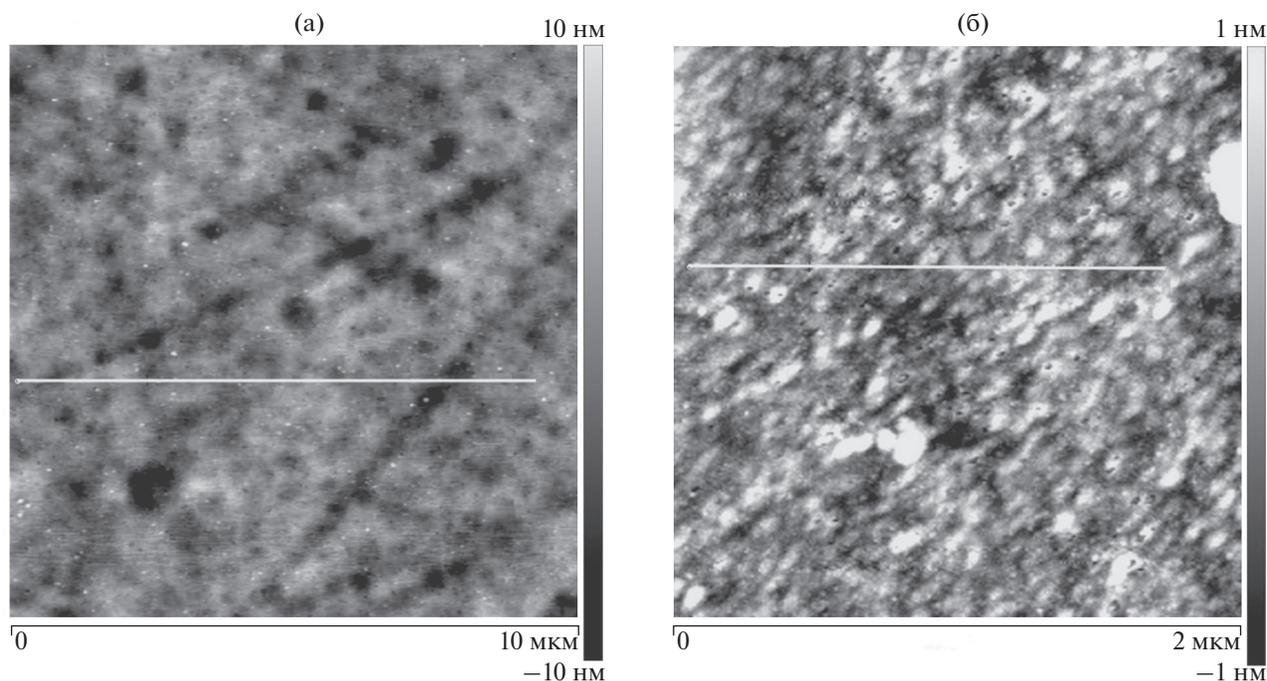
**Рис. 5.** Профили по белым линиям исходной поверхности КУ-1 (а) и поверхности после очистки от пленок Al в плазме  $H_2/10\% N_2$  (б).

результате которой кварц частично восстанавливается, а Al окисляется, то этот процесс, вероятно, должен интенсифицироваться при облучении при повышенных температурах или при отжиге композиции Al/SiO<sub>2</sub>. Опыт с отжигом описан во второй серии экспериментов.

Пластины КУ-1 с нанесенными пленками Al (толщина 30 нм) и отожженные в вакууме ( $10^{-4}$  Па при  $T = 300^\circ C$  в течение 0.5 ч) выдерживали в плазме  $H_2/10\% N_2$  в течение 1.1 ч. При этом вместе с удаленной пленкой Al был распылен слой кварца толщиной около 140 нм.

После процедуры очистки КП света пластины понизился примерно на 1% в коротковолновой области спектра (рис. 7). При просмотре в оптическом микроскопе на поверхности очищенного кварца можно было видеть выступы и впадины с поперечными размерами 1–5 мкм (рис. 1г), которых не было на исходной поверхности.

Как показали исследования поверхности, показанной на рис. 1г, методом АСМ (рис. 8а), плотность глубоких ямок (диаметр 0.2–0.3 мкм, глубина 5–15 нм) возросла примерно вдвое (до  $2 \times 10^8$  см<sup>-2</sup>), по сравнению с предыдущим экспериментом, при меньшем в три раза времени экспозиции в плазме. Часть темных ямок окаймлена



**Рис. 6.** АСМ-изображение поверхности лейкосапфира после очистки от пленок Al в плазме  $H_2/10\% N_2$ ,  $R_q = 2.6$  нм (а) и поверхности кварца после экспозиции в плазме  $H_2/10\% N_2$  в течение 12 ч, стравлено 1633 нм,  $R_q = 0.565$  нм. Выборки  $10 \times 10$  мкм (а) и  $2 \times 2$  мкм (б).

светлыми обводами (выступами) высотой 5–10 нм и шириной 0.1–0.2 нм (рис. 8б). Ямки на оставшемся следе от царапины (слева внизу, рис. 8а) практически контактируют одна с другой. Встречаются и сдвоенные ямки.

Анализ изображений позволил предположить, что ямки сформировались в результате локальных реакций между Al и кварцем, сопровождавшихся ускоренным распылением продуктов этих реакций и частичным выносом продуктов по внешнему периметру ямок. Причем избиратель-

ными локальными местами химического взаимодействия являлись как дефекты поверхности кварца, так и, возможно, островковое состояние металлической пленки на последних стадиях ее удаления.

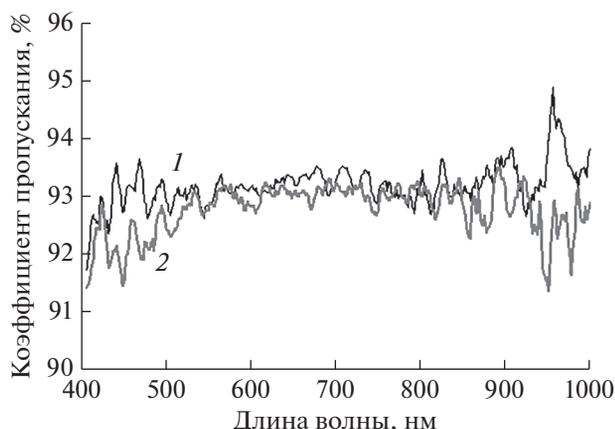
### ШЕРОХОВАТОСТЬ, СПМ-ФУНКЦИИ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА КВАРЦЕВЫМИ ОКНАМИ

Общее рассеяние света, вызванное шероховатостью поверхности, складывается из рассеяния в обратном направлении (отражение) и в прямом направлении (пропускание). Приведенные в разделе выше, значения шероховатости на два порядка меньше минимальной длины волны  $\lambda = 400$  нм измеренных спектров. В таком случае отношение потока рассеяния к падающему потоку ( $TS$  – total scattering) в обоих направлениях хорошо описываются единой формулой (1) [24, 25]:

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

где для рассеяния в обратном направлении  $A$  – коэффициент отражения (для кварца он равен 0.035) и  $n = -1$ , а для рассеяния в прямом направлении  $A$  – коэффициент пропускания (для кварца он равен 0.965) и  $n$  – показатель преломления кварца, равный 1.46.

В формуле (1)  $\sigma_{rel}$  – это шероховатость в диапазоне пространственных частот от 0 до величины  $1/\lambda$ . Шероховатость при больших частотах не вносит вклад в рассеяние света. Величина  $\sigma_{rel}$  рассчиты-



**Рис. 7.** КП света исходной пластиной кварца КУ-1 (1) и после осаждения 30 нм пленки Al, нагрева до 300°C и последующей очистки в ВЧ-плазме  $H_2/10\% N_2$  в течение 1.17 ч (2).

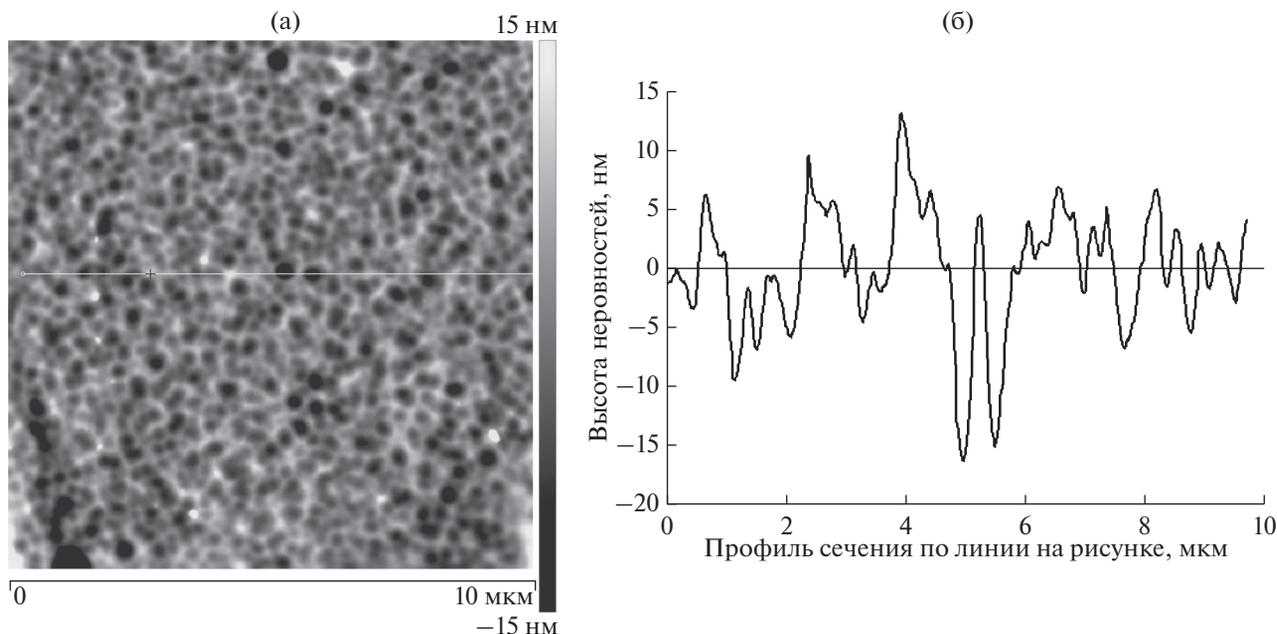


Рис. 8. АСМ-изображение поверхности после очистки в плазме  $\text{H}_2/10\% \text{N}_2$  (1.1 ч). Пластина КУ-1 с нанесенной пленкой Al предварительно была отожжена при  $300^\circ\text{C}$ . Шероховатость  $R_q = 4.4 \text{ nm}$  (а), профиль по белой линии (б).

вается интегрированием двумерных 2М-СПМ с размерностью  $\text{nm}^4$  [26] в диапазоне задаваемых частот, что выполняется в программе АСМ-прибора. Для пластины, показанной на рис. 8, эта величина составила  $4.5 \text{ nm}$ . Следует отметить, что шероховатость  $\sigma_{\text{rel}}$  примерно равна  $R_q$ , если интегрирование проводится по всему интервалу частот  $f$  для рассматриваемого изображения АСМ.

Подстановка значений в формулу (1) дает для обратного потока  $TS = 6 \times 10^{-4}$ , а для прямого  $9 \times 10^{-4}$ . В предположении, что обратная сторона пластины кварца не увеличивает величину рассеяния в прямом направлении, вышеприведенные оценки показывают, что вклад рассеяния ( $TS = 9 \times 10^{-4}$ ) на порядок меньше колебаний фона при измерении пропускания и, естественно, не могло быть зафиксировано.

За развитием топографии поверхностей можно проследить с помощью построения одномерных функций спектральной плотности мощности (1М-СПМ-функция с размерностью  $\text{nm}^3$ ) [26]. 1М-СПМ-функция показывает распределение неровностей по пространственным частотам вдоль горизонтальной или вертикальной линий на поверхности. Для поверхностей кварца эти функции только незначительно зависели от направления сканирования, что говорит об изотропности поверхности. Это качественно следует и из просмотра АСМ-изображения на рис. 8.

Сравнение трех функций 1М-СПМ (исходной пластины кварца и двух пластин, экспонированных в ВЧ-плазме (рис. 9)), показывает, что очистка кварца плазмой  $\text{H}_2/10\% \text{N}_2$  сопровождалась изменением всего спектра частот, формирующих

рельеф (рис. 9, линии 1, 2 и 3). После очистки низкочастотная составляющая шероховатости ( $0.1\text{--}3.5 \text{ мкм}^{-1}$ ) увеличилась до  $R_q = 4.5 \text{ nm}$  и в три раза превысила шероховатость исходной поверхности. Однако в среднем и высокочастотном диапазоне ( $3.5\text{--}25 \text{ мкм}^{-1}$ ) шероховатость уменьшилась до величин  $R_q = 0.45 \text{ nm}$  в два раза меньшей начальной шероховатости, сформированной при механической полировке. Между отмеченными частотными диапазонами появилась резкая граница ( $3.5\text{--}3.7 \text{ мкм}^{-1}$ ). Два противоположных процесса: увеличение шероховатости на низких частотах и уменьшение шероховатости в остальном частотном диапазоне, позволяют предположить, что наряду с огрублением поверхности из-за распыления частиц Al-Si-O, имел место процесс латеральной миграции и сглаживания за счет разрыва связей поверхностных атомов с нижележащими атомами аморфного кварца, поверхностной миграции и осаждения на дефектах.

Если увеличенные значения шероховатости связаны с предварительным осаждением на кварц пленки металла и эффекта ионного перемешивания, то длительное распыление и полное удаление Al из поверхностных слоев кварца должно приводить к постепенному переходу от сотовой поверхности к молекулярно гладкой поверхности с шероховатостью на уровне  $R_q < 1 \text{ nm}$ . Ранее [12] было отмечено, что после экспозиции оптического кварца КУ-1 в плазме смеси  $\text{D}_2/25\% \text{N}_2$  без предварительного нанесения пленки Al и толщине удаленного слоя  $1.2 \text{ мкм}$ , шероховатость оптически полированной поверхности понижалась с  $R_q = 1.25\text{--}1.3 \text{ nm}$  до значений  $R_q = 0.57 \text{ nm}$ . Про-

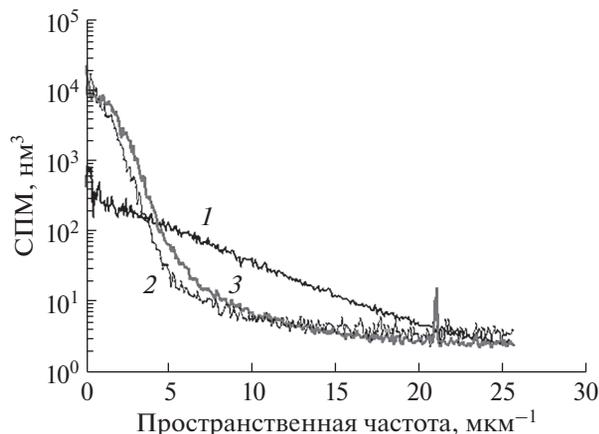


Рис. 9. Одномерные 1М-СПМ-функции исходной поверхности кварца КУ-1 (1), поверхности после трехкратной чистки от пленок Al (3.3 ч) (2), однократной чистки от предварительно отожженной при 300°C пленки Al (1.1 часа) (3) в плазме  $H_2/10\% N_2$ .

цесс понижения шероховатости при распылении кварца в аргоне описан в работах [27, 28].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одно из возможных объяснений перечисленных особенностей изложенных опытов следующее. На последних этапах распыления, когда толщина пленки Al масштаба 5 нм и менее, Al вступает в реакцию с кварцем, образуя кластеры Al–O. При этом пленка Al распадается на островки. Роль процесса агломерации пленок металла является определяющей в формировании сотовой рельефа поверхности кварца после очистки от металла. Кроме кластеров Al–O возникают соответственно кластеры Si–O. И те, и другие распыляются с большей скоростью в отличие от мест, где эта реакция не прошла. В результате получаем ямки. Но эта поверхность с ямками неустойчива. Если Al нет, то она постепенно при дальнейшем распылении будет сглаживаться.

Проведенные эксперименты показали, что очистка кварца от металла с большим сродством к кислороду, например Al, в восстановительной газовой среде сопровождается частичным восстановлением кварца, формированием областей с повышенной скоростью распыления и формированием огрубленного рельефа.

Можно полагать, что если после удаления пленки Al, продолжить процесс плазменного распыления в смеси водорода с азотом, то можно достичь стационарного состояния рельефа с  $R_q < 1$  нм.

При многократном чередовании осаждения металла и его плазменном распылении форма стационарного рельефа может быть выявлена в более длительных опытах.

Ионное перемешивание, вызванное имплантацией первично выбитых атомов, в случае пленок Be должно иметь место. Одновременно с ин-

тенсификацией перемешивания возрастет и вероятность протекания реакций обмена между оксидом и Be. После удаления пленки Be следует ожидать огрубление поверхности кварца. По отношению к рассмотренным процессам очистки Al является приемлемым аналогом Be.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплошные пленки Al толщиной 10–30 нм, полученные термическим осаждением при 20°C на поверхности оптического плавленого кварца, представляют неустойчивую структуру. При отжиге до 300°C или ионном облучении в пленках Al может происходить собирательная рекристаллизация (в английской литературе – агломерация) с увеличением толщины вновь сформированных островков металла.

Процесс очистки оптических кварцевых пластин ( $R_q < 2$  нм) с помощью низкоэнергетической плазмы условно можно разделить на три стадии. На первой стадии при толщине пленок Al 1–5 нм включается процесс ионного перемешивания с химическими реакциями между Al и  $SiO_2$  с образованием промежуточных, неустойчивых оксидов алюминия и кремния. На второй стадии очистки при практически полном удалении Al и слоя кварца толщиной до 0.3 мкм формируется сотовая структура из ямок субмикронного размера глубиной 3–20 нм. На третьем этапе облучения при удалении слоя кварца масштаба 1 мкм сотовая, промежуточная неустойчивая структура с  $R_q > 2$ –5 нм постепенно переходит в стационарную структуру с молекулярно гладкой поверхностью и с шероховатостью  $R_q < 1$ –2 нм.

При многократных циклах конденсации металла и плазменной очистки формирование поверхностных структур на кварце заканчивается на второй стадии с увеличенными значениями  $R_q > 4$  нм и возможным присутствием промежуточных оксидов кварца и конденсируемого металла.

Численные оценки интегрального рассеяния света шероховатой поверхностью кварца в прямом и обратном направлении показали, что уменьшение пропускания за счет рассеяния не превышает несколько десятых процента, что согласуется с данными измерений.

Наблюдаемые в данной работе изменения коэффициента пропускания света в диапазоне длин волн 400–1000 нм кварцевыми пластинами во всех экспериментах не превышали долей процента при увеличении среднеквадратичной шероховатости  $R_q$  от 1 до 4.5 нм с формированием в поверхностном слое нитридов и субоксидов кремния. Стабильность светопропускания кварца при напылении Al и последующей длительной выдержке в плазме позволяют считать рассматриваемую методику очистки перспективной для использования в ИТЭР.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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>
2. *Dmitriev A.M., Babinov N.A., Bazhenov A.N., Bukreev I.M. et al.* // Fusion Engineering and Design. 2019. V. 146. P. 1390.
3. *Orlinski D.V., Gritsyna V.T.* // Problems of Atomic Science and Technology. 2000. № 3. Series: Plasma Physics (5). P. 60.
4. *Marot L., Linsmeier C., Eren B. et al.* // Fusion Engineering and Design. 2013. V. 88. P. 1718.
5. Окисление металлов. Под ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1968. 500 с.
6. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.S. et al.* // J. Physical and Chemical Reference Data. 1982. V. 11. Supplement № 2. P. 2.
7. *Prabripataloong K., Piggott M.R.* // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 3. P. 430.
8. *Deqing W., Ziyuan S.* // J. Materials Synthesis and Processing. 2001 V. 9. № 5. P. 241.
9. *Veprek S., Wang C., Veprek-Heijman M.G.J.* // J. Vac. Sci Technol. A. 2008. V. 26. № 3. P. 313.
10. *Kaloyeros A.E., Jove F.A., Goff J., Arkles B.* // ECS J. Solid State Science and Technology. 2017. V. 69. P. P691.
11. *Li H.* // PhD Thesis. University of Wollongong, Australia. 2016. P. 38.
12. *Городецкий А.Е., Буховец В.Л., Маркин А.В., Золотаревский В.И., Залавутдинов Р.Х. и др.* // ЖТФ. 2021. Т. 91. В. 2. С. 299. <https://doi.org/10.21883/JTF2021.02.50366.180-20>
13. *Waldo R.A., Militello M.C., Gaarenstroom S.W.* // Surface and Interface Analysis. 1993. V. 20. P. 111.
14. *Loo J.J.G.P.* // Philips Electronics N.V. 1998. № 5 Un-classified Report 807/98. P. 24.
15. *McPeak K.M., Jayanti S.V., Kress S.J.P. et al.* // ACS Photonics. 2015. V. 2. P. 326. <https://doi.org/10.1021/ph5004237>
16. *Liu X., Zhang Y., Beausir B. et al.* // Acta Materialia. 2015. V. 97. P. 338.
17. *Boragno C., Buantier de Mongeot F., Felici R.* // Phys. Rev. 2009. B 79. P. 155443. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB79.155443>
18. *Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А.* // Структурные превращения в тонких пленках М.: Металлургия, 1988. 325 с.
19. *Ertl G., Thiele N.* // Application of Surface Science. 1979. V. 3. P. 99.
20. *Cova P., Paulin S., Masut R.A.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 9. P. 094903.
21. *Was G.S., Eridon J.M.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1987. V. 24/25. P. 557.
22. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Под Р. Бериша М.: Мир, 1984. 330 с.
23. *Linsmeier Ch., Renelt M., Schmid K.* // J. Nuclear Materials. 2011. V. 415. P. S212.
24. *Harvey J.E., Schroder S., Choi N., Duparre A.* // Optical Engineering. 2012. V. 519. № 1. P. 013402.
25. *Pfisterer R.N.* // Optics & Photonics News. 2011. № 10. P. 16.
26. *Jacobs T., Junge T., Pastewka L.* // Surface Topography: Metrology and Properties. 2017. V. 5. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/aa51f8>
27. *Вайнер Ю.А., Зорина М.В., Пестов А.Е. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 5. <https://doi.org/10.7868/S0207352815080156>
28. *Chkhalo N.I., Churin S.A., Mikhaylenko M.S. et al.* // Applied Optics. 2014. V. 22. № 17. P. 20094. <https://doi.org/10.1364/OE.22.020094>

## Plasma Cleaning of the Optical Quartz KU-1 from Aluminum Films

A. E. Gorodetsky<sup>1,\*</sup>, A. V. Markin<sup>1</sup>, V. L. Bukhovets<sup>1</sup>, V. I. Zolotarevsky<sup>1</sup>, R. Kh. Zalavutdinov<sup>1</sup>, E. E. Mukhin<sup>2</sup>, A. G. Razdobarin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

<sup>2</sup>*Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

\*e-mail: aegorodetsky@mail.ru

In tokamaks and other fusion power devices, the intensity of the light emitted by the plasma and passing through the diagnostic quartz windows may decrease due to first-wall materials (Be in ITER) sputtered and re-deposited on the window surface facing the plasma. In the carried out experiments the aluminum films (analog of Be) were removed from the surface of fused silica KU-1 in plasma of an RF discharge in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture, prototyping one of the in-situ cleaning techniques. The admixture of nitrogen to the hydrogen plasma increases the sputtering rate of aluminum films. Using XPS and AFM, we demonstrate that the cleaning is accompanied by weak reduction of quartz, nitriding with the addition of nitrogen, and the formation of a “honeycomb” structure with increased roughness. These processes are more pronounced with repeated deposition of Al and subsequent cleaning. A partial change in the stoichiometry of the surface layers and an increase in the roughness from 1.3 to 4.5 nm did not change, within 1%, the light transmittance in the range 400–1000 nm. Numerical estimates of the forward and backscattering of light by the rough quartz surface have shown that the reduction in transmission due to scattering does not exceed a few tenths of a percent, which is in agreement with the measurement data. Thus, the demonstrated stability of the quartz transmittance during the deposition of aluminum and subsequent long exposure in the plasma of an RF discharge makes it possible to consider the cleaning technique under consideration as promising for use in ITER.

**Keywords:** quartz KU-1, aluminum films, high-frequency discharge, hydrogen, nitrogen, cleaning, atomic force microscopy, PSD function, light transmission.