

06

Высокоотражающее серебряное зеркало в условиях отжига и гидротермальной коррозии

© И.Б. Терещенко^{1,2}, Г.В. Марчий¹, Д.С. Самсонов^{1,2}, Е.Е. Мухин^{1,2}, Ю.В. Капустин³, В.Д. Калганов⁴, А.Р. Губаль¹, И.М. Комаревцев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² ООО „Спектрал-Тех“, Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

⁴ Междисциплинарный ресурсный центр по направлению „Нанотехнологии“

Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: i.tereschenko@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 октября 2024 г.

В окончательной редакции 30 октября 2024 г.

Принято к публикации 2 ноября 2024 г.

Высокоотражающее тонкопленочное покрытие на основе Ag для зеркала оптической диагностики токамака ИТЭР испытано в условиях отжига при 250–310 °С и воздействия пара. Рост зерен Ag, вызванный повышенной температурой, идентифицирован как основная причина ухудшения отражательной способности и структуры покрытия. Коррозионное воздействие пара эффективно парируется наноламинатной барьерной композицией $\text{SiN}_x/(\text{SiO}_x/\text{SiN}_x)^2$ поверх слоя Ag.

Ключевые слова: серебряные зеркала, тонкие пленки, оптические покрытия, рост зерен, коррозия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.05.59899.20136

Внутривакуумная часть системы сбора рассеянного излучения проектируемой диагностики томсоновского рассеяния (ДТР) в диверторе токамака ИТЭР состоит из семи крупногабаритных зеркал, разделенных на два канала с пятью последовательными отражениями в каждом. Оптический коэффициент передачи этой системы при действии эксплуатационных нагрузок должен сохраняться в течение всей работы ИТЭР (20 лет) на уровне ≥ 0.5 в полосе 540–1100 nm. Для этого требуется обеспечить коэффициент зеркального отражения всех зеркал, кроме „первого“, не ниже $R = 0.9$ [1]. В отличие от „первого“ зеркала, подверженного загрязнению потоками материала эродирующей первой стенки и эрозии потоками быстрых частиц, условия эксплуатации последующих „вторых“ зеркал потенциально допускают использование тонкопленочных покрытий, для которых достижимо $R \geq 0.9$. Основные эксплуатационные риски для покрытия в вакуумном объеме ИТЭР — многократное термоциклирование в диапазоне 70–250 °С и гидротермальная коррозия при 30–250 °С при аварии с выбросом пара охлаждающей воды.

Жесткие условия эксплуатации ограничивают перечень материалов, применимых для оптических поверхностей внутри вакуумного объема ИТЭР. Хорошо исследованные в этом качестве Rh, Mo, нержавеющая сталь имеют $R \leq 0.8$. Высокую эффективность показывают многослойные интерференционные диэлектрические покрытия [2], однако их применение для крупногабаритных зеркал ДТР сопряжено со значительными технологическими сложностями.

Высокоотражающие тонкопленочные покрытия на основе Ag много лет исследуются и успешно применяются в оптических приборах, работающих в коррозионной среде, либо при тепловых нагрузках: геофизическая, астрономическая, орбитальная оптика, солнечная энергетика [3]. Наиболее стойкие из упоминаемых в литературе покрытия такого рода состоят из отражающего слоя Ag и интерфейсных слоев NiCr или NiCrN_x , защищенных барьерной композицией из одного или нескольких слоев прозрачных диэлектриков [4,5]. Антикоррозионная функция покрытий этой структуры строится на бездефектности и инертности барьерной композиции [6]. Барьерная функция значительно усиливается при использовании так называемых наноламинатов — большого количества тонких слоев [7]. Известные исследования устойчивости к гидротермальной коррозии оптических покрытий на основе Ag с барьерной защитой проводились при температурах не выше 100 °С, в то время как поликристаллическая пленка Ag подвержена деградации вследствие роста зерен при температуре, приближающейся к ~ 0.36 температуры плавления ($0.36T_m \approx 170$ °С) [8].

В настоящей работе представлены некоторые результаты исследования трех вариантов отражающего покрытия на основе Ag с интерфейсными слоями NiV и наноламинатной барьерной композицией (см. таблицу). Все слои осаждали при помощи высокочастотного магнетрона на подложку Ø20 mm из стали 316L(N)-IG, отполированную до среднеквадратической шероховатости $S_q \sim 3$ nm. Толщина барьерной композиции в каждом случае составляла 30 nm. Образцы отжигали в вакууме, а затем экспонировали в водяном паре с температурным

Исследованные конструкции серебряных зеркал

Образец	Конструкция покрытия	Толщины слоев, nm	Режим отжига
A	Подложка/NiV/Ag/NiV/SiN _x	50/190/0.5/30	310 °C, 3 h
B	Подложка/NiV/Ag/NiV/SiN _x /SiO _x /SiN _x	50/190/0.5/10/10/10	
C	Подложка/NiV/Ag/NiV/SiN _x /(SiO _x /SiN _x) ²	50/120/0.5/6/(6/6) ²	250 °C, 5 h

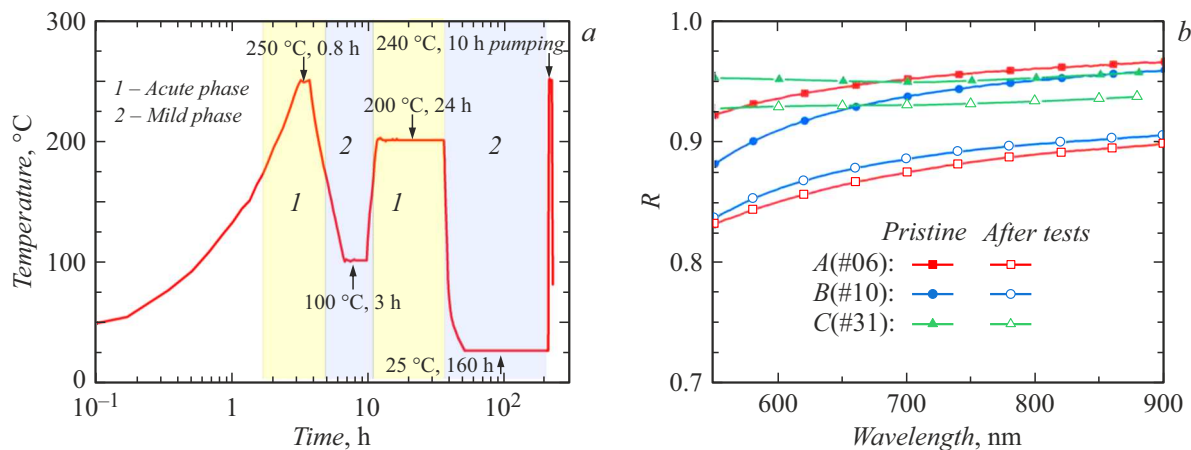


Рис. 1. *a* — температурный профиль экспозиции зеркал в водяном паре, моделирующий аварию с прорывом пара в ИТЭР; *b* — спектральная характеристика зеркального отражения образцов A, B, C до и после испытаний.

профилем, моделирующим аварию с прорывом пара в ИТЭР [9] и приведенным на рис. 1, *a*.

Зеркальное отражение (рис. 1, *b*) образцов A и B в полосе 500–900 nm до испытаний было выше, чем для образца C, однако в отличие от последнего в результате испытаний снизилось на ~8–10%, в то время как у образца C отражение снизилось на 2.5%.

С помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) выявлены наиболее часто встречающиеся дефекты покрытий, возникшие после испытаний: 1) отслоение барьерного покрытия; 2) локальные прорывы барьерного покрытия с последующей коррозией слоя Ag; 3) рост зерен в поликристаллическом слое Ag с образованием пустот между зернами и отдельных крупных и особенно крупных зерен (до 1 μm), но без сплошного разрушения барьерного покрытия.

Явное отслоение барьерного покрытия произошло только на образце A (вставка на рис. 2). Локальные прорывы барьерного слоя наблюдались на образцах A и B, в то время как на образце C они выявлены не были даже в местах образования крупных зерен Ag. Авторы полагают, что многослойная барьерная композиция лучше релаксирует тангенциальные напряжения, возникающие при повышении температуры на границе со слоем Ag из-за разности коэффициентов теплового линейного расширения и роста зерен [10]. Кроме того, увеличение количества интерфейсов повышает устойчивость структуры к сквозному прорастанию дефектов, возникающих при осаждении покрытия [11].

Причиной появления локальных дефектов (рис. 2, *a*) может быть как развитие трещин, изначально присутствовавших в барьерном покрытии, так и его повреждение из-за напряжений, возникающих при росте отдельных особенно крупных зерен Ag или десорбции рабочего газа, накопленного в пленке Ag в процессе осаждения. Отдельные частицы Ag размером ~1 μm также встречались на поверхности слоя Ag и до испытаний и представляют собой, по-видимому, микрокапли материала мишени магнетрона, возникающие при действии на ее поверхность микродуг в процессе осаждения. Протекание коррозионных процессов возле локальных дефектов подтверждается следами Cl и S, регистрируемыми вблизи них с помощью энергодисперсионного спектрометра.

Рост зерен Ag при повышенной температуре наблюдался как на поверхности (рис. 2, *b*), так и в объеме. На образцах A и B, которые отжигали при температуре 310 °C, этот эффект был выражен сильнее, чем на образце C, который отжигали хотя и дольше, но при температуре 250 °C (в ~2 раза для образцов A и B и в ~1.5 раза для образца C согласно результатам рентгеноструктурного анализа). Увеличение шероховатости и образование полостей на поверхности Ag привели к снижению зеркального отражения [12]. Площадь таких дефектов составляет ~5% площади поверхности образца B, что сопоставимо с величиной снижения отражения и намного больше площади, занимаемой хотя и крупными, но локальными дефектами на образце A.

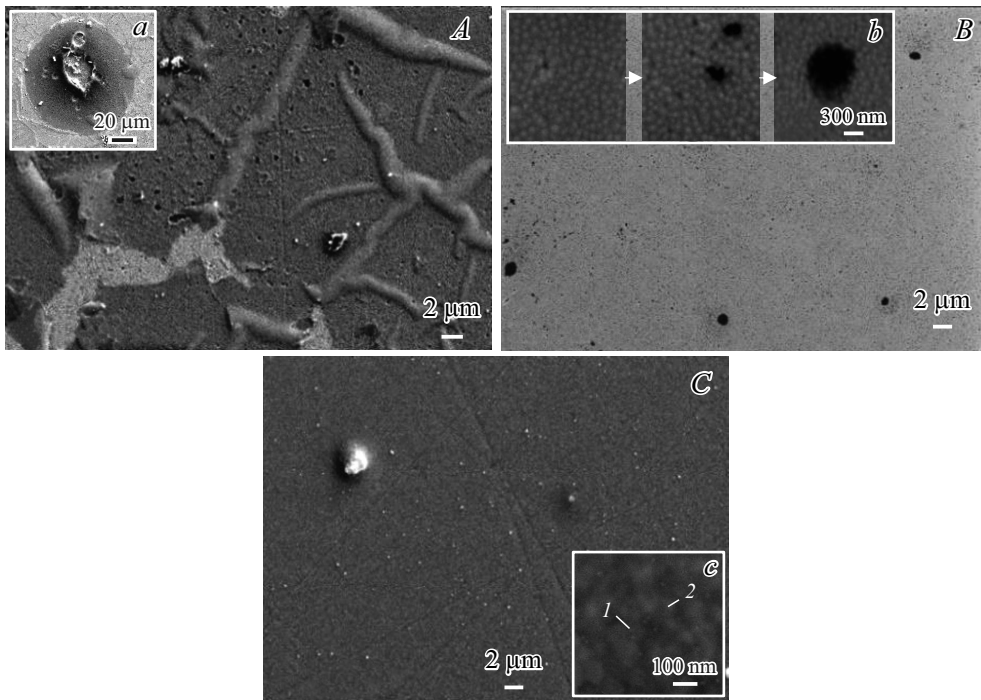


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образцов *A*, *B* и *C* после испытаний. На вставках: *a* — локальный прорыв барьерного покрытия с коррозией слоя Ag; *b* — эволюция пустот в слое Ag при росте зерен; *c* — сферические частицы (1) размером ~ 20 нм на границах зерен Ag (2).

На образце *C* полости практически отсутствуют, что можно объяснить тем, что температура отжига влияет на рост зерен сильнее, чем время. Нарушение барьерного покрытия может приводить к доступу кислорода, что увеличивает скорость поверхностной диффузии Ag в 100 раз [13], а значит, как и повышенная температура, увеличивает скорость роста зерен.

В последнее время активно исследуется механизм термодинамического подавления роста зерен поликристалла с помощью зернограничной сегрегации примеси. Зернограничная сегрегация примеси в поликристалле — превышение ее концентрации в границах зерен над концентрацией в зерне — сильно выраженное явление в системе Ag(Ni) [14]. Внедрение примеси Ni происходит либо из содержащих его интерфейсных слоев, либо путем соосаждения Ag : Ni. Известные теоретические модели этого явления предсказывают, что Ni является одним из элементов, введение которого в поликристалл Ag способно подавить рост его зерен [14]. Однако с увеличением длительности отжига Ni будет диффундировать в более глуболежащие границы зерен, и его концентрации может не хватить для подавления роста приповерхностных зерен. Также при этом существует возможность преципитации Ni, т.е. образования зерен кристаллического Ni (рис. 2, *c*), которая приведет к уменьшению его концентрации в сегрегированном состоянии и ослаблению эффекта подавления роста зерен Ag.

Круг явлений, наблюдаемых в результате испытаний образцов покрытия, достаточно широк. При дальнейших исследованиях следует стремиться изолировать их: например, выполнять диагностику после „острой“ фазы воздействия ($T > 170$ °C) и несколько раз на протяжении более продолжительной „спокойной“ фазы (рис. 1, *a*), а также изучить влияние описанных факторов на слои покрытия по отдельности.

Авторы полагают, что рост зерен Ag является наиболее сложноустраняемым фактором деградации барьерного слоя. Наноламинатная барьерная композиция представляется предпочтительной для применения в условиях циклических тепловых нагрузок.

Для следующего цикла исследований выполняется модернизация установки для нанесения покрытий, направленная на снижение парциального давления O в остаточной атмосфере, ведется развитие теоретической модели сегрегации Ni в Ag с целью определения оптимальной его концентрации, а также исследование технологических приемов его внедрения в поликристаллическую пленку Ag.

Финансирование работы

Работа выполнена частично при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение FFUG-2024-0034), частично за счет средств Государственного контракта № Н.4к.241.09.23.1060 в рамках проекта ИТЭР. Микроанализ образцов покрытия

выполнен при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (шифр проекта АААА-А19-119091190094-6).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.S. Samsonov, I. Tereschenko, E.E. Mukhin, A. Gubal, Y. Kapustin, V. Filimonov, N. Babinov, A. Dmitriev, A. Nikolaev, I. Komarevtsev, A. Koval, A. Litvinov, G. Marchii, A. Razdobarin, L. Snigirev, S. Tolstyakov, G. Marinin, D. Terentev, A. Gorodetsky, R. Zalavutdinov, A. Markin, V. Bukhovets, I. Arkhipushkin, A. Borisov, V. Khripunov, V. Mikhailovskii, V. Modestov, I. Kirienko, I. Buslakov, P. Chernakov, A. Mokeev, M. Kempenaars, P. Shigin, E. Drapiko, *Nucl. Fusion*, **62** (8), 086014 (2022). DOI: 10.1088/1741-4326/ac5368
- [2] A. Krimmer, E. Rosenthal, E. Andreenko, I. Orlovskiy, H.J. Allelein, Ph. Mertens, O. Neubauer, *Fusion Eng. Des.*, **96-97**, 817 (2015). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2015.06.061
- [3] A. Antonaia, M.L. Addonizio, S. Esposito, M. Ferrara, A. Castaldo, A. Guglielmo, A. D'Angelo, *Surf. Coat. Technol.*, **255**, 96 (2014). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.045
- [4] K.A. Folgner, C.-T. Chu, Z.R. Lingley, H.I. Kim, J.-M. Yang, J.D. Barrie, *Appl. Opt.*, **56** (4), C75 (2017). DOI: 10.1364/AO.56.000C75
- [5] D.A. Sheikh, S.J. Connell, R.S. Dummer, *Proc. SPIE*, **7010**, 70104E (2008). DOI: 10.1117/12.789996
- [6] C.-T. Chu, P.D. Fuqua, J.D. Barrie, *Appl. Opt.*, **45** (7), 1583 (2006). DOI: 10.1364/AO.45.001583
- [7] S. Schwinde, M. Schürmann, N. Kaiser, A. Tünnermann, *Proc. SPIE*, **9627**, 96271R (2015). DOI: 10.1117/12.2191216
- [8] R. Dannenberg, E. Stach, J.R. Groza, B.J. Dresser, *Thin Solid Films*, **379** (1-2), 133 (2000). DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01570-4
- [9] *Specification_of_the_steam_and_humidity_RZC73S_v1_6* (2016).
- [10] E. Chason, P.R. Guduru, *J. Appl. Phys.*, **119** (19), 191101 (2016). DOI: 10.1063/1.4949263
- [11] A.G. Evans, J.W. Hutchinson, *Acta Met. Mater.*, **43** (7), 2507 (1995). DOI: 10.1016/0956-7151(94)00444-M
- [12] P. Jacquet, R. Podor, J. Ravaux, J. Teisseire, I. Gozhyk, J. Jupille, R. Lazzari, *Scripta Mater.*, **115**, 128 (2016). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.01.005
- [13] S.K. Sharma, J. Spitz, *Thin Solid Films*, **65** (3), 339 (1980). DOI: 10.1016/0040-6090(80)90244-8
- [14] M. Wagih, C.A. Schuh, *Acta Mater.*, **217**, 117177 (2021). DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117177