

УДК 620.193.2

Структура и оптические свойства тонких пленок оксида алюминия (Al_2O_3) после контакта с парами воды и после отжига в вакууме

А.Е. Городецкий,* А.В. Маркин, В.Л. Буховец, Т.В. Рыбкина,
Ю.М. Неволин и Р.Х. Залавутдинов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4, Россия*

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

Аннотация

Пленки оксида алюминия используются как слои с низким коэффициентом преломления в многослойных диэлектрических зеркалах, которые предполагается использовать в конструкциях оптических систем диагностики плазмы ИТЭР. В таких зеркалах пленка с низким коэффициентом преломления является внешним слоем. Помимо нормальных режимов работы ИТЭР предполагается ряд аварийных режимов, одним из которых является разрушение системы водяного охлаждения первой стенки, дивертора или бланкета. В этом случае вакуумная камера наполняется водяным паром, параметры которого зависят от локализации разрушения и от стадии работы реактора, в которой происходит авария. Максимальные параметры пара задаются специальной системой, которая ограничивает давление величиной 150 кПа, а максимальная температура 250°C может быть в случае, когда авария случается во время вакуумной тренировки камеры. В работе рассмотрены процессы взаимодействия водяного пара с аморфными пленками оксида алюминия, осажденными на стекло марки К-9 методом реактивного магнетронного напыления. Показано, что экспозиция пленки толщиной 300 нм при температуре 250°C и давлении пара 150 кПа в течение 2 часов сопровождается интенсивным гидроксигированием пленки и трансформацией всей массы оксидной пленки в гидроксиды. Это приводит к сильной деградации светопропускания, что может быть причиной изменения оптических свойств диэлектрического зеркала. В качестве продолжения работы планируется испытание в паре зеркал, в которых пленки с низким коэффициентом преломления будут чередоваться с пленками оксидов с высоким коэффициентом преломления, таких как оксиды гафния, тантала и циркония.

Ключевые слова: ИТЭР, аварийная ситуация прорыв воды, пленки оксида и гидроксидов алюминия.

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.; После доработки 25.01.2024 г.; Принята к публикации 29.01.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-1-87-105

1. Введение и постановка задачи

В строящемся во Франции международном термоядерном экспериментальном реакторе (ИТЭР) предполагается получить термоядерную мощность 500 МВт в одном импульсе (длительностью не менее 400 с). В ИТЭР будет осуществлена реакция синтеза между дейтерием (D) и тритием (T) в горячей плазме (при температуре $>150 \cdot 10^6$ K) в вакуумной камере, имеющей форму тора (Рисунок 1). В результате слияния ионов D и T образуется гелий и выделяется нейтрон. Гелий остается в плазме и нагревает её. Нейтрон с энергией 14 МэВ уходит сквозь первую стенку (1) и нагревает материал в blankets (2), расположенным за первой стенкой. Назначение blankets – улавливать высокоэнергичные нейтроны, образующиеся при термоядерной реакции. В нём нейтроны замедляются, выделяя тепло, которое отводится системой охлаждения. В конструкции ИТЭР плазма, удерживаемая магнитным полем, не касается первой стенки главной вакуумной камеры. Первая стенка, за счёт охлаждения водой, не будет нагреваться выше 240°C .

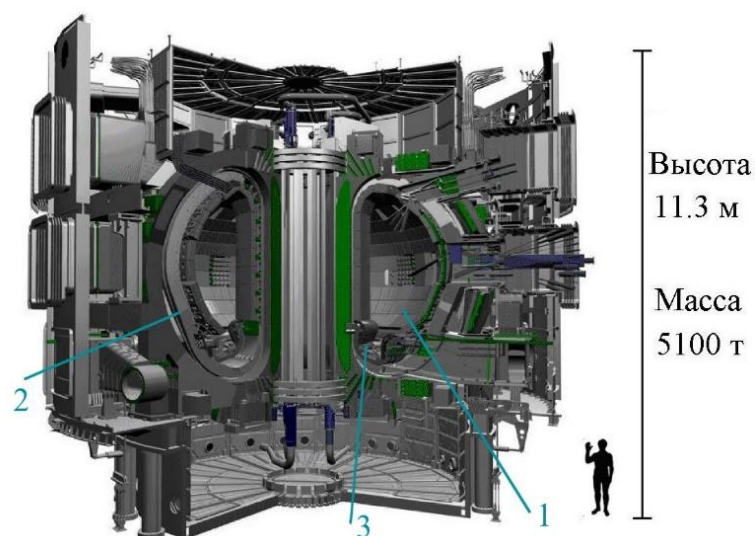


Рисунок 1. ИТЭР международный экспериментальный термоядерный реактор (эскиз) [1, 2].

В нижней части главной вакуумной камеры вдоль всего тора расположен дивертор (3). Дивертор служит для извлечения из плазмы загрязнений, попадающих туда из-за выбросов плазмы на первую стенку. Он работает в условиях больших плотностей потоков энергии и является критическим узлом реактора, имеющим ограниченный ресурс службы. Расчётные потоки тепла на стенку камеры в реакторе ИТЭР составляют $0,6 \text{ МВт/м}^2$, а на диверторе из-за периодического импульсного характера выбросов плазмы они могут достигать 20 МВт/м^2 . Дивертор также охлаждается проточной водой [3].

В одном из вариантов схемы охлаждения дивертора проточная вода поддерживается в режиме близком к кипению. В этом режиме дистиллированная вода начинает закипать, но ещё не кипит. Микроскопические пузырьки пара способствуют интенсивной конвекции, поэтому этот режим позволяет эффективно отводить тепло от нагретых поверхностей. Для контроля за состоянием воды в трубках на внешних поверхностях трубок предполагается установить акустические датчики.

Цель ИТЭР – показать возможность использования реакции слияния ядер D и T в качестве экологически чистого и безопасного источника энергии.

В ИТЭР присутствуют десятки оптических диагностик параметров плазмы в главной камере и в диверторе. Важными оптическими элементами оптических диагностик являются зеркала, расположенные в специальных патрубках в прямой видимости плазмы. В одном из вариантов оптической диагностики температуры и плотности плазмы в диверторе “диагностике томсоновского рассеяния (ДТР)”, рассеяние луча лазера на электронной компоненте плазмы, в качестве зеркал рассматриваются многослойные зеркала. Выбор многослойных диэлектрических зеркал для ввода лазерного излучения в ДТР обусловлен их высоким коэффициентом отражения (близким к 100%) в ограниченной области и их высокой лазерной стойкостью [4].

К зеркалам предъявляются очень высокие требования по радиационной стойкости, термостойкости, термоциклированию и т.д. Несмотря на признанную научной общественностью безопасность строящегося ИТЭР, инженерами прорабатываются различные возможные сценарии аварийных ситуаций и способы их исключения или преодоления.

Система охлаждения центральной вакуумной камеры ИТЭР содержит около двух десятков километров медных трубок диаметром 10 мм, по которым движется охлаждающая первую стенку, дивертор и бланкет дистиллированная вода. Одной из таких аварий может оказаться разрыв единичной или нескольких медных трубок системы водяного охлаждения реактора и попадание дистиллированной воды и пара в главную рабочую камеру. В области прорыва воды давление пара может составить около 150 кПа, а его температура – 150–300°C.

Поступление воды в нагретую вакуумную камеру будет сопровождаться генерацией пара с давлением около $1,5 \cdot 10^5$ Па при температуре $t = 250^\circ\text{C}$ (Рисунок 2). Пар будет присутствовать в вакуумной камере несколько часов. Далее температура внутри вакуумной камеры понизится до $\approx 100^\circ\text{C}$ и будет оставаться на этом уровне около 3 часов. Затем в результате разрушения системы охлаждения температура камеры вновь возрастет до 200°C , которая будет сохраняться одни сутки и далее температура понизится до 30°C при 100% влажности.

Предварительное численное моделирование оценивает возможность прорыва воды с высокой вероятностью в каждые 16 месяцев работы реактора [5, 6].

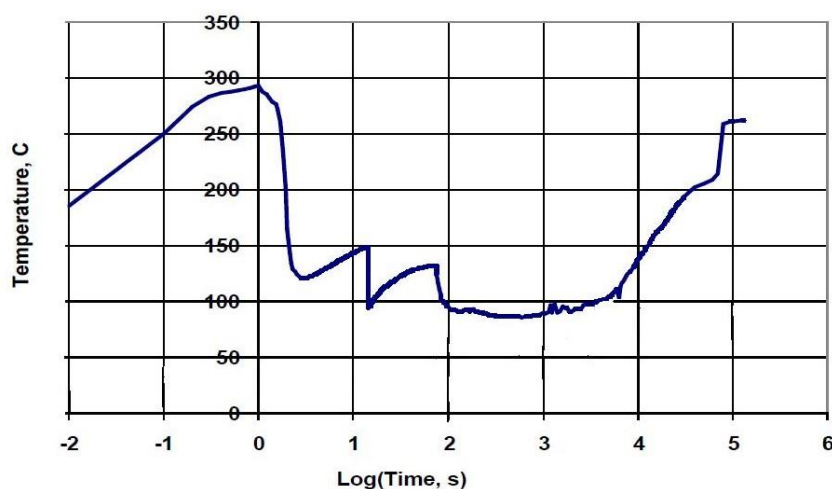


Рисунок 2. Численное моделирование изменения температуры пара воды внутри вакуумной камеры в результате разрыва одной из трубок системы водяного охлаждения во время предварительного прогрева вакуумной камеры до 300°C [7].

Если это произойдет вблизи одной из систем оптической диагностики плазмы (например, ДТР), то оптические элементы диагностики (в частности, зеркала) подвергнутся воздействию пара с указанными параметрами. Причем, в результате прорыва воды, внутривакуумные компоненты будут находиться в условиях 100% влажности и повышенных температур около 10 часов [8].

В этой связи возникла потребность исследовать возможные структурные и оптические изменения в многослойных зеркалах, являющихся одним из вариантов в конструктивных устройствах оптических диагностик плазмы, при контакте с горячим водяным паром. Назначение зеркал, расположенных внутри вакуумной камеры, передать отраженный лазерный луч от плазмы на приемные датчики, установленные за вакуумной камерой, с минимальными потерями в интенсивности диагностического сигнала. Одним из компонентов многослойных зеркал являются пленки оксидов металлов (HfO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 [9]). Воздействие пара на физико-химические свойства оксидных пленок требует отдельного рассмотрения. При взаимодействии с парами воды оксиды могут образовывать гидроксиды (или окси-оксиды) с общей формулой $\text{Me}(\text{OH})_x$ или окси-гидроксиды, записываемые как $\text{Me}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Гидроксиды могут существовать в твердом, жидком и газообразном [10] состоянии. Структурные особенности этих соединений установлены неоднозначно. Первые итоги по взаимодействию пара с пленками оксидов и изменениями их морфологии, структуры и светопропускания изложены ниже.

2. Методика эксперимента

2.1. Установка

Экспозицию образцов в водяном паре проводили на стенде коррозионных испытаний Huber, Финляндия. Установка состояла из двух вертикально расположенных автоклавов объемом 4 литра (верхний) и 2 литра (нижний). Верхний и нижний автоклавы были разделены вакуумным краном и могли соединяться при открытии крана. Каждый автоклав мог откачиваться форвакуумным насосом. Пар готовили в верхнем автоклаве, в который заливали дистиллированную воду при закрытом соединительном кране, а затем её нагревали до 135°C . Давление контролировали вакуумметром типа Пирани. Образующуюся воздушно–паровую смесь многократно стравливали для уменьшения содержания остаточного атмосферного воздуха. В конечном итоге устанавливалось давление 150 кПа, что приблизительно соответствует давлению насыщенных паров воды при температуре 112°C .

Образцы размещали в нижнем автоклаве (Рисунок 3) на специальном поддоне из нержавеющей стали. Для наглядности верхний теплоизоляционный кожух при фотографировании был снят. Нагрев производили нагревателем мощностью 2 кВт, который размещается внутри нижнего кожуха. Температуру измеряли платиновым термосопротивлением номиналом 100 Ом. Давление измеряли манометром, присоединенным к автоклаву через импульсную трубку (1). Откачку нижнего автоклава с образцами осуществляли форвакуумным насосом до остаточного давления 300 Па. Затем нижний автоклав с образцами нагревали до $t = 250^{\circ}\text{C}$. Далее нижний автоклав соединяли с верхним автоклавом открытием вакуумного крана на одном из патрубков (2). Одновременно прекращали откачку нижнего автоклава с образцами.

После напуска пара в нижний автоклав и достижения давления 150 кПа соединяющий кран закрывали. Давление пара в нижнем автоклаве с образцами в дальнейшем поддерживалось периодическим стравливанием излишков пара в пределах 150–200 кПа через кран (3). Время выдержки в паре составляло 2 часа, после чего нагрев выключали, и давление пара сбрасывали до атмосферного давления. В отдельном эксперименте образец $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{стекло К-9}$ экспонировали 2 часа в вакууме 100 Па при $t = 400^{\circ}\text{C}$.

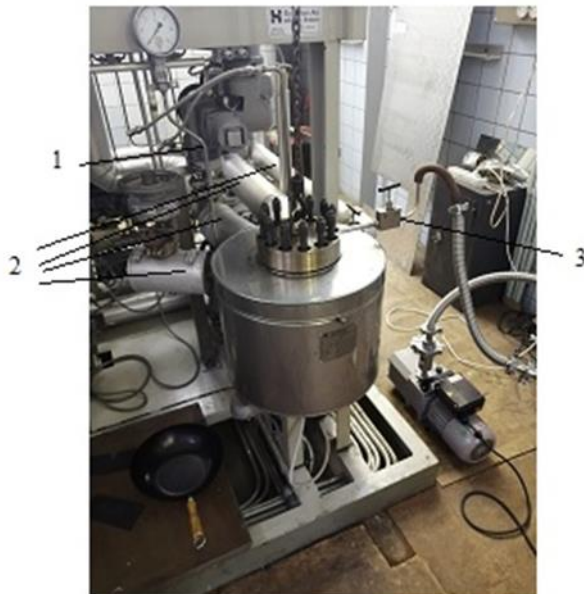


Рисунок 3. Внешний вид нижнего автоклава: 1 – импульсная трубка; 2 – патрубки; 3 – кран.

2.2. Аналитические методы исследований структурных и оптических характеристик оксидных пленок

В экспериментах по экспозиции образцов в паре и отжиге в вакууме использовали пленки оксидов (HfO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3), осажденные на стеклянные подложки ЛК и К-9 площадью $30 \cdot 30 \text{ мм}^2$ и толщиной 10 мм. Все образцы изготовлены в ФГУП “НИИ НПО Луч”, г. Подольск. Перед проведением исследований образцы были разрезаны на четыре примерно равные по площади части. Просмотр образцов в оптическом микроскопе (ОМ) до и после резки не выявил существенных механических повреждений в морфологии пленок конденсированных оксидов. В настоящей работе рассмотрено влияние пара и отжига в вакууме (400°C , 2 часа) на пленки оксида алюминия.

Представленные в работе фотографии поверхности получены с помощью металлографического микроскопа Neohpot-2 (Карл Цейс, ФРГ). Микроскоп, совместно с электронно-оптическим преобразователем, позволял разрешать детали на изображении размером до 0,3 мкм. Цвет отраженного образцом света в ОМ определяется оптическими характеристиками прозрачного в видимом свете образца и источника света, спектральной чувствительностью фотоприемника и программным обеспечением при преобразовании изображения, видимого глазом, в цифровое изображение. При использовании цифровой камеры и компьютерной обработке цвет изображения в ОМ может отличаться от цвета материала, оцениваемого глазом при освещении белым светом. Однако авторы полагают, что возникающие локальные цветовые области различных оттенков характеризуют структурно-морфологические

особенности этих областей. Авторы подчеркивают, что сравнение относительных оттенков цвета от локальных областей отдельного образца с дефектами поверхности проводится только качественно, т.к. цветовая насыщенность отраженного света зависит от диафрагмы между осветительной системой и объективом, диаметр которой 2–3 мм варьировался вручную.

Структуру конденсированных пленок оксидов (толщиной 0,4–1,1 мкм) и приповерхностных слоев стеклянных подложек толщиной от 4 до 30 мкм до и после завершения опытов анализировали с помощью дифракции рентгеновских лучей на отражение (ДРЛО) по схеме θ – 2θ (интервал углов 4–80°) при вращении образца вокруг оси, нормальной к поверхности, со скоростью 0,7 об./с (метод Брэгга–Брентано [11], излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и $\text{CuK}_{\alpha 2}$, с длинами волн $\lambda_1 = 0,15406$ и $\lambda_2 = 0,15443$ нм соответственно, дифрактометр ДРОН-3).

Регистрацию ИК спектров образцов до и после экспозиции в паре выполняли с использованием ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 (ООО НПФ “Симекс”, Россия) и микроскопа приставки Микран 3 с НПВО объективом (алмаз [12]) в диапазоне 600–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} (спектрометрия нарушенного полного внутреннего отражения, НПВО [13]).

Вначале регистрировали сигнал без прижима образца к кристаллу НПВО (опорный спектр). Далее кристалл вдавливали в поверхность образца – при этом зондируемое излучение поглощается приповерхностным слоем (спектр образца). Программа строит спектр образца с учетом опорного сигнала, принятого за 100%. В этом случае по шкале ординат регистрируется пропускание поверхностного слоя толщиной масштаба 1 мкм. Точную толщину зондируемого слоя не определяли.

Измерительный стенд для определения коэффициента пропускания был собран с использованием оптоволоконных компонент производства AVANTES [www.avantes.com]. Схема соединений представлена на Рисунке 4. На стенде анализируется прохождение через образец (4) пучка света диаметром 3 мм, сформированного коллиматором (3), к которому свет поступает по оптоволоконному кабелю от галогенового источника (2) (AvaLight-HAL). Образец (4) прижимается к тубусу длиной 10 мм и внутренним диаметром 6 мм, через который прошедший через образец свет поступает внутрь интегрирующей сферы (6). Сфера представляет собой полый “кубик”, внутренняя поверхность которого покрыта диффузно отражающим слоем порошкового фторопласта. Из такого же материала выполнен и тубус. Полный коэффициент отражения такого покрытия в диапазоне длин волн света от 400 до 1100 нм превышает 98%. В настоящей работе использовалась сфера AvaSphere-50 для рефлектометрических измерений. После многократных рассеяний на внутреннем покрытии сферы свет попадает на входное отверстие оптоволоконного кабеля, присоединенного к оптическому спектрометру AvaSpec-2048-USB2.

Основное свойство интегрирующей сферы заключается в том, что интенсивность света, вошедшего в оптоволоконный кабель, прямо пропорциональна интенсивности

света, поступающего внутрь сферы, т.е. сфера характеризуется коэффициентом преобразования, зависящим от относительной площади окон и отражательной способности покрытия. Кроме того, этот коэффициент зависит от размеров и особенностей конструкции сферы. Для того чтобы на измерения не влиял свет, отраженный (и рассеянный) на коллиматоре, образец и коллиматор помещены в бокс (5) из светопоглощающего материала.

Спектр пропускания образца рассчитывался как отношение спектра, измеренного при наличии образца, к спектру, когда образец извлекался. Следует отметить, что, исходя из размеров входного тубуса, спектр пропускания включает весь свет как прошедший, так и рассеянный в углы менее $\arctg 0,3 = 17^\circ$. Многократным повторением процедуры установки и удаления образца было получено, что погрешность измерения пропускания на стенде составляет 1%.

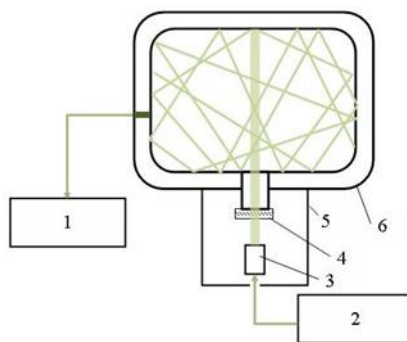


Рисунок 4. Схема оптоволоконных соединений для измерения коэффициента пропускания: 1 – спектрометр; 2 – галогеновый источник света; 3 – коллиматор; 4 – образец; 5 – светопоглощающий бокс; 6 – интегрирующая сфера.

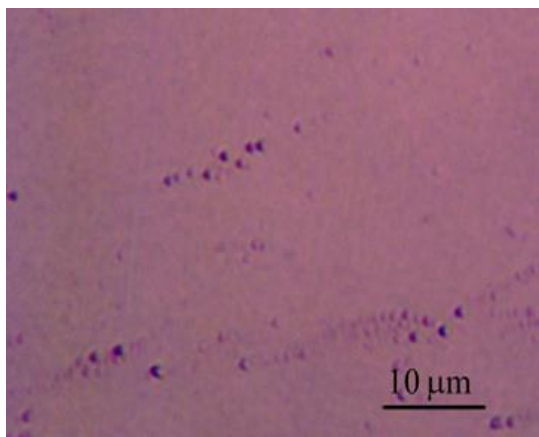
3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пленки Al_2O_3 получали электроннолучевым испарением оксидной мишени с осаждением на подложку из стекла К-9 толщиной 9 мм. Боросиликатное стекло К-9 содержит 9% (масс.) оксида свинца и имеет массовую плотность $2,51 \text{ г/см}^3$. Показатель преломления $n = 1,523$ при длине волны света $\lambda = 590 \text{ нм}$.

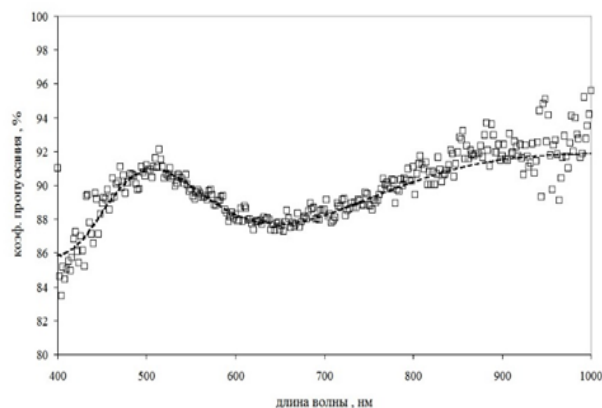
Осажденная на стекло К-9 пленка при анализе в ОМ имела тусклый красно-фиолетовый цвет (Рисунок 5а). Отдельные голубоватые точки на красно-фиолетовом фоне – возможные дырочки в конденсированной пленке.

Показатель преломления (n) и толщину пленки (d) определяли подгонкой измеренного спектра пропускания по модели однослойного покрытия с использованием свободно распространяемой программы Optical. Предполагали, что подложка из оптического стекла К-9 имеет пренебрежимо малое поглощение в диапазоне длин волн 400–1000 нм (Рисунок 5б).

Результаты расчетов показали, что показатель преломления $n=1,6-1,7$ в интервале длин волн 400–1000 нм, а $d=300$ нм. Полученное значение n оказалось близким к показателю преломления аморфных пленок оксида алюминия ($n=1,63$) в работе [14].



(a)



(б)

Рисунок 5. Исходная поверхность пленки оксида алюминия (Al_2O_3) в ОМ – (а) и спектр пропускания пленки на стеклянной подложке: измеренный – символы, расчетный – пунктир – (б).

Погрешность определения n и d определяли по сдвигу расчетной кривой пропускания относительно измеренной и составляла для показателя преломления около 0,02 и для $d \leq 10$ нм.

На Рисунке 6 приведены рентгеновские спектры стекла К-9 без пленки (1) и с пленкой оксида алюминия (2). Как можно видеть из сравнения спектров 1 и 2 основные широкие пики отражения обязаны дифракции первичного пучка на стекле К-9. С некоторой натяжкой можно выделить два слабых диффузных гало от рентгеноаморфной или нанокристаллической (размер кристаллитов <10 нм) пленки, отмеченные вертикальными линиями (1) и (2). Угловое положение этих гало (Таблица 1) совпадает с положением первых отражений поликристаллического $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кубической структурой и постоянной решетки $a = 0,794$ нм [15].

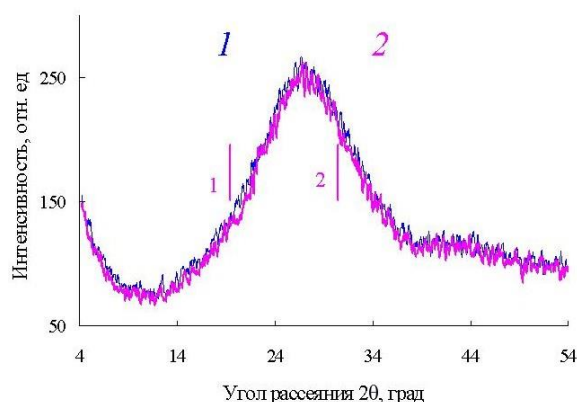


Рисунок 6. Диффрактограммы стекла К-9 (1) и пленки на подложке К-9 (2).

Таблица 1. Углы рассеяния и межплоскостные расстояния конденсированной на стекло К-9 пленки оксида алюминия, Al_2O_3 . Два слабых дифракционных отражения на Рисунке 6 близки к стандартным отражениям $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [15].

№	Угол 2θ , град.	D (hkl), А–экспер.	Инт., отн. ед.	D (hkl), А–табл.	(hkl)
1.	19,51	$4,55 \pm 0,08$	25	4,58	111
2.	31,03	$2,88 \pm 0,06$	20	2,81	220

ИК спектры подложки и пленки показаны на Рисунке 7. Эти спектры похожи на спектры пропускания оптического стекла и пленки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приводимые в литературе [16, 17].

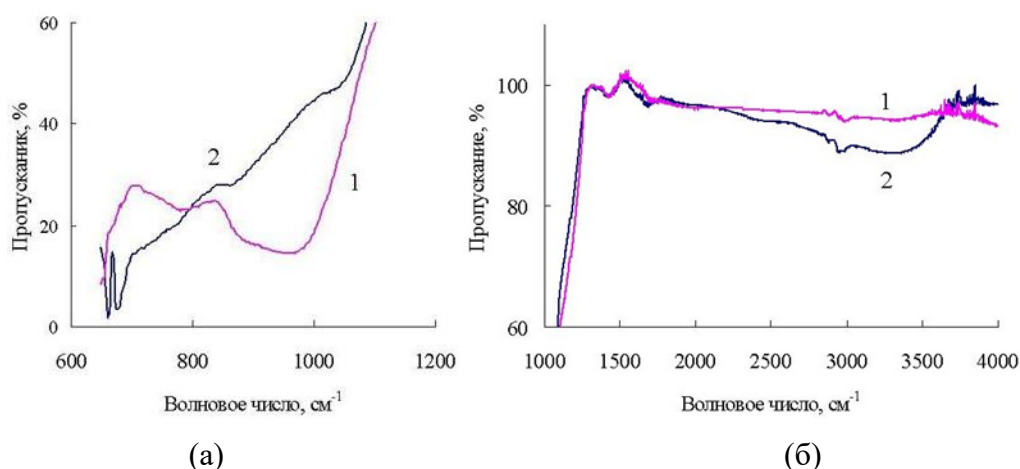


Рисунок 7. Инфракрасные спектры (ИК) поверхностных слоев подложки из стекла К-9 (1) и осажденной пленки гамма–оксида алюминия (2), полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в режиме на пропускание: (а) – в интервале частот $600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ и (б) – $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

В низкочастотной области ИК-спектра ($650\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) пропускание стекла К-9 мало (спектр 1 на Рисунке 7а) из-за поглощения света валентными колебаниями Si–O–Si [16]. В пленке оксида алюминия (спектр 2 на Рисунке 7а) в области волновых чисел $654\text{--}673\text{--}710\text{ см}^{-1}$ поглощение света вызвано валентными колебаниями Al–O–Al [17] в фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Появление полочки при волновых числах $850\text{--}880\text{ см}^{-1}$ (спектр 2 на Рисунке 7а), вызвано деформационными колебаниями комплекса $\text{Al}_{\text{IV}}\text{--O}$, когда катион алюминия находится в тетраэдрической координации [18].

Вторая полочка при волновых числах $1020\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ (спектр 2 на Рисунке 7а) типична для Al–O вибрационной моды в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [18].

В средней области спектров, $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 7б), относительно небольшое поглощение вызвано, вероятно, углерод-азотными соединениями, появляющимися в результате манипуляций с образцами на воздухе загрязнениями обеих поверхностей [19].

В высокочастотной области спектра, $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 7б), некоторое уменьшение пропускания в оксиде кремния (спектр 1) вызвано присутствием OH групп в анализируемом слое [16]. Увеличенное, по сравнению с подложкой, присутствие OH гидроксильных в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к повышенному поглощению в пленке оксида алюминия (спектр 2) [20] (Рисунок 7б). Более четко выраженное падение пропускания в оксиде алюминия относительно спектра подложки вызвано большим содержанием OH групп в пленке оксида [18].

Таким образом, на основе анализа пропускания света пленкой в видимой области, дифрактограммы пленки и ИК спектра можно заключить, что конденсированная пленка с $d = 300\text{ нм}$ является кубическим гамма оксидом алюминия с размерами кристаллитов менее 10 нм .

После выдержки образца в паре оксидная пленка претерпела кардинальные изменения. Вместо однородной однотонной поверхности, показанной на Рисунке 5а возникли оранжевые и голубые, округлые новообразования диаметром от единиц до нескольких десятков мкм (Рисунок 8а). Эти плоские новообразования плотно прилегали к поверхности, что следует из однотонного цвета отдельных областей (Рисунок 8а). Причем, морфология оранжевых и голубых областей различается. В голубых областях просматриваются сиреневые островки масштаба в единицы мкм. Оранжевые участки более однородны, но тоже включает в себя множество образований масштаба единиц мкм с изрезанными границами. Округлость внешних границ указывает, что вновь сформированные области пленки жидко-подобны и что поверхностное натяжение вносит вклад в морфологический рисунок этих областей. Можно видеть, что синие и оранжевые области не стремятся объединиться (коалесцировать), а сохраняют свою индивидуальность. В правом верхнем углу синей области видно выделение в виде концентрических колец: белых по периферии выделения и оранжевых ближе к центру. Возможно, что это выделение

сформировалось при высыхании капли жидкости, содержащей продукты взаимодействия оксида алюминия с влажным паром.

На дифракционной картине образца в сравнении с картиной исходной пленки можно было выделить четыре слабых рефлекса, относящихся к бемиту ($\text{AlO}(\text{OH})$) с орторомбической структурой: $a = 0,37$ нм, $b = 0,506$ нм, $c = 0,726$ нм [21] (Рисунок 8б и Таблица 2). Из-за едва угадываемых рефлексов бемита, дифрактограмма не позволяет определить размеры кристаллитов вновь сформированной фазы.

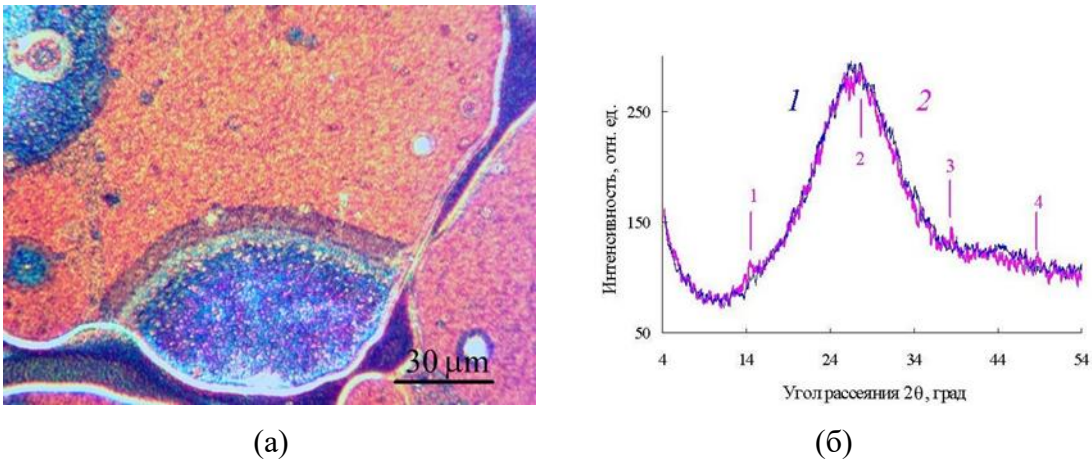


Рисунок 8. Пленка оксида алюминия (Al_2O_3) в ОМ после экспозиции в паре (толщина 300 нм) и дифрактограммы пленок: а) – поверхность пленки; б) – дифрактограммы пленок: 1 – до экспозиции в паре; 2 – после экспозиции в паре. Подложка К-9.

Таблица 2. Углы рассеяния и межплоскостные расстояния конденсированной на стекло К-9 пленки оксида алюминия после экспозиции в пару. Четыре дифракционных отражения на Рисунке 8а близки к стандартным отражениям бемита [21].

№	Угол 2θ, град.	$D(\text{hkl})$, А–экспер.	Инт., отн. ед.	$D(\text{hkl})$, А–табл.	(hkl)
1.	14,32	$6,18 \pm 0,08$	26	6,11	020
2.	27,76	3,21	20	3,164	120
3.	38,47	2,34	20	2,346	031
4.	48,91	1,86	14	1,860	200

Обширные области из оранжевых и голубых кругов показаны на Рисунке 9. Можно видеть, что тенденция к коалесценции в обеих структурах выражено слабо. Каждый круг содержит мелкие выделения. Реакция оксида алюминия с паром не оставила даже следов исходной структуры. Вся масса первичной пленки оказалась вовлечена в процесс гидратирования.

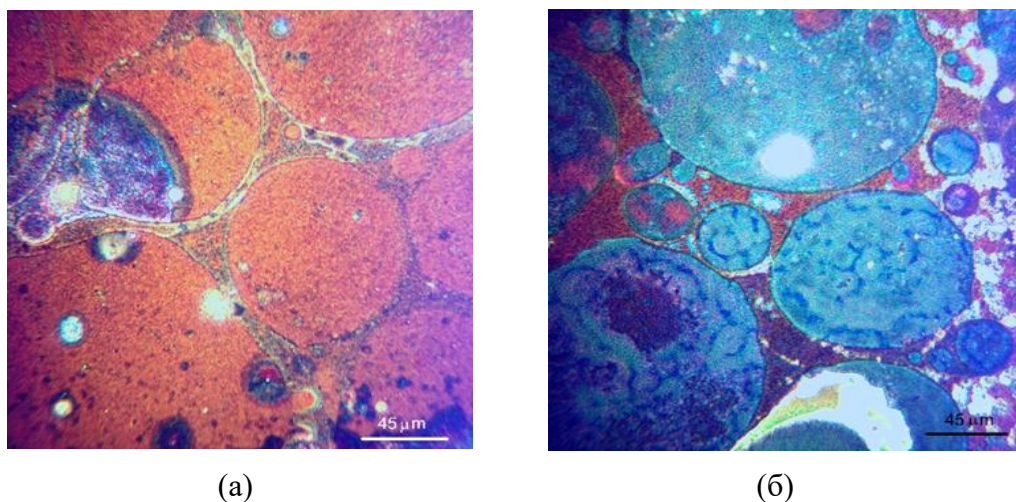


Рисунок 9. Вновь образованная пленка из первичного гамма оксида алюминия после экспозиции в паре: а) – “оранжевые” круги; б) – “голубые” круги.

При больших оптических увеличениях можно было найти области с выделениями, образующих концентрические окружности (Рисунок 10). Такие выделения могли образоваться при высыхании жидкой капли раствора, содержащего ионы Al^{3+} и гидроксилы OH^- . Вероятнее всего эти выделения являются бемитом.

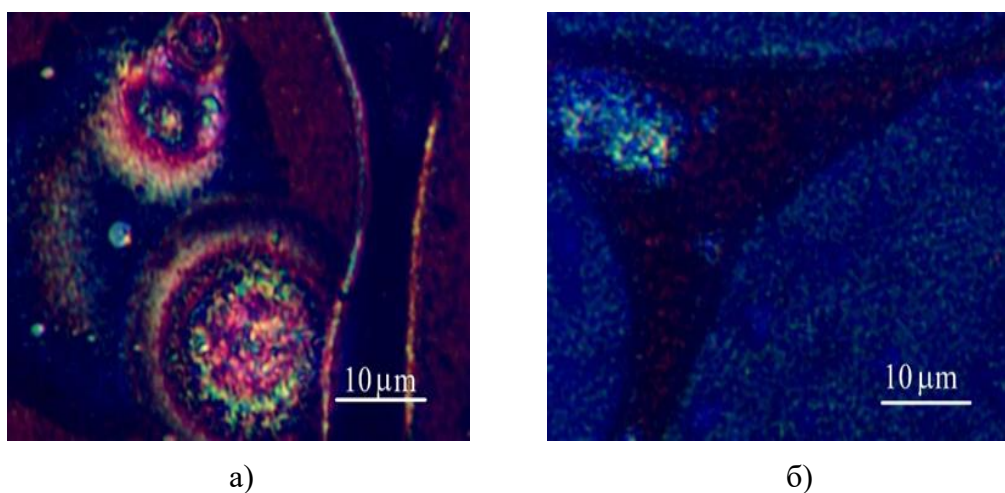


Рисунок 10. Локальные области вновь образованной пленки из оксида алюминия (№23– Al_2O_3) после экспозиции в паре при большем увеличении: а) – “оранжевые” круги; б) – “голубые” круги.

Морфологический рисунок вновь сформированных структур оказался устойчив и сохранялся без заметных изменений в течение года.

ИК спектры подложки, исходной пленки и пленки после экспозиции в пару приведены на Рисунке 11. Узкие полосы 650 и 665 см^{-1} , характеризуют

октаэдрическое положение катиона алюминия в бемите [22]. В этом положении ион Al^{3+} окружен шестью атомами кислорода.

Широкая полоса поглощения в области валентных колебаний О–Н групп в частотном диапазоне $2500\text{--}3750\text{ см}^{-1}$, указывает на интенсивное гидроксилирование гамма оксида алюминия и превращением его в бемит $\text{AlO}(\text{OH})$ и, возможно, в гиббсит $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ [19].

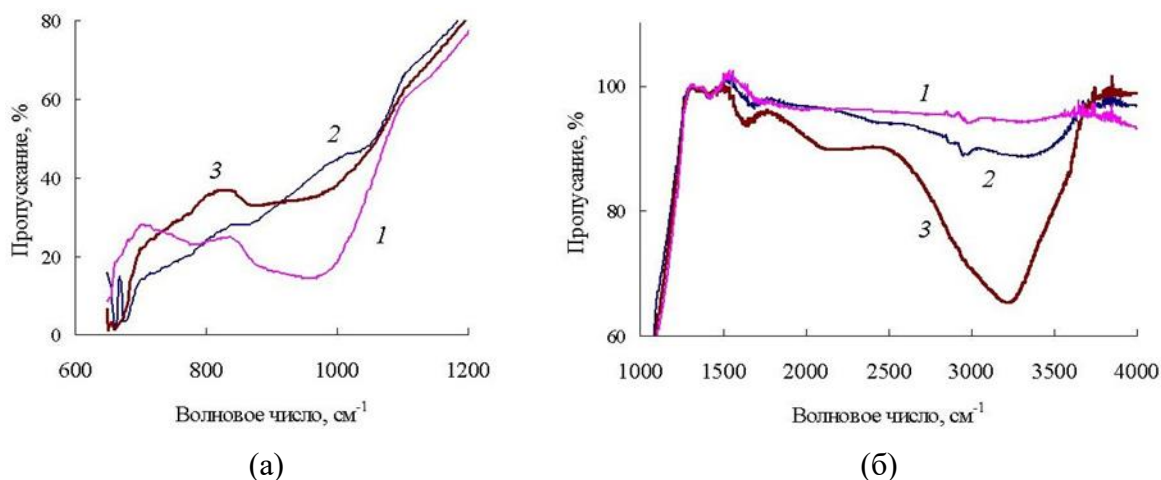


Рисунок 11. Инфракрасные спектры (ИК) поверхностных слоев подложки из стекла К-9 (1), осажденной пленки гамма-оксида алюминия (2) и пленки после выдержки в пару (3) полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в режиме на пропускание: (а) – в интервале частот $600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ и (б) – $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что после отжига в вакууме при 400°C никаких изменений в морфологии оксидной пленки в ОМ и рентгеновской картине дифракции не было замечено (Рисунок 12).

Спектры пропускания образца оксида алюминия Al_2O_3 представлены на Рисунке 13. Пропускание не изменилось после отжига при 400°C . Однако выдержка в паре сильно уменьшило пропускание. Кроме того, на спектре не наблюдаются осцилляции величины пропускания, что может быть вызвано рядом причин, в том числе кардинальными изменениями в морфологии пленки, которые подробно описаны выше.

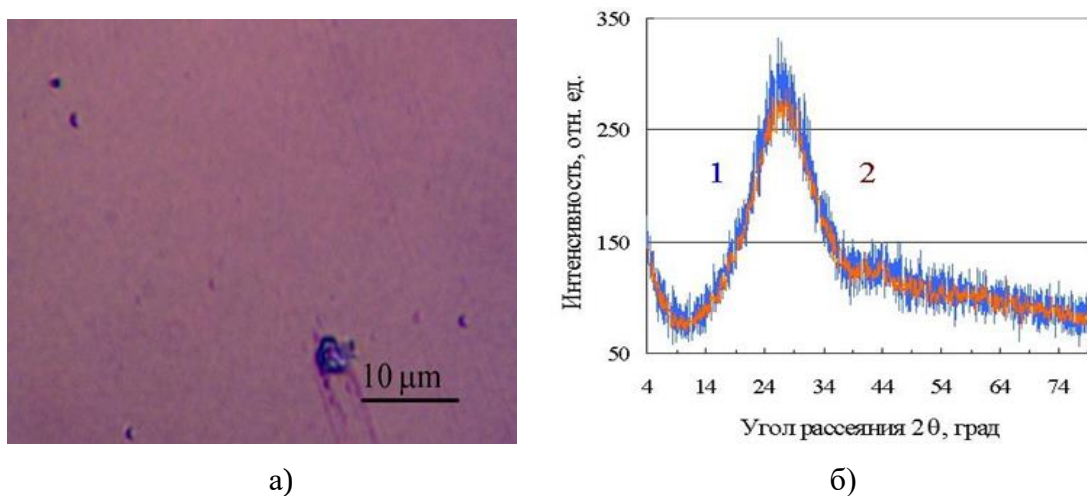


Рисунок 12. Пленка ($d = 300\ \text{nm}$) оксида алюминия (Al_2O_3) в ОМ после отжига в вакууме (400°C) и дифрактограмма пленки: а) – поверхность пленки; б) – дифрактограмма пленки и подложки из стекла К-9: 1 – спектр непосредственно после дифрактометра; 2 – спектр, усредненный по 5 точкам.

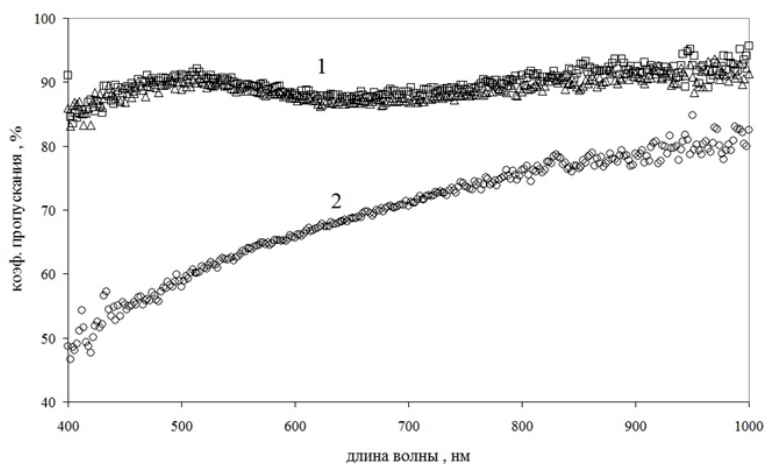
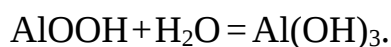
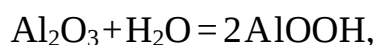


Рисунок 13. Спектры пропускания образца оксида алюминия Al_2O_3 : исходного, после отжига при 400°C (1) и после пара (2)

Из литературы известно, что при взаимодействии оксидов металлов с парами воды образуются гидроксиды. В случае алюминия мы приведем наиболее известные три возможных гидроксида. Наиболее вероятная схема образования гидроксидов из аморфного оксида алюминия следующая:

Аморфный оксид – бемит ($\text{AlO}(\text{OH})$) – гиббсит (или баерит, $\text{Al}(\text{OH})_3$):



Согласно термодинамическим расчетам наиболее энергетически выгодными фазами при реакциях с молекулами воды являются тригидроксиды алюминия. Возможно, растворы этих гидроксидов появляются на поверхности первичного оксида алюминия при экспозиции пленки в парах воды.

Заключение

Система охлаждения центральной вакуумной камеры ИТЭР содержит около двух десятков километров медных трубок диаметром 6–10 мм, по которым движется охлаждающая первую стенку, дивертор и бланкет дистиллированная вода. Инженеры ИТЭР рассмотрели и проанализировали одну из возможных аварий – разрыв единичной или нескольких медных трубок системы водяного охлаждения реактора и попадание дистиллированной воды и пара в главную камеру ИТЭР.

Поступление воды в нагретую вакуумную камеру будет сопровождаться генерацией пара с давлением около $1,5 \cdot 10^5$ Па при $t = 250^\circ\text{C}$. Пар будет присутствовать в вакуумной камере несколько часов. Далее температура внутри вакуумной камеры понизится до $\approx 100^\circ\text{C}$ и будет оставаться на этом уровне около 3 часов. Затем в результате разрушения системы охлаждения температура камеры вновь возрастет до 200°C , которая будет сохраняться одни сутки и далее понизится до 30°C при 100% влажности.

Предварительное численное моделирование оценивает возможность прорыва воды с высокой вероятностью в каждые 16 месяцев работы реактора.

В настоящей работе предложена установка, позволяющая экспонировать различные образцы в водяном паре при давлениях до 200 кПа и t до 300°C . Рассмотрены процессы взаимодействия пара с аморфными пленками оксида алюминия. Пленка оксида алюминия является одним из компонентов многослойных отражающих зеркал, предполагаемых в конструкциях оптических систем диагностики горячей плазмы.

Показано, что экспозиция рентгеноаморфной пленки гамма оксида алюминия в парах воды (возможно, во влажном паре) при $t = 250^\circ\text{C}$ и давлении пара 150 кПа в течение 2 часов сопровождается интенсивным гидроксидированием первичной пленки и трансформацией всей массы оксидной пленки толщиной 300 нм в гидроксиды.

Для окончательных выводов по использованию пленок гамма оксида алюминия в качестве одного из компонентов высокоотражающих зеркал в оптических диагностиках ИТЭР в случае аварийного прорыва воды и попадания пара в главную вакуумную камеру следует провести дополнительные эксперименты с сухим паром.

ИК спектры регистрировали с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Список литературы

1. https://ru.wikipedia.org/wiki/Международный_экспериментальный_термоядерный_реактор
2. R. Alba, R. Iglesias and M.A. Cerdeira, Materials to be used in future magnetic confinement fusion reactors: review, *Materials*, 2022, **15**, 6591. doi: [10.3390/ma15196591](https://doi.org/10.3390/ma15196591)
3. В.К. Арефьев, М.Я. Беленький, М.А. Блинов, М.А. Готовский, М.Е. Лебедев, Б.С. Фокин, С.А. Григорьев, А.Н. Маханьков, К.С. Сеник и В.Н. Танчук, Диагностика гидравлических характеристик элементов охлаждения дивертора термоядерного реактора ИТЭР методом наружного термографирования, *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*, 2011, **4**, 3–13.
4. A.V. Gorshkov, S.V. Akhtyrskiy, E.E. Mukhin, I.S. Belbas, A.G. Razdobarin and S.Yu. Tolstyakov, Laser Damage Investigations of Optical Elements for ITER Divertor Thomson Scattering System, *Fusion Science and Technology*, 2012, **62**, no. 1, 104–109. doi: [10.13182/FST12-A14120](https://doi.org/10.13182/FST12-A14120)
5. <https://user.iter.org/?uid=N5KF8W>
6. <https://user.iter.org/?uid=72RWK6>
7. <https://user.iter.org/?uid=2EBGU5>
8. Specifications of the steam and humidity test of the WAVE optical samples. ITER_D_RZC73S v1.6 – 04Feb2016/1.6/Approved.
9. N.B. Abaffy, P. Evans, G. Triani and D.I. McCulloch, Multilayer Alumina and Titania Optical Coatings Prepared by Atomic Layer Deposition, Nanostructured Thin Films, edited by G. B. Smith, A. Lakhtakia, *Proc. of SPIE*, 2008, **7041**, 704109, 1–10. doi: [10.1117/12.794618](https://doi.org/10.1117/12.794618)
10. M. Sterrer, N. Nilins, Sh. Shaikhutdinov, M. Heyde, Th. Schmidt and H.–J. Freund, Interaction of water with oxide thin film model systems (Invited Review), *Journ. of Material Research*, 2019, **34**, no. 3, 360–370. doi: [10.1557/jmr.2018.454](https://doi.org/10.1557/jmr.2018.454)
11. T. Mitsunaga, X-ray thin-film measurement techniques. II. Out-of-plane diffraction measurements, *The Rigaku Journal*, 2009, **25**, no. 1, 7–12.
12. M. Milosevic, D. Sting and A. Rein, Diamond composite sensor for ATR spectroscopy, *Spectroscopy*, 1995, **10**, 44–49.
13. J. Grdadolnik, ATR–FTIR Spectroscopy: its advantages and limitations, *Acta Chim. Slov.*, 2002, **49**, 631–642.
14. Y. Lan, Y. Zou, X. Ma, L. Xu, L. Shi and J. Zhang, Fabrication of amorphous Al₂O₃ optical film with various refractive index and low surface roughness, *Mater. Res. Express*, 2020, **7**, 086405. doi: [10.1088/2053-1591/ab0af](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0af)
15. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 50–0741, 1996.
16. M.K. Gunde, Vibrational modes in amorphous silicon dioxide, *Physica B: Condensed Matter*, 2000, **292**, no. 3–4, 286–295. doi: [10.1016/S0921-4526\(00\)00475-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00475-0)

-
17. R.R. Toledo, V.R. Santoyo, D.M. Sánchez and M.M. Rosales, Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al_2O_3 by hydrolysis/precipitation method, *Nova Scientia*, 2018, **10** (1), no. 20, 83–99. doi: [10.21640/ns.v10i20.1217](https://doi.org/10.21640/ns.v10i20.1217)
 18. Г.Д. Чукин, *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций*, Москва, ООО “Принта”, 2010, 288 с.
 19. Y. Ji, X. Yang, Z. Ji, L. Zhu, N. Ma, D. Chen, X. Jia and J. Tang, DFT-calculated IR spectrum amide I, II, III band contributions of N-Methylacetamide fine components, *ACS Omega*, 2020, **5**, no. 15, 8572–8578. doi: [10.1021/acsomega.9b04421](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04421)
 20. M.C. Jollands, M. Blanchard and E. Balan, Structure and theoretical infrared spectra of OH defect in quartz, *Eur. J. Mineral.*, 2020, **32**, 311–323. doi: [10.5194/ejm-32-311-2020](https://doi.org/10.5194/ejm-32-311-2020)
 21. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 21–1307, 1954.
 22. Ch. Liu, K. Shih, Yu. Gao, F. Li and L. Wei, Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina, *J. Soils Sediments*, 2012, **12**, 724–733. doi: [10.1007/s11368-012-0506-0](https://doi.org/10.1007/s11368-012-0506-0)

Structure and optical properties of aluminum oxide films (Al_2O_3) after heating in water vapor and vacuum

A.E. Gorodetsky,* A.V. Markin, V.L. Bukhovets, T.V. Rybkina,
Yu.M. Nevolin, R.Kh. Zalavutdinov

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation*

**E-mail: agorodetsky@mail.ru*

Abstract

Aluminum oxide films are used as low refractive index layers in multilayer dielectric mirrors, which are expected to be used in ITER plasma diagnostic optical systems. In such mirrors, a film with a low refractive index is the outer layer. In addition to the normal operating modes of ITER, a number of emergency modes are assumed, one of which is the destruction of the water cooling system of the first wall, divertor or blanket. In this case, the vacuum chamber is filled with steam, the parameters of which depend on the location of the destruction and on the stage of operation of the reactor at which the accident occurs. The maximum steam parameters are set by a special system that limits the pressure to 150 kPa, and the maximum temperature of 250°C can be the case when an accident occurs during vacuum training of the chamber.

The work examines the interaction of steam with amorphous films of aluminum oxide deposited on glass of the K-9 grades by reactive magnetron sputtering. It has been shown that exposure of a film 300 nm thick at a temperature of 250°C and a steam pressure of 150 kPa for 2 hours is accompanied by intense hydroxylation of the film and the transformation of the entire oxide film into hydroxides. This leads to severe degradation of light transmission, which may cause a change in the optical properties of the dielectric mirror. As a next step, similar steam exposures are planned of the mirrors in which with a low refractive index layers will alternate with layers of oxides with a high refractive index, such as hafnium, tantalum, and zirconium oxides.

Keywords: ITER, loss cooling accident (LOCA), aluminum oxide and hydroxides films.