МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ZrN/Si₃N₄, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

С.В. Злоцкий¹⁾, И.Д. Приходько²⁾, И.С. Микитюк²⁾ ¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, zlotski@bsu.by ²⁾Национальный детский технопарк, ул. Франциска Скорины 25/3, Минск 220114, Беларусь

Исследована микроструктура поверхности многослойных пленок ZrN/Si₃N₄, облученных ионами гелия. Выявлено формирование блистеров и установлена зависимость степени радиационной эрозии многослойных пленок от соотношения толщин кристаллического и аморфного слоев (f_{ZrN}). Выявлены критические флюенсы блистерообразования в многослойных пленках (возрастает при уменьшении f_{ZrN}) и установлено минимальное значение при $f_{ZrN} \sim 0.29$.

Ключевые слова: магнетронное распыление; многослойные пленки; эрозия поверхности; облучение ионами.

SURFACE MICROSTRUCTURE OF NANOSTRUCTURED ZrN/Si₃N₄ COATINGS IRRADIATED WITH HELIUM IONS

S.V. Zlotski¹⁾, I.D. Prikhodko²⁾, I.S. Mikityuk²⁾

¹⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, zlotski@bsu.by ²⁾National Children's Technopark, 25/3 Francysk Skaryna Str., 220114 Minsk, Belarus

The microstructure of the surface of ZrN/Si_3N_4 multilayer films irradiated with helium ions has been studied. The formation of blisters was revealed and the dependence of the degree of radiation erosion of multilayer films on the ratio of the thicknesses of the crystalline and amorphous layers (f_{ZrN}) was established. The critical fluences of blister formation in multilayer films are revealed; it increases with decreasing f_{ZrN} and the minimum value is established at $f_{ZrN} \sim 0.29$.

Keywords: magnetron sputtering; multilayer films; surface erosion; ion irradiation.

Введение

Разработка перспективных материалов, устойчивых к высоким дозам облучения и аккумуляции газов (продуктов трансмутации Не и/или Н), является актуальной задачей в связи с развитием атомной энергетики.

Помимо многослойных пленок, имеющих кристаллическую/кристаллическую структуру, большой практический интерес представляют многослойные пленки с кристаллической/аморфной структурой. Помимо не смешиваемости составных элементов, важна высокая прочность многослойной структуры для предотвращения распухания в радиационной среде.

Целью настоящей работы является исследование эрозии поверхности различных многослойных пленок ZrN/Si_3N_4 после облучения ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ и флюенсами до 1.1×10^{18} см⁻² и сравнение их радиационной стойкости с пленками ZrN.

Объект и методика эксперимента

Многослойные пленки ZrN/Si₃N₄ были сформированы при 500°С методом реактивного магнетронного напыления в высоковакуумной камере. Пленки осаждались на подложки Si(100). Во время осаждения к подложке прикладывали постоянное напряжение смещения -60 В, при этом подложку вращали со скоростью 15 об/мин на протяжении всего осаждения, чтобы обеспечить одинаковую скорость осаждения по всей площади подложки.

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

Основные характеристики сформированных многослойных пленок ZrN/Si₃N₄ приведены в таблице 1. Общая толщина пленки составляла около 300 нм.

Таблица 1. Характеристики многослойных и монолитных эталонных пленок ZrN/Si_3N_4

| Толщина слоев ZrN и Si ₃ N ₄ | f _{ZrN} | Число бисло- ев | Толщина пленок, нм | Проек- ционный пробег ионов Не, нм |
|---|------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| 5 нм/2 нм | 0.71 | 43 | 275 | 178 |
| 10 нм / 5 нм | 0.67 | 20 | 266 | 198 |
| 5 нм /5 нм | 0.50 | 30 | 256 | 203 |
| 5 нм / 10 нм | 0.33 | 20 | 278 | 232 |
| 2 нм /5 нм | 0.29 | 43 | 295 | 236 |

Имплантацию пленок проводили ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 при флюенсе от 3.0×10^{17} до 1.1×10^{18} см⁻². Температура имплантации составляла 300 К. Энергетические параметры имплантации выбирались таким образом, чтобы глубина распределения имплантированного Не не превышала толщины пленки, рассчитанной по программе SRIM-2008.

Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F. Процент удаленной площади оценивали по отношению площади чешуек к площади всего СЭМизображения. Толщину пленок определяли из анализа микрофотографий поперечного сечения, полученных с помощью СЭМ.

Результаты и их обсуждение

Предыдущие исследования многослойной системы ZrN/Si₃N₄ методом просвечивающей электронной микроскопии после осаждения показали, что пленки состоят из чередующихся слоев нанокристаллического ZrN и аморфного Si₃N₄. Перед исследованием поверхности облученных пленок были проведены расчеты по программе SRIM. Для этих расчетов плотности слоев ZrN (7.4 г/см³) и S₃iN₄ (3.0 г/см³). Результаты расчетов SRIM представлены в таблице 1, где указан проективный пробег ионов He.

Для оценки радиационной стойкости монолитных пленок ZrN была рассчитана доля площади их эродированной поверхности (отношение площади, занимаемой открытыми и закрытыми блистерами, к площади поверхности пленки) (рис. 1). В случае ZrN выявлено, что доля площади эродированной поверхности довольно постоянна в зависимости от флюенса облучения и составляет 90-91% (рис. 1). Это можно объяснить уже высокой плотностью пузырей даже при низком флюенсе, что препятствует образованию новых пузырей. Расстояние между блистерами обусловлено подвижностью радиационных дефектов (вакансий И гелийвакансионных комплексов) и не превышает диаметра блистера для пленки ZrN.



Рис. 1. Зависимость поверхностной эрозии от флюенса облучения ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ мононитрида ZrN и многослойных пленок ZrN/Si₃N₄.

Рассмотрим изменение эрозионных свойств (критического флюенса образования блистеров, диаметра и плотности блистеров) при изменении доли f_{ZrN}, характеризующей влияние толщин кристаллического и аморфного слоев в многослойках ZrN/Si₃N₄.

СЭМ-исследования поверхности пле-

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

нок не выявили образования пузырей или отслоений после облучения ионами Не при флюенсе менее 5×10¹⁷ см⁻². При большем флюенсе на поверхности пленки ZrN/Si₃N₄ (10 нм/5 нм) образуются открытые блистеры диаметром 3 мкм, а на поверхности ZrN/Si3N4 (5 нм/2 нм) – открытые и закрытые блистеры диаметром 7 мкм, как показано в таблице 1. Диаметр блистеров у многослойных пленок существенно больше, чем у мононитридных, что указывает на различие механизмов образования блистеров. В то же время плотность блистеров у многослойных пленок заметно ниже, чем у мононитрида. Последнее в основном обусловлено влиянием аморфных слоев, играющих роль эффективных стоков радиационных дефектов. В случае высоких значений fzrN критический флюенс блистерообразования в многослойных пленках ZrN/Si₃N₄ (10 нм/5 нм) и ZrN/Si₃N₄ (5 нм/2 нм) равен 5×10^{17} см⁻² и 6×10^{17} см⁻² соответственно, т.е. не превышает значения, полученного для монолитной пленки ZrN (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики эрозии пленок (многослойных и ZrN)

| f ZrN | Критический флюенс образо- вания блисте- ров, см ⁻² | Диаметр блистеров, мкм | Поверхностная плотность бли- стеров, мкм ⁻² |
|----------|---|------------------------------|--|
| 1 | 6×10 ¹⁷ | 0.75 и 1.35 | 0.53 |
| 0.71 | 6×10 ¹⁷ | 3 | 9.4×10 ⁻⁵ |
| 0.67 | 5×10 ¹⁷ | 7 | 3.8×10 ⁻³ |
| 0.50 | 6×10 ¹⁷ | 5-6 | 1.5×10 ⁻⁴ |
| 0.33 | 8×10 ¹⁷ | 1 | 3.2×10 ⁻³ |
| 0.29 | 1.1×10^{18} | 4.5 | 1.9×10 ⁻⁵ |

Меньшая толщина аморфного слоя (2 нм) влияет также на формирование блистеров в многослойной пленке ZrN/Si_3N_4 (5 нм/2 нм) и приводит к увеличению диаметра и плотности блистеров (табл. 2). При $f_{ZrN} = 0.50$ критический флюенс блистерообразования также не превышает значения, полученного для монолита ZrN (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о недостаточной эффективности аморфных

слоев при fz_г = 0.50 для повышения радиационной стойкости многослойных пленок. При этом в основном формируются вскрывшиеся пузыри диаметром 5-6 мкм. Плотность блистеров остается низкой, порядка (1-4)×10⁻⁴ мкм⁻² (табл. 2).

При $f_{ZrN}=0.33$ критический флюенс блистерообразования для многослойных пленок ZrN/Si3N4 возрастает до 8×10^{17} см⁻². Образуются закрытые блистеры диаметром 1 мкм. Дальнейшее снижение f_{ZrN} до 0.29 обеспечивает получение многослойных пленок с высокой радиационной стойкостью. Для пленки ZrN/Si₃N₄ (2 нм/5 нм) формируются открытые блистеры диаметром 4.5 мкм, характеризующиеся достаточно низкой плотностью 1.9×10^{-5} мкм⁻².

Как показано на рис. 1, доля площади эродированной поверхности уменьшается в многослойных пленках ZrN/Si₃N4 при уменьшении f_{ZrN}. Для многослойных пленок ZrN/Si₃N4 (10 нм/5 нм) и ZrN/Si₃N4 (5 нм/2 нм) эрозия поверхности быстро увеличивается до флюенса 7×10^{17} см⁻², после чего остается постоянной. Однако для пленок ZrN/Si₃N4 с более низким значением f_{ZrN} эрозия поверхности довольно мала и достигает всего 1 % при увеличении флюенса облучения до максимального значения (рис. 1).

Заключение

Облучение многослойных пленок ZrN/Si₃N₄ ионами гелия (40 кэВ) при высоком флюенсе (до 1.1×10^{18} см⁻²) привело к эрозии поверхности (образованию блистеров). Радиационная эрозия поверхности в нанослоистых системах ZrN/Si₃N₄ значительно ниже по сравнению с пленками ZrN. Степень радиационной эрозии многослойных пленок сильно зависит от соотношения толщин кристаллического и аморфного слоев (fzrN). Критический флюенс блистерообразования в многослойных пленках возрастает при уменьшении f_{ZrN} и минимален при f_{ZrN} ~0.29.

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus