ОБРАЗОВАНИЕ БЛИСТЕРОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ ZrN/SiN$_x$, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ He

С.В. Злоцкий[1)], Г. Абади[2)], И.А. Солодухин[1)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, zlotski@bsu.by*

[2)]*Институт Pprime, Университет г. Пуатье, SP2MI, Téléport 2, F86962 Chasseneuil-Futuroscope cedex, France, Gregory.Abadias@univ-poitiers.fr*

Многослойные покрытия ZrN/SiN$_x$ с толщиной слоев ZrN и SiN$_x$ в диапазоне 2-10 нм, сформированные методом реактивного магнетронного распыления, облучались ионами He (30 кэВ) и отжигались в вакууме при 600°C. РЭМ исследования микроструктуры поверхности покрытий не выявили формирования блистеров при облучении ионами He (30 кэВ) с дозой $8\cdot10^{16}$ см$^{-2}$. Пострадиационный отжиг при 600°C привел к интенсификации процессов блистеринга и флекинга покрытий. Выявлено оптимальное соотношение толщин кристаллического и аморфного слоев (5/5 нм), обеспечивающее максимальную радиационную стойкость многослойных покрытий к образованию блистеров и отшелушиванию покрытий. Выявлена зависимость критической дозы блистерообразования от толщины кристаллического ZrN и аморфного SiN$_x$ слоя.

Введение

Развитие ядерных реакторов нового поколения требует создания материалов и покрытий с высокой радиационной стойкостью [1-2]. Для достижения этой цели необходимо создавать материалы с большим числом стоков дефектов, таких как дислокации, границы зерен и межфазные границы [3]. Многослойные системы перспективны для исследования из-за того, что межслойные границы могут влиять на удаление радиационно-индуцированных дефектов. Они имеют значительные межфазные области, которые могут действовать как устойчивые стоки дефектов [4-6].

Методика эксперимента

Многослойные покрытия ZrN/SiN$_x$ были сформированы методом реактивного магнетронного распыления в высоковакуумной камере [7]. Покрытия осаждали на Si подложку с 10 нм слоем SiO_2. Многослойные покрытия с толщиной слоев от 2 до 10 нм формировались при температуре 300°C. Более детально режимы формирования многослойных покрытий представлены в работе [8]. Толщина многослойных покрытий не превышала 300 нм.

Облучение ионами He с энергией 30 кэВ проводилось, используя имплантер EATON NV3206 в Институте Pprime Университета г. Пуатье (Франция). Интегральная доза варьировалась от $1\cdot10^{15}$ до $8\cdot10^{16}$ см$^{-2}$. Энергетические параметры облучения подбирались таким образом, чтобы глубина имплантированного гелия не превышала толщины покрытий (программа SRIM-2012 [9]). После облучения покрытия отжигали в вакууме ($2\cdot10^{-4}$ Па) при 600°C в течении 2 часов.

Микроструктура поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO 1455 VP и атомно-силового микроскопа (АСМ).

Результаты и их обсуждение

Исследования микроструктуры исходных покрытий показали, что они представляют собой продолговатые горизонтальные чередующиеся слои кристаллического ZrN и аморфного SiN$_x$. Слои ZrN и SiN$_x$ четко разделяются, что указывает на их несмешиваемость. Более подробно исследования исходного состояния многослойных покрытий приведены в работе [8].

СЭМ и АСМ исследования поверхности многослойных покрытий ZrN/SiN$_x$, облученных ионами гелия с энергией (30 кэВ) и дозами от $1\cdot10^{15}$ до $8\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ не выявили на поверхности покрытий следов формирования блистеров или отшелушивания покрытия после облучения.

Исследования покрытий после пострадиационного отжига показали, что при дозе $1\cdot10^{15}$ и $5\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ не происходит формирования блистеров или отшелушивания покрытия. Обнаружено формирование на поверхности вздутий (блистеров) для многослойного покрытия ZrN/SiN$_x$ (10 нм/5 нм) при дозе облучения $1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ (рис. 1а). Данные блистеры имеют правильную цилиндрическую форму с диаметром 2.5-2.7 мкм и высотой несколько нанометров. На внешней поверхности некоторых блистеров наблюдаются углубления, обусловленные разрушением их внешней поверхности вследствие газовыделения при повышенной (600°C) температуре. Формирование блистеров или флекинг покрытия для других образцов при данной дозе не обнаружены.

Дальнейшее увеличение дозы облучения до $5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ приводит к изменению характера и степени разрушения поверхности покрытия ZrN/SiN$_x$ (10 нм/5 нм) (рис. 1б). Имеет место отшелушивание большими кусками, включая и эрозию, происходящую путем отщепления части слоев покрытия. Глубина эрозии покрытия составляет 175 нм. А процент эрозии поверхности покрытия составляет 28%.

Также при данной дозе облучения ($5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$) обнаружено формирование блистеров на поверхности многослойного покрытия ZrN/SiN$_x$ (2нм/5нм) (рис. 1в). Блистеры являются открытыми, их средний диаметр составляет 3.6-3.8 мкм, а глубина 315 нм. Анализ рис. 1а показал, что доля формировавшихся блистеров мала и составляет 0.8% от площади покрытия. Обнаружено, что дальнейшее увеличение дозы облучения данного многослойного покрытия до $8\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ не приводит к изменению размеров и количества блистеров (рис. 1г).

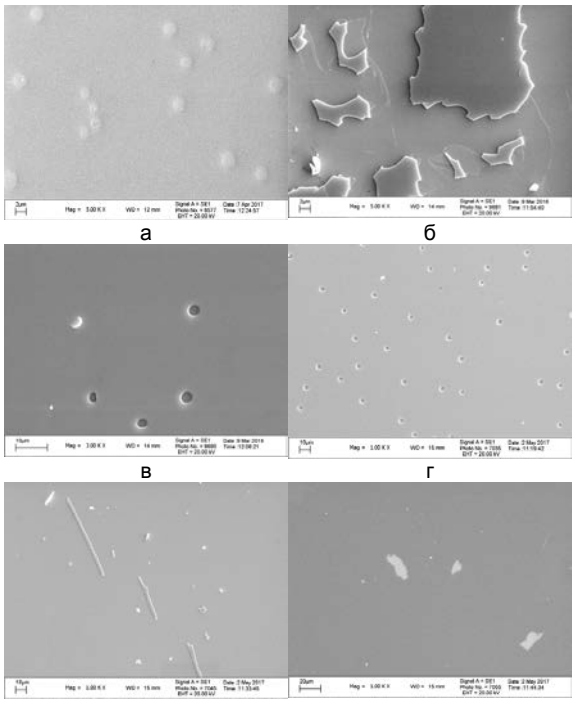

Рис. 1. СЭМ микрофотографии поверхности многослойных покрытий ZrN/SiN_x с различной толщиной слоев (а, б-10 нм/5 нм; в, г - 2 нм/5 нм; д - 5 нм/2 нм; е - 5 нм/10 нм;), облученных ионами He (30 кэВ) с дозами $1{\cdot}10^{16}$ $см^{-2}$ (а), $5{\cdot}10^{16}$ $см^{-2}$ (б ,в), $8{\cdot}10^{16}$ $см^{-2}$ (г-е) и отожженных в вакууме при температуре 600°C

Многослойные покрытия с толщиной слоя ZrN 5 нм показали стойкость к блистерообразованию при облучении ионами He до дозы $5{\cdot}10^{16}$ $см^{-2}$ и последующим отжигом по сравнению с многослойными покрытиями с толщиной слоя ZrN 2 и 10 нм. Для данных покрытий на поверхности не выявлено эрозии по механизму блистеринга и флекинга.

Однако при большей дозе ($8{\cdot}10^{16}$ $см^{-2}$) обнаружено формирование блистеров (флекинг) в покрытиях с толщинами аморфных слоев 2 и 10 нм (рис. 1д, е). При этом многослойное покрытие ZrN/SiN_x (5 нм/5 нм) остается стойким к блистерообразованию и флекингу.

СЭМ и АСМ исследования многослойного покрытия ZrN/SiNx (5 нм/2 нм) выявили шелушение покрытия при дозе $8{\cdot}10^{16}$ $см^{-2}$ (рис. 1д). На поверхности видны узкие (3.3 мкм) участки остаточного слоя покрытия высотой от 175 до 225 нм. Эрозия поверхности составляет около 99%. При этом на отслоившейся поверхности наблюдаются закрытые блистеры диаметром 0.14-0.2 мкм и высотой 25 нм.

Для покрытия ZrN/SiNx (5 нм/10 нм) наблюдается похожая ситуация. На поверхности видны небольшие участки отслоившегося покрытия (рис. 1е). Эрозия поверхности составляет около 3%. На поверхности покрытия наблюдаются закрытые блистеры диаметром 0.18 мкм и высотой 3.3 нм. А также присутствуют открытые блистеры диаметром 2.5 мкм и глубиной 300 нм.

Заключение

Облучение ионами He (30 кэВ) с дозой $8{\cdot}10^{16}$ $см^{-2}$ не приводит к формированию блистеров на поверхности многослойных покрытий. Наибольшее снижение критической дозы (до $1{\cdot}10^{16}$ $см^{-2}$) при пострадиационном отжиге при 600°C выявлено для наибольшей толщины кристаллического слоя ZrN (10 нм), что обусловлено диффузией большого числа имплантированного гелия по границам столбчатых кристаллов в аморфный слой SiN_x.

Многослойное покрытие ZrN/SiNx с толщиной слоев (кристаллического и аморфного) 5 нм является лучшим кандидатом для использования в качестве защитного радиационно стойкого покрытия.

Список литературы

1. *Zinkle S.J., Was G.S.* // Acta Mater. 2013. V.61. P.735e758.
2. *Odette G.R., Alinger M.J., Wirth B.D.* // Rev. Mater. Res. 2008. V.38. P.471.
3. *Grimes R.W., Konings R.J.M., Edwards L.* // Nat.Mater. 2008. V.7. P. 683.
4. *Höchbauer T., Misra A., Hattar K. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V.98. P. 123516-1.
5. *Misra A., Demkowicz M., Zhang X. et al.* // J. Miner. Met. Mater. Soc. 2007. V.59. P. 62.
6. *Demkowicz M.J., Anderoglu O., Zhang X. et al.* // J. Mater. Res. 2011. V.26. P. 1666.
7. Colin J.J., Diot Y., Guerin P. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. P. 023902.
8. *Abadias G., Uglov V.V., Saladukhin I.A. et al*. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 308. P. 158.
9. www.srim.org.

BLISTER FORMATION IN MULTILAYER ZRN/SIN_X FILMS IRADIATED BU HE IONS

S.V. Zlotski[1)], G. Abadias[2)], I.A. Saladukhin[1)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, zlotski@bsu.by*
[2)]*Institute Pprime, University of Poitiers, SP2MI, Téléport 2, F86962 Chasseneuil-Futuroscope cedex, France, Gregory.Abadias@univ-poitiers.fr*

The multilayer ZrN/SiN_x films with the thickness of ZrN and SiN_x layers in the range of 2-10 nm, formed by the method of reactive magnetron sputtering, were irradiated by He ions (30 keV) and annealed in vacuum at 600°C. SEM studies of the microstructure of the films surface did not reveal the formation of blisters after irradiation by He (30 keV) ions with a dose of $8{\cdot}10^{16}$ cm^{-2}. Post radiation annealing at 600°C led to an intensification of the processes of blistering and flaking of films. The optimum ratio of the thicknesses of crystalline ZrN and amorphous SiN_x layers (5/5 nm), which ensures the maximum radiation resistance of multilayer films to the formation of blisters and flaking of films, is revealed. The dependence of the critical dose of the blistering on the thickness of crystalline ZrN and amorphous SiN_x layer was revealed.