

## МИКРОСТРУКТУРА ПЛЕНОК $ZrN/SiN_x$ , ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА

С.В. Злоцкий<sup>1)</sup>, В.В. Углов<sup>1)</sup>, Ж.О'Коннелл<sup>2)</sup>, В.А. Скуратов<sup>3)</sup>, А.С. Червяков<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [zlotski@bsu.by](mailto:zlotski@bsu.by)

<sup>2)</sup>Центр просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения Университета  
Нельсона Манделы, Саммерстранд, 6031 Порт-Элизабет, Южная Африка,  
[jacques.oconnell@gmail.com](mailto:jacques.oconnell@gmail.com)

<sup>3)</sup>Лаборатория ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований,  
ул. Жолио-Кюри, 6, Московская обл., Дубна 141980, Россия, [skuratov@jinr.ru](mailto:skuratov@jinr.ru)

<sup>4)</sup>Национальный детский технопарк, ул. Франциска Скорины 25/3, Минск 220114,  
Беларусь, [polzovatel1008857@gmail.com](mailto:polzovatel1008857@gmail.com)

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследованы особенности изменения микроструктуры пленок  $Si_3N_4$  и многослойных пленок  $ZrN/SiN_x$ , нанесенных методом магнетронного распыления, после облучения ионами Хе (360 кэВ и  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). В аморфной пленке  $SiN_x$ , облученной ионами Хе, было обнаружено множество крупных и мелких пузырьков. Выявлено накопление имплантированного ксенона (образование крупных пузырьков) на глубине, соответствующей максимальному радиационному повреждению. В случае многослойной пленки было обнаружено, что границы кристаллических слоев  $ZrN$ -аморфный  $SiN_x$  вблизи диапазона имплантации были размыты в зоне максимального энерговыделения имплантированных ионов. В аморфных слоях  $SiN_x$  можно увидеть небольшие пузырьки, расположенные в середине слоя.

**Ключевые слова:** микроструктура; магнетронное распыление; ионное облучение; пузырьки Хе; многослойная пленка.

## MICROSTRUCTURE OF $ZrN/SiN_x$ FILMS IRRADIATED WITH XENON IONS

S.V. Zlotski<sup>1)</sup>, V.V. Uglov<sup>1)</sup>, J. O'Connell<sup>2)</sup>, V.A. Skuratov<sup>3)</sup>, A.S. Chervyakov<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, [zlotski@bsu.by](mailto:zlotski@bsu.by)

<sup>2)</sup>Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy, Nelson Mandela University,  
Summerstrand, 6031 Port Elizabeth, South Africa, [jacques.oconnell@gmail.com](mailto:jacques.oconnell@gmail.com)

<sup>3)</sup>Flerov laboratory of nuclear reactions, Joint Institute for Nuclear Research,  
6 Zhelio Kyuri Str., 141980 Dubna, Russia, [skuratov@jinr.ru](mailto:skuratov@jinr.ru)

<sup>4)</sup>National Children's Technopark, 25/3 Francis Skaryny Str., 220114 Minsk, Belarus,  
[polzovatel1008857@gmail.com](mailto:polzovatel1008857@gmail.com)

The transmission electron microscopy method was used to study the features of the change in the microstructure of  $Si_3N_4$  films and multilayer  $ZrN/SiN_x$  films deposited by magnetron sputtering after irradiation with Xe ions (360 keV and  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). In  $SiN_x$  amorphous film, irradiated by Xe ions, a lot of large and small bubbles were found. The accumulation of implanted xenon (formation of large bubbles) at the depth corresponding to maximum radiation damage was revealed. In the case of multilayered film, it was found that the boundaries of crystalline  $ZrN$ -amorphous  $SiN_x$  layers close to the implantation range have been smeared in zone of the maximum energy release for implanted ions. Small bubbles can be seen in  $SiN_x$  amorphous layers while they are located in the middle of the layer.

**Keywords:** microstructure; magnetron sputtering; ion irradiation; Xe bubbles; multilayer film.

### Введение

В настоящее время нитриды переходных металлов (ПМ), такие как  $ZrN$ , нашли широкое применение в качестве защитных покрытий в машиностроении

благодаря своей высокой твердости и износостойкости [1]. Одним из способов улучшения свойств пленок является получение наноразмерных многослойных систем путем последовательного осажде-

ния слоев, являющихся двумерным представлением нанокompозита. Как и в случае трехмерного нанокompозита, многослойные покрытия демонстрируют улучшение механических (например, увеличение твердости [2]), оптических (например, спектральной селективности [3]) и химических свойств (например, стойкости к окислению [4]). В многослойной системе  $ZrN/SiN_x$  элементарные слои, соответствующие аморфной матрице и нанокристаллическим зернам, периодически сменяют друг друга в направлении роста пленки. Наноразмерные многослойные и нанокompозитные [5-7] пленки являются потенциальными кандидатами для получения радиационно-стойких материалов благодаря наличию многочисленных межфазных границ, которые служат эффективными стоками для радиационно-индуцированных точечных дефектов [8-10].

### Результаты и их обсуждение

Мононитридные  $Si_3N_4$  и многослойные пленки  $ZrN/SiN_x$  с толщиной элементарных слоев 5 нм были выращены методом реактивного магнетронного распыления в камере высокого вакуума (базовое давление  $< 10^{-5}$  Па), оснащенной тремя конфокальными мишенями и криогенным насосом (макс. 500 л/с) [11]. Пленки осаждались при температуре 300°C на подложки Si, покрытые слоем  $SiO_2$ . Во время осаждения к подложке прикладывалось постоянное напряжение смещения – 60 В, при этом подложка вращалась со скоростью 15 об/мин на протяжении всего осаждения, чтобы обеспечить одинаковую скорость осаждения по всей подложке.

Водоохлаждаемые мишени Zr (чистота 99,92%) и  $Si_3N_4$  (чистота 99,99%) диаметром 7,62 см, расположенные на расстоянии 18 см от держателя подложки, использовались в плазменных разрядах  $Ar+N_2$  в режиме постоянной мощности. Общее рабочее давление составляло 0.21 Па, измеренное с помощью емкостного

датчика Baratron®. Соотношение потоков  $Ar/N_2$  было оптимизировано для получения стехиометрических слоев  $ZrN$  и  $Si_3N_4$  соответственно на основе более ранних результатов [12]. Общая толщина пленки составляла приблизительно 300 нм. Анализ просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводился в Центре HRTEM Университета Нельсона Манделы (Южная Африка) на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 LaB6, работающем при 200 кВ. Кроме того, кристалличность и ориентация кристаллов исследовались с помощью дифракции электронов в выбранной области (SAED).

Ионное облучение образцов проводилось с использованием ионов  $He^{2+}$  180 кэВ (т.е. энергия 360 кэВ) на ионном имплантере EATON NV3206 в Институте Pprime Университета Пуатье (Франция). Интегральная доза составила  $5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

Исследования ПЭМ необлученной многослойной системы  $ZrN/SiN_x$  показали, что образуется пленка, состоящая из чередующихся слоев нанокристаллического  $ZrN$  и аморфного  $SiN_x$  [12]. Наблюдаются латерально непрерывные слои с плоскими и резкими границами раздела. Спектр SAED этой пленки подтверждает образование нанокристаллических и аморфных (не имеющих кристаллического вида) слоев. Столбчатая структура простирается через многослойную пленку.

Микроструктура исходной пленки  $Si_3N_4$  также типична для аморфной пленки [12]. Расчеты пробега ионов ( $R_p$ ) ксенона с энергией 360 кэВ и потерь энергии  $dE/dx$  в пленках  $Si_3N_4$  и многослойной пленке  $ZrN/SiN_x$  на основе программы SRIM показали, что  $R_p$  для ионов ксенона изменяется от 104 нм ( $Si_3N_4$ ) до 82 нм ( $ZrN/SiN_x$ ), что обусловлено в основном изменением плотности пленки. Выявлено, что толщина слоя потери энергии ионами Хе составляет около 150 нм.

На рис. 1 представлены микрофотографии поперечного сечения мононит-

ридных  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и многослойных пленок  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  после облучения ионами ксенона, полученные с помощью ПЭМ.

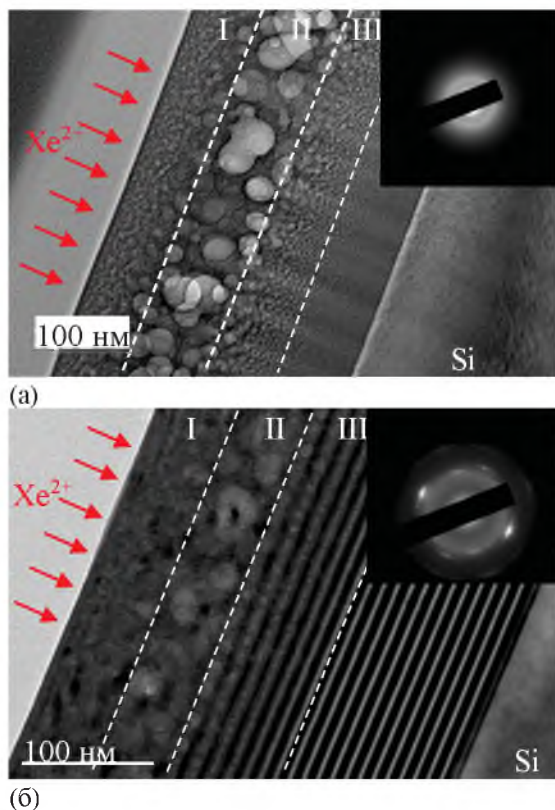


Рис. 1. ПЭМ микрофотографии поперечного сечения в светлом поле пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (а) и  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  (б), облученных ионами Хе (360 кэВ и  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). На вставках SAED-картины

Из рисунка 1 видно, что облучение аморфной пленки а- $\text{Si}_3\text{N}_4$  ионами ксенона приводит к образованию пузырьков Хе (рис. 1а). В аморфной пленке можно выделить три слоя: в первом (I) видны пузырьки, которые распределены равномерно и имеют диаметр 4-5 нм. Во втором (II) образуются крупные пузырьки диаметром 15-40 нм, а пузырьки Хе максимального размера образуются на глубине, соответствующей пробегу ионов Хе в аморфной пленке  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В слое III диаметр пузырьков уменьшается с глубиной (от поверхности к подложке) от 15 нм до полного исчезновения. Как и в случае пленки  $\text{ZrN}$ , образование этих слоев связано с выделением энергии (3,6 кэВ/нм) (слой I), наличием зоны с максимальной концентрацией имплантированного ксе-

нона (слой II) и зоны снижения энергии и концентрации ксенона (слой III).

Для многослойной пленки  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  также зафиксировано образование пузырьков ксенона (рис. 1б). Выявлено, что образование пузырьков происходит в аморфных слоях многослойной пленки. Цепочки пузырьков ксенона одинакового диаметра с регулярными интервалами образуются вдоль аморфного слоя. Наибольший размер пузырьков наблюдается на глубине, соответствующей пробегу ионов Хе в многослойной пленке (рис. 1б), как и в случае аморфной пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 1а). Согласно расчетам SRIM, максимальное распределение вакансий в бислое  $\text{ZrN}/\text{SiN}_x$  соответствует аморфному слою (минимальное распределение ксенона), что приводит к образованию цепочек пузырьков ксенона.

В работе [5] показано, что газовые пузырьки в пленке  $\text{Cu}/\text{Nb}$ , облученной Хе, в основном образуются на/вблизи межфазных границ с пониженной концентрацией Хе.

В нашем исследовании можно разделить три Зоны в микроструктуре многослойной пленки, облученной ксеноном: первый слой (I) представляет собой слабо выраженные слои  $\text{ZrN}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (отсутствие четких границ между слоями), в которых пузырьков ксенона практически нет (рис. 1б). Во втором слое (II) присутствуют пузырьки Хе диаметром 15-18 нм, что значительно меньше, чем для аморфной пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 1) и этот факт обусловлен в основном наличием кристаллических слоев  $\text{ZrN}$ , блокирующих кластеризацию ксенона и образование пузырьков.

В работе [10] авторы показали уменьшение плотности пузырьков газообразного Хе в облученных пленках  $\text{Al}/\text{Nb}$  за счет уменьшения толщины слоя пленки из-за увеличения площади поверхности границ, выступающих эффективными стоками для радиационных точечных дефектов.



В третьем слое (III) уже видны элементарные подслои кристаллического ZrN и аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. В аморфных подслоях этой зоны присутствуют пузырьки ксенона, диаметр которых уменьшается с глубиной (от поверхности к подложке) от 12 нм до полного исчезновения в необлученной области. При этом толщина кристаллических слоев ZrN возвращается к значению 5 нм, присущему необлученному подслою ZrN. Это означает, что в результате облучения происходит размывание границ между кристаллическими и аморфными слоями, что, по-видимому, обусловлено накоплением радиационных дефектов на этих границах.

### Заключение

Облучение многослойной пленки ZrN/SiN<sub>x</sub> ионами ксенона (360 кэВ и  $5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) приводит к образованию пузырьков Хе в аморфных подслоях в области распределения имплантированных ионов и размыванию границ кристаллический слой-аморфный в зоне максимального энерговыделения имплантированных ионов.

Обнаружено уменьшение размера пузырьков Хе в 2 раза в облученной многослойной пленке ZrN/SiN<sub>x</sub> с толщиной слоя 5 нм по сравнению с пленкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### Библиографические ссылки

1. Jianxin Deng, Jianhua Liu, Jinlong Zhao, Wenlong Song, Ming Niu. Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes. *Wear* 2008; 264: 298-307.
2. Soderberg H., Molina-Aldareguia J. M., Larsson T., Hultman L., and Oden M. Epitaxial stabilization of cubic-SiN<sub>x</sub> in TiN/SiN<sub>x</sub> multilayers. *Appl. Phys. Lett.* 2006; 88: 191902.
3. Barshilia H.C., Selvakumar N., Vignesh G., Rajam K.S., and Biswas A. Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al/Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> multilayer absorber coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009; 93: 315-323.
4. Wadsworth I., Smith I.J., Donohue L.A., and Munz W.-D. Thermal stability and oxidation resistance of TiAlN/CrN multilayer coatings. *Surf. Coat. Technol.* 1997; 94-95: 315-321.
5. Lach T.G., Ekiz E., Averback R.S., Mara N.A., Bellon P. Role of Interfaces on the Trapping of He in 2D and 3D Cu-Nb Nanocomposites. *J. Nucl. Mater.* 2015; 466: 36-42.
6. Uglov V.V., Abadias G., Zlotski S.V., Saladukhin I.A., Skuratov V.A., Leshkevich S.S., Petrovich S. Thermal stability of nanostructured TiZrSiN thin films subjected to helium ion irradiation. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2015; B 354: 264-268.
7. Uglov V.V., Abadias G., Zlotski S.V., Michel A., Saladukhin I.A., Leshkevich S.S., Gaiduk P.I., Jasulaitene V. Ion-induced changes in the structure and phase composition of nanocrystalline TiZrSiN coatings formed via magnetron sputtering. *J. Surf. Inv. X-ray, Syn. Neut. Tech.* 2015; 9: 995-1004.
8. Milosavljević M., Grce A., Peruško D., Stojanović M., Kovač J., Dražić G., Didyk A.Yu., Skuratov V.A. A comparison of Ar ion implantation and swift heavy Xe ion irradiation effects on immiscible AlN/TiN multilayered nanostructures. *Mat. Chem. Phys.* 2012; 133: 884-892.
9. Kim I., Jiao L., Khatkhatay F., Martin M.S., Lee J., Shao L., Zhang X., Swadener J.G., Wang Y.Q., Gan J., Cole J.I., Wang H. Size-dependent radiation tolerance in ion irradiated TiN/AlN nanolayer films. *J. Nucl. Mater.* 2013; 441: 47-53.
10. Li Nan, Fu E.G., Wang H., Carter J.J., Shao L., Maloy S.A., Misra A., Zhang X. He ion irradiation damage in Fe/W nanolayer films. *J. Nucl. Mater.* 2009; 389: 233-238.
11. Abadias G., Uglov V.V., Saladukhin I.A., Zlotski S.V., Tolmachova G., Dub S.N., van Vuuren A., Janse. Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiN<sub>x</sub> nanolaminated coatings. *Surf. Coat. Techn.* 2016; 308: 158-167.
12. Abadias G., Koutsokeras L.E., Dub S.N., Tolmachova G.N., Debelles A., Sauvage T., Villechaise P. Reactive magnetron cosputtering of hard and conductive ternary nitride thin films: Ti-Zr-N and Ti-Ta-N. *J. Vac. Sci. Technol.* 2010; A 28: 541-551.