

РАДИАЦИОННАЯ ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CrN-ПОКРЫТИЙ

Р.Л. Василенко, А.Г. Гузля, М.Л. Литвиненко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий,
г. Харьков, Украина*

Выполнено изучение структурной стабильности нанокристаллических покрытий CrN, полученных в условиях осаждения хрома и бомбардировки ионами азота с энергией 30 кэВ при температурах < 100 и 300°C. Показано, что облучение таких мелкокристаллических объектов ионами азота до уровней поврежденных

25 с.м.а. приводит к последовательному увеличению их сопротивления. С другой стороны, радиационное воздействие не оказывает заметного влияния на размер зерна покрытий и не приводит к их аморфизации.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллические материалы, в том числе в виде покрытий, находят все большее применение в промышленном производстве. Связано это с удачным сочетанием трибологических, электрофизических и коррозионных свойств [1]. Кроме этого, такого рода объекты должны обладать повышенной сопротивляемостью к радиационному воздействию. Малый размер зерен (5...100 нм) и относительно большой объем, занимаемый их границами, создают хорошие предпосылки для аннигиляции и рекомбинации точечных дефектов, возникающих под облучением. В результате этого следует ожидать эффективное торможение негативных процессов, связанных с дефектообразованием, таких как распухание, охрупчивание, снижение прочности и др.

Многочисленные исследования, связанные с изучением влияния ионной бомбардировки на структурную стабильность многокомпонентных поликристаллических материалов, показали, что последовательное с ростом дозы облучения увеличение концентрации дефектов часто приводит к переходу от кристаллической структуры к аморфной [2, 3]. Было установлено, что наиболее легко поддаются аморфизации структуры с ковалентной связью, более устойчивы ионные структуры, и наиболее стабильны – с металлоподобной связью [4]. Однако даже наиболее стабильные композиты переходят в аморфное состояние при сравнительно небольших уровнях повреждений (2...3 с.н.а). Причем увеличение температуры облучения сдвигает критическую дозу аморфизации в сторону больших значений, а увеличение массы бомбардирующих частиц понижает указанную дозу [5, 6].

К настоящему моменту нами обнаружена лишь одна работа, посвященная прямому исследованию влияния ионного облучения на структурную стабильность нанокристаллического материала [7]. Авторы обнаружили, что после бомбардировки ионами углерода нанокристаллические фольги золота претерпевают намного меньшее изменение электросопротивления, чем поликристаллические. Работ, свя-

занных с изучением радиационной стабильности композитных покрытий, получаемых с использованием плазменных и ионно-стимулированных технологий, нами не найдено. Покрытия, получаемые с применением таких технологий, очень часто нанокристаллически и поэтому являются хорошим объектом для подобного рода исследований. Но наиболее интересен вопрос радиационной стабильности покрытий, которые сами по себе формируются при интенсивной ионной бомбардировке, т.е. в условиях высокой неравновесности.

Целью настоящего исследования было изучение структурной стабильности полученных с использованием ионно-стимулированной технологии CrN-покрытий после бомбардировки их тяжелыми ионами в широком интервале доз облучения и температур.

МЕТОДИКА ПОСТАНОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились на установке ионно-стимулированного осаждения АРГО-1 [8]. Хром испарялся из электронно-лучевого модуля и осаждался на монокристаллы NaCl. Осаждение пленок осуществлялось в двух режимах – при давлении азота в камере $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па или при том же давлении, но в условиях одновременной бомбардировки ионами азота с энергией 30 кэВ с плотностью тока $5 \cdot 10^{13} \dots 5 \cdot 10^{14}$ ион/см²·сек. После осаждения материала толщиной 100 нм часть монокристалла с покрытием перекрывалась шторкой, а оставшаяся свободной облучалась ионами азота с той же энергией. Последовательно по мере достижения определенной дозы облучения шторкой перекрывались оставшиеся части подложки. Температуры, при которых проводилось осаждение и облучение, были < 100 и 300°C. Скорость испарения металла контролировалась с помощью кварцевых датчиков и составляла 0.1...0.15 нм/сек.

Непосредственно рядом с кварцевыми датчиками размещались датчики сопротивления. В их качестве использовались осажденные на полированные стеклянные пластины размером 5 × 15 мм медные кон-

такты с дополнительно осажденным внешним слоем хрома. Исходное сопротивление контактов было не более 0,2 ом. Две стеклянные пластины с парами таких контактов устанавливались непосредственно возле подложки, на которую осаждался металл. Одна контактная пара перекрывалась неподвижной шторкой от попадания пучка ионов и фиксировала изменение сопротивления пленки хрома, осаждавшейся только в атмосфере азота. В качестве измерительного прибора использовался цифровой омметр ЩЗ4, точность измерения которого была не хуже 0.0001 ом. Контроль над изменением сопротивления проводился непрерывно при получении покрытий и при их облучении.

Покрытия, осаждавшиеся на соль, после эксперимента помещались на предметную сетку и исследовались на электронном микроскопе JEM-100CX.

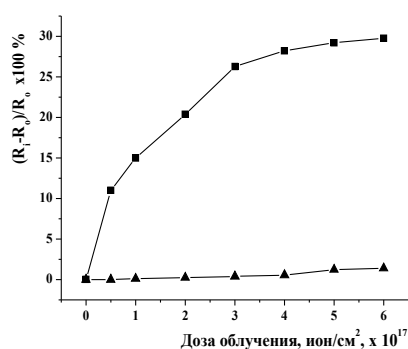


Рис. 1. Зависимость относительного изменения сопротивления Cr-N-покрытий от дозы облучения.

▲ – покрытие осаждалось в атмосфере азота;
■ – покрытие осаждалось при ионном облучении.

$T = 300^\circ\text{C}$

Ранее [9] нами было показано, что осаждение хромового покрытия при повышенном давлении азота без облучения приводит к формированию на «островковой» стадии ГПУ-структуры, которая в дальнейшем по мере увеличения толщины переходит в аморфную. Таким образом, отсутствие увеличения сопротивления в покрытиях, осажденных в атмосфере азота, связано с высокой степенью дефектности в исходных материалах, и дополнительное их облучение и внедрение атомов азота не приводит к изменению кинетики процесса переноса заряда электронами.

При осаждении хрома в условиях ионной бомбардировки происходит образование ГЦК-структуры CrN. Условия осаждения нами были выбраны такими, чтобы расчетное отношение количества внедряемого азота к количеству осаждаемого хрома (N/Cr) было равно 0.3 [10]. Вопреки равновесной диаграмме состояния Cr-N [11] уже при таких величинах данного отношения образование нитрида Cr₂N не наблюдается. Покрытие формируется в виде ГЦК-фазы CrN, а недостающее количество азота частично компенсируется в результате диссоциации молекулярного азота из остаточной атмосферы в камере и адсорбирования его в процессе роста покры-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены зависимости изменения сопротивления покрытий, полученных как при ионной бомбардировке, так и без нее от дозы ионного облучения для различных температур. Для обоих графиков характерно незначительное увеличение сопротивлений покрытий, осажденных без ионной бомбардировки. В то же время, материалы, полученные в условиях ионного облучения, демонстрируют значительный его рост. Причем, чем меньше температура получения покрытия, тем существеннее увеличение сопротивления при последующей ионной бомбардировке.

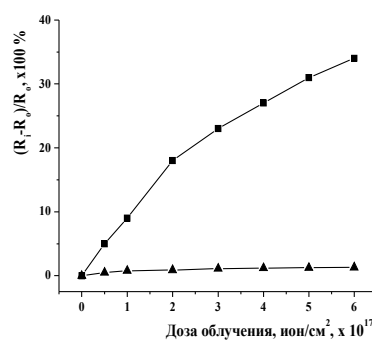


Рис. 2. Зависимость относительного изменения сопротивления Cr-N-покрытий от дозы облучения.

▲ – покрытие осаждалось в атмосфере азота; ■ – покрытие осаждалось при ионном облучении. $T < 100^\circ\text{C}$

тия. Полученный нами результат подтверждается данными авторов работы [12]. Согласно их расчетам, при пониженных температурах ионно-стимулированного процесса и в условиях высокой степени его неравновесности именно образование CrN-фазы более предпочтительно, чем Cr₂N.

Таким образом, получаемый материал представляет собой однофазную ГЦК-нанокристаллическую структуру нитрида хрома (размер зерна 5...10 нм), в которой часть связей в решетке остается незаполненной. Электронограмма представляет собой систему колец, отвечающих всем возможным в ГЦК-структуре кристаллографическим плоскостям. Структура текстурирована, однако какой-либо ярко выраженной оси текстуры выявить не удалось. На электронно-микроскопических снимках покрытий, полученных при 300°C, присутствует слабо выраженная блочная структура. Размер блоков 150...250 нм.

Исследование CrN-покрытий, подвергнутых бомбардировке ионами азота, показали, что изменений фазового состава не происходит, за исключением появления слабых колец, ответственных за окисел хрома Cr₂O₃. Расчетное содержание азота в покрытиях, с учетом газа, введенного при их получении, для

максимальной дозы ($6 \cdot 10^{17}$ ион/см²) превышает 130 %. В таких условиях, видимо, происходит полное заполнение связей в CrN решетке. Не связанный азот может диффундировать по решетке нитрида хрома и оседать в межблочном пространстве. Аналогично может вести себя и внедряемый при облучении кислород.

На рис. 3,а,б показаны электронно-микро-скопические фотографии структуры покрытий, осажденных при 300°C, а также затем облученные до дозы $6 \cdot 10^{17}$ ион/см².

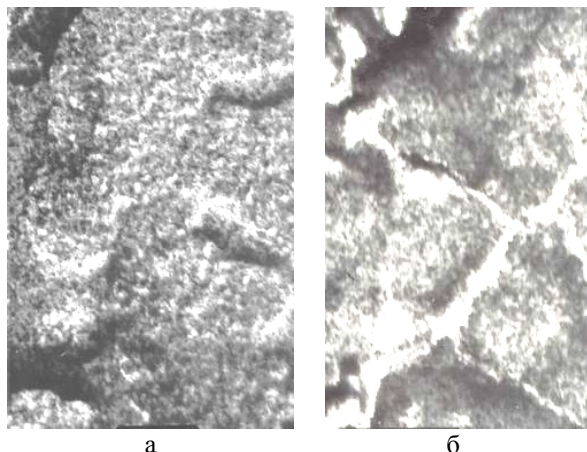


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии структуры CrN-покрытия, осажденного при 300°C (а) и впоследствии облученного при той же температуре до дозы $6 \cdot 10^{17}$ ион/см² (б). ($\times 100000$)

Наиболее заметные изменения происходят с блоками, а также со структурой межблочного пространства. Средний размер блоков увеличивается до 150...200 нм, а межблочное пространство становится структурно неразличимым и увеличивается по толщине. Ширина границ между блоками достигает 20 % от размеров блоков. Размер зерен в блоках незначительно увеличивается. Для покрытий, осажденных при $T < 100^\circ\text{C}$, каких-либо структурных изменений при облучении не обнаружено.

Анализ электронограмм исходных образцов и полученных после радиационного воздействия позволил исследовать зависимость изменения параметра решеток CrN-покрытий от дозы ионной бомбардировки. На рис. 4 приведены соответствующие зависимости для разных температур.

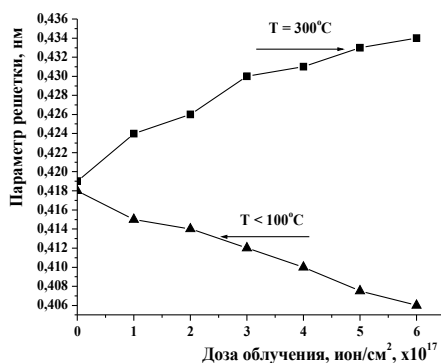


Рис. 4. Зависимость параметра решетки CrN-покрытия от дозы ионного облучения

Видно, что, если в исходном состоянии параметры решеток близки друг другу, то в процессе ионной бомбардировки у высокотемпературного покрытия наблюдается рост данной величины, а у низкотемпературного – ее уменьшение.

Известно, что бомбардировка тяжелыми ионами кристаллических структур приводит к образованию трех видов дефектов – одномерных, двумерных и трехмерных. При этом с возрастанием дозы облучения электросопротивление поликристаллических металлов и сплавов, при отсутствии в них фазовых превращений или процессов старения, всегда увеличивается. Происходит это вследствие увеличения концентрации дефектов и возрастания рассеяния на них электронов проводимости. В нанокристаллических объектах в результате того, что границы зерен, которые являются эффективными стоками для точечных дефектов, расположены близко друг от друга, процесс дефектонакопления оказывается подавленным. С другой стороны, малоугловые границы зерен сами по себе являются эффективными центрами рассеяния электронов, и их трансформирование в процессе ионной бомбардировки может существенно изменить механизм перемещения электронов проводимости. Учитывая, что в наших экспериментах облучение осуществлялось ионами азота, их диффузия, стимулированная облучением, в сторону стоков (границ зерен, блоков) должна существенно изменить их компонентный состав и, как следствие, электропроницаемость.

Компонентный состав ионного пучка в установке АРГО-1 представляет собой смесь молекулярных и атомарных ионов в соотношении 60% N_2^+ и 40% N^+ . При потенциале смещения на вытягивающем электроде 30 кВ доза облучения $6 \cdot 10^{17}$ ион/см² при таком пучке создает уровень повреждений, равный 25 с.н.а. [13]. Исходя из этого, скорость приращения электросопротивления во всем диапазоне доз облучения составляет для 300°C $4.0 \cdot 10^{-2}$ ом.см/с.н.а., а для 100°C – $6.4 \cdot 10^{-2}$ ом.см/с.н.а.

Как уже указывалось выше, для обычных поликристаллических металлов и сплавов уровень повреждений, необходимый для их аморфизации, намного меньше. В нашей работе аморфизации зеренной структуры не наблюдалось во всем диапазоне доз и температур облучения. Более того, для температуры облучения 300°C происходило незначительное увеличение размера зерен и уменьшение степени текстуры, что свидетельствует о высоком уровне радиационной стабильности нанокристаллических CrN-покрытий.

Сопоставление динамики роста электросопротивления в процессе облучения со структурой покрытий показывает, что, несмотря на появление в высокотемпературном материале, в отличие от низкотемпературного, широких межблочных границ, темп прироста сопротивления примерно одинаков для обоих материалов. Это может свидетельствовать

о том, что основной вклад в уменьшение проводимости данного материала дают два фактора. Первый – это последовательное заполнение азотом свободных связей в структуре Cr-N и формирование стехиометрического соединения CrN, обладающего большим удельным сопротивлением, чем структура Cr_xN_{1-x}. Второй фактор может быть связан с оседанием избыточного азота на границах между зёрнами и уменьшая тем самым электропроницаемость этих границ.

Широкие межзёрные границы могут быть причиной различного поведения параметра решёток при облучении для высокотемпературного и низкотемпературного покрытий. Их появление и уширение в процессе облучения должно привести к снижению уровня внутренних напряжений в зёрнах, которые неизбежно будут появляться при заполнении азотом свободных связей, и увеличению параметра решётки.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что полученные с использованием ионно-стимулированной технологии осаждения нанокристаллические покрытия CrN обладают высокой радиационной стойкостью. Близко расположенные границы зёрен являются эффективными стоками для радиационных дефектов и препятствуют аморфизации такого материала. Увеличение электросопротивления покрытий CrN связано в первую очередь с внедрением в решётку материала дополнительного количества азота и заполнения им свободных связей в структуре Cr-N.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта УНТЦ № 2050.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.R. Andrievski. State-of-the-art and perspectives in the field of particulate nanostructured materials // *J. Mater. Sci. Technol.* 1998, v.4, p. 97–103.
- 2.P. Ziemann, W. Miehle, A. Plevnia. Amorphization of metallic alloys by ion bombardment // *Nucl. Instrum. & Method in Phys. Res.* 1993, B80/81, p. 370–378.

3.E. Schulson. The ordering and disordering of solid solutions under irradiation // *J. of Nuclear Materials.* 1979, v. 83, p. 239–264.

4.C. McHargue. Structure and mechanical properties of ion implanted ceramics // *Nucl. Instrum. & Method in Phys. Res.* 1987, B19/20, p. 797–804.

5.E. Schulson, G. Carpenter, I. Howe. Irradiation swelling of Zr₃Al // *J. of Nuclear Materials.* 1979, v. 82, p. 140–147.

6.T. Benkoulal, J. Jagielski, L. Thome, B. Vassent, M. Kopoewicz. RBS and channeling study of the correlation between ion beam mixing and amorphization in a binary metal system // *Nucl. Instrum. & Method in Phys. Res.* 1993, B80/81, p. 455–458.

7.Y. Chimi, A. Iwase, N. Ishikawa, M. Kobiyama, T. Inami, S. Okuda.

8. Accumulation and recovery of defects in ion-irradiated nanocrystalline gold // *J. of Nuclear Materials.* 2001, v. 297, p. 355–357.

9.A.Г. Гугля, Ю.А. Марченко, Н.В. Перун. Технология и оборудование высокоэнергетичной ионно-стимулированной обработки материалов // *Металловедение и термическая обработка материалов.* 1996, т. 3, с. 29–32.

10.A. Guglya, M. Litvinenko, R. Vasilenko. *First stages of chromium coating formation under irradiation with high-energy nitrogen ions.* Abstracts of 16 International vacuum congress, Venice, Italy, June 28 – July 2, 2004.

11.A. Guglya, I. Marchenko, I. Neklyudov. Chromium film deposition stimulated by nitrogen ions implantation with energies up to 30 keV // *Surface and Coating Technology.* 2003, v. 173-174, p. 1248–1252.

12.О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. *Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник.* К.: «Наукова думка», 1986, 598 с.

13.J. Seok, N. Jadeed and R. Lin. Sputter-deposited nanocrystalline Cr and CrN coatings on steels // *Surf. & Coat. Tech.* 2001, v. 138, №1, p. 14–22.

14.М. Томпсон. *Дефекты и радиационные повреждения в металлах.* М.: «Мир», 1971, 367 с.

РАДІАЦІЙНЕ ПОШКОДЖЕННЯ НАНОКРИСТАЛЕВИХ CrN ПОКРИТТІВ.

Р.Л. Василенко, О.Г. Гугля, М.Л. Литвиненко

Проведене вивчення структурної стабільності нанокристалевих покриттів CrN, здобутих в умовах осадження хрому та бомбардування іонами азоту з енергією 30 кеВ при температурах <100°C та 300°C. Показано, що опромінення таких дрібнокристалевих об'єктів іонами азоту до рівня пошкодження 25 зміщень на атом призводить до послідовного збільшення їх електроопору. З іншого боку, радіаційне діяння не чинить помітного впливу на розмір зёрна покриттів та не призводить до аморфізації.

RADIATION DAMEDGES IN NANOCRYSTALLINE CrN COATINGS.

R.L. Vasilenko, A.G. Guglya, M.L. Litvinenko

The studying structure stability of nanocrystalline CrN coatings was performed. These coatings were received during chromium deposition with nitrogen ion bombardment with energy 30 keV at the temperatures < 100°C and 300°C. The result of the irradiation such ultra crystalline specimens with nitrogen ions up to 25 displacements per atom is the resistivity increasing. From other side the radiation effect doesn't influence on grain size and coating amorphysation.