

文章编号: 1007-4627(2013)04-0451-09

抗辐照纳米多层膜研究进展

张红秀, 洪梦庆, 肖湘衡, 任峰, 蒋昌忠

(武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 大量研究表明, 晶界和界面可以作为吸收缺陷(如空位、间隙原子)的“陷阱”, 因此含有大量晶界、界面的纳米晶、金属和氮化物纳米多层膜, 具备良好的自愈合抗辐照能力, 从而成为近年来的研究热点。综述了抗辐照纳米多层膜的研究进展, 内容包括: 材料的设计与制备, 各种辐照模拟手段(如中子辐照、离子辐照和多束离子辐照)。重点介绍了离子束辐照模拟反应堆辐照, 多层膜在离子束辐照下的行为(如微观结构和机械性能的演变)及纳米多层膜抗辐照机理。通过对CrN/AlTiN多层膜的离子辐照, 验证了纳米多层膜中界面对缺陷的吸收作用。对纳米多层膜未来研究方向做了展望。

关键词: 纳米多层膜; 辐照; 力学性能

中图分类号: 0484.1; 0434.11; 0482.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.30.04.451

1 引言

自1942年第一座核反应堆建成以来, 核能在世界经济和军事领域中的应用得到迅速的发展, 随之辐射损伤对核材料性能的影响问题日益突出。日本福岛核事故再次表明核安全是核工业发展的生命线, 其中核材料的安全和性能尤为重要。Fermi在1946年就指出“核技术的成败取决于材料在反应堆中强辐射场下的行为”。辐照使材料中原子离位形成间隙原子、空位和其他缺陷(位错、间隙环、空洞和堆垛层错四面体)。这些缺陷不断聚集和演化, 导致材料产生辐照肿胀与蠕变、辐照硬化与脆化、辐照疲劳以及微结构的演变、相变、偏析等现象^[1], 成为影响反应堆安全和寿命的重要因素。因此, 核材料是否具有有良好的抗辐照性非常重要。材料的抗辐照稳定性的关键在于材料的微结构本身是否具有有效地同时消除空位和间隙原子等缺陷的自愈合能力。基于中子经济性、良好的物理性能和力学性能、抗辐照性能等要求, 核工业材料主要有如下几种: 铝及铝合金、镁合金、锆合金和不锈钢等^[2]。然而, 先进核能系统对材料的抗辐照能力提出了更高的要求, 以上材料目前都还难以符合这些要

求, 必须改进或设计出抗辐照性能更高的新型材料。

大量的实验结果表明, 纳米结构材料具有优异的抗辐照性能^[3-4]。纳米化是提高材料抗辐照性的有效手段之一。大角度晶界可以促进间隙原子和空位的复合, 从而减小缺陷的聚集。Singh^[5]的研究表明, 离子束辐照导致的空洞在靠近晶界处的生长速度大大减小。当纳米晶的粒径在一定的范围时是稳定的。Shen等^[6]和Zhang等^[7]发现粒径为4~12 nm的氧化物纳米晶MgGa₂O₄和粒径小于20 nm的Gd₂(Ti_{0.65}Zr_{0.35})₂O₇比相应的大晶粒传统材料的抗辐照性能高得多。同时也应该注意到, 当纳米晶粒径小于或大于某个范围时, 辐照会导致相变, 从而降低材料抗辐照性能^[8]。当满足热力学关系

$$\Delta G_{gb} + \Delta G_{pd} > \Delta G_{pt}^{[8]}$$

时, 相变可能发生。其中: ΔG_{gb} 是晶界自由能; ΔG_{pd} 是辐照导致的点缺陷自由能; ΔG_{pt} 是发生相变的自由能垒。当纳米晶粒径很小时, 大量晶界使 ΔG_{gb} 的值很高, 加上辐照诱发形成的缺陷的自由能, 很容易满足上述热力学关系发生相变。如Meldrum等^[9-10]发现粒径为3~6 nm的ZrO₂纳米晶, 比相应

收稿日期: 2012-11-15; 修改日期: 2013-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11175133, U1260102, 91026014)

作者简介: 张红秀(1987-), 女, 河北邯郸人, 硕士研究生, 从事纳米材料的制备和抗辐照性能研究。

通信作者: 任峰, E-mail: fren@whu.edu.cn

<http://www.npr.ac.cn>

体材料更容易发生相变。对于大晶粒纳米晶,辐照后形成大量缺陷不能被吸收或湮灭,导致缺陷自由能增加,同样产生相变。Rose 等^[11]发现辐照 60~80 nm 的 ZrO_2 纳米晶,损伤剂量 (dpa) 为 4 时发生单斜-四方相变。

多层膜的界面也可以提高材料的抗辐照性能。与晶界相似,界面也是容易发生扩散的区域,因此界面可以促进空位和间隙原子的扩散,从而提高它们的复合率^[12]。最近,美国 Los Alamos 国家实验室 Michael Nastasi 研究团队、TexasA&M 大学张星航教授课题组及合作者们研究发现,具备大量界面的金属纳米多层膜比相应的块材的抗辐照性能可提高 1 个数量级,并且这类多层膜的硬度随单层层厚的减少呈指数上升。本课题组的研究也表明,小周期的氮化物纳米多层膜比大周期金属纳米多层膜具有更好的抗辐照性。中国科学院近代物理研究所的王志光课题组、北京大学重离子物理研究所的王宇刚课题组也是国际上较早开展纳米材料抗辐照研究的课题组。本文在广泛调研文献并结合课题组研究结果的基础上,对当前抗辐照纳米多层膜研究进展进行了综述。

2 纳米多层膜的设计与制备

多层膜是指按一定的原子(或厚度)比将两种材料(单质或合金)沿垂直于衬底方向周期性地交替沉积在衬底上的薄膜材料。由于金属多层膜组成材料和结构上的特点,导致多层膜呈现超高硬度、巨磁阻和垂直磁各向异性等奇特的机械和电磁性能。

纳米多层膜的制备方法主要有磁控溅射^[13-15]、真空蒸镀、分子束外延以及电化学沉积^[16]等。我们采

用磁控溅射和离子镀膜分别制备出不同周期的 V/Ag 金属纳米多层膜和 CrN/AlTiN 氮化物纳米多层膜,并对后者进行了离子辐照研究。

在多层膜成分的选择上主要考虑以下因素:

(1) 电子能损敏感性^[17]

材料对电子能损的敏感度可以通过一个比值 η 来估计:

$$\eta = \frac{Q}{\Delta H_f},$$

其中: $Q = 0.63S_e/\pi\lambda^2$, 是在半径为 λ 的柱状区域内的平均能量沉积密度, λ 是电子平均自由程; ΔH_f 是金属熔化所需的能量。当 $\eta > 1.3$ 时,金属材料对电子能损敏感;当 $\eta < 0.7$ 时,金属材料一定对电子能损不敏感; $0.7 \leq \eta \leq 1.3$ 时,不能确定。研究表明,材料熔点越低,熔化所需要的能量越小,对电子能损越敏感,越容易造成两相混合。

(2) 两种材料的相互固溶度

组成多层膜的材料必须具有很小的固溶度,这样的多层膜在高温下辐照过程中不至于发生严重的相互扩散并合金化,从而保证界面清晰和完整。可以通过系统的混合焓来寻找热扩散不明显或不易混合的系统。Li 等^[18]用 100 keV He^+ 辐照 Fe 1 nm/W 1 nm 多层膜,剂量为 6×10^{16} ions/cm², 由于 Fe 和 W 的互溶性,辐照后的多层膜界面消失。Gao 等^[19]用剂量为 6×10^{17} ions/cm² He^+ 辐照 Cu 2.5 nm/W 2.5 nm 多层膜,由于 Cu 和 W 不互溶,即使在最大损伤区, Cu 和 W 的界面依然存在(见图 1)。(Al 25 nm/Ti 25 nm)₂₀ 多层膜在能量为 200 keV, 剂量为 4×10^{16} ions/cm² 的 Ar^+ 离子辐照后,由于辐照在 Ti 层内产生的沿离子径迹温度约 1300 °C 的热峰,虽然热峰持续时间为 1 ps, 但 Al-

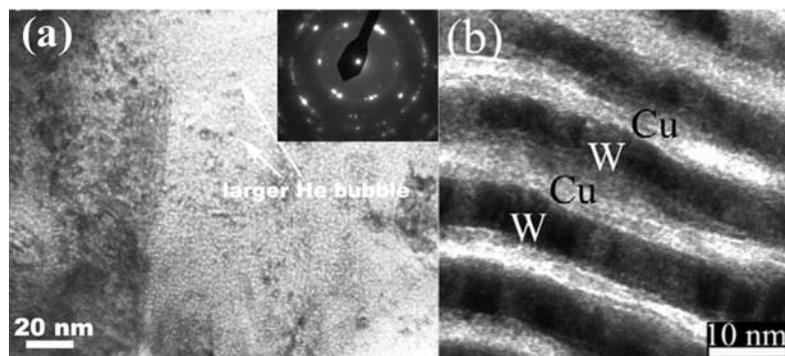


图 1 He^+ 辐照后截面 TEM 图片

(a) 100 keV, 6×10^{16} ions/cm² He^+ 辐照 Fe 1 nm/W 1 nm 多层膜, 界面消失^[18]; (b) 50 keV, 6×10^{17} ions/cm² He^+ 辐照 Cu 2.5 nm/W 2.5 nm 多层膜, 界面存在^[19]。

Ti 受到热激发后反应放热, 会迅速形成合金^[20]。Li 等^[21]用剂量为 6×10^{16} ions/cm² (100 keV) He 离子辐照 Al/Nb 多层膜(单层厚度 1~200 nm), 由于 Al 和 Nb 互溶(混合热为 -18 J/mol), 在 Al 2.5 nm/Nb 2.5 nm 多层膜界面处形成 Nb₃Al 合金。

(3) 核应用条件

核材料同时要考虑中子经济性(元素吸收中子截面要小)、杂质含量满足核级纯、低活性、感生放射性小和半衰期短等条件。

(4) 工业支持性

工业上能大规模生产, 耐高温、耐高压和耐腐蚀等。

此外, 要想得到高质量的多层膜, 必须选择合适的薄膜制备工艺参数。对于磁控溅射法, 需考虑薄膜沉积时的温度和速率等。Budiman 等^[22]通过大量实验得出, 要想得到单晶薄膜, 需要提高沉积温度和降低沉积速率(低温时, 易生成多晶; 高沉积速率沉积, 原子没有充分时间排列, 易生成多晶); 而要想得到热稳定性高的多层膜, 需要降低沉积温度和提高沉积速率(高温时, 原子扩散加快; 低沉积速率, 扩散时间增加, 最终都导致界面混合)。多层膜制备时要综合考虑以上因素, 选择最佳实验条件。目前用于抗辐照性能研究的多为金属纳米多层膜, 如面心立方/体心立方结构的 Ag/V^[23-26], Cu/W^[27], Cu/Nb^[28-30]和 Fe/Nb^[31]等; 面心立方/面心立方结构的 Fe/Ni^[32-33], Ag/Ni^[16, 34-35]和 Al/Ni^[36-37]等。此外, 还有面心立方/密排六方结构的 Ti/Ni^[38], Fe/Ti^[39-40]和 Mg/Ni^[41]等。

本课题组用磁控溅射方法制备了周期为 4, 8, 12 和 16 nm 的 V/Ag 纳米多层膜, 用透射电子显微镜、选区电子衍射和 X 射线衍射探究了多层膜的微结构, 以及多层膜的取向关系随周期的变化。通过实验发现, 多层膜的生长分为两个阶段。在生长初期, 受热动力学和 V 原子的柱状生长模式影响, 随着沉积的进行, 多层膜界面逐渐弯曲。生长过程的第二阶段, 由于薄膜沉积在弯曲界面上, “阴影效应”和“有限原子体积效应”加剧了多层膜的弯曲。最终导致多层膜柱状结构的形成。通过多层膜的高分辨电子显微镜图像(HRTEM), 我们发现多层膜呈现 K-S 取向关系: $(1\bar{1}1)_{\text{fcc}} // (110)_{\text{bcc}}$ 和 $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 111 \rangle_{\text{bcc}}$ 。同时, 随着周期减小, 多层膜表现出择优取向。我们用纳米

压痕仪对多层膜进行了硬度测试, 发现界面越平整时, 多层膜的硬度值越大。

3 离子束模拟辐照

材料辐照的中心问题是材料辐照行为和性能降级问题。目前已积累了大量辐照数据, 建立了反应堆材料手册, 新出现的材料问题可以借鉴已有数据进行分析和推断, 但是对于聚变堆的材料问题, 由于没有强流的 14 MeV 中子源, 只能采用一系列的辐照模拟实验和相应的理论分析推断其在聚变堆工况下的辐照行为。所以发展了一系列的辐照模拟技术:

(1) 中子模拟辐照

美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室(Lawrence Livermore National Laboratory, 简称 LLNL)用加速器产生氘束撞击转动的氘靶产生氘氘反应的聚变中子源(RTNS-II 中子源), 取得一些表现聚变中子辐照特征的结果, 但这种装置通量低, 辐照空间小, 不能给出工程可应用的数据。美国汉福德工程开发实验室(Hanford Engineering Development Laboratory, 简称 HEDL)的高通量快中子实验堆(FFTF)和美国国家阿贡实验室(Argonne National Laboratory, 简称 ANL)的快中子增殖工程实验堆 EBR-II 是研究快中子堆材料辐照效应的有力工具, 一年内损伤剂量可达 50~100 dpa, 样品温度易控, 损伤均匀, 可测试宏观力学性能, 有利于分析材料的综合性能。但中子能量较低, 平均能量为 1 MeV, 没有足够的嬗变产物, 不能反映 14 MeV 中子的辐照行为。美国橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory, 简称 ORNL)的高通量同位素反应堆(HFIR)是裂变中子辐照模式; 85 MW 的 HFIR 具有进行各种辐照实验的能力, 履行 4 项任务: 同位素生产、材料辐照、中子活化和中子散射。

(2) 离子模拟辐照^[1]

利用中子辐照装置进行核材料的抗辐照研究有较大的局限性。包括强中子源难以获得、费用昂贵、辐照后样品有放射性需放置一段时间、研究周期长。美国曼哈顿计划动员各地开展离子辐照实验, 取得相当大的成功。与中子辐照相比, 离子辐照有独特优势, 与中子速度相同的离子轰击, 可比中子轰击产生的原子位移率高几个数量级^[42]。离子辐照可控性强、被辐照材料很少产生诱发放射性、实验耗费较少, 是一种

重要的新核材料筛选手段。离子辐照有重离子辐照和轻离子辐照，二者各具特色，互相补充。重离子束辐照损伤效率很高，样品没有放射性，易于观察测量。轻离子质量较小，其中质子的质量与中子的相同，其辐照损伤行为在一定程度上更接近中子的辐照肿胀行为。嬗变气体氢和氦的存在，严重影响空洞的形核和长大过程。因此，利用轻离子辐照，引入氦、氢气体，可模拟这一过程，研究嬗变气体在辐照过程中的作用。近年来，美国和日本开展多离子束共辐照实验，用重离子产生移位损伤，轻离子注入相应浓度氢/氦元素，模拟研究核材料在中子辐照和氢/氦协同作用下的结构演变。日本将两台离子加速器引入到 HVEM1300 高压电镜内，这台装置可以进行电子束与 He 或 H 束双束辐照，还可进行电子束、He 束和重离子束 3 束辐照。最近欧洲建设了以一台单极静电加速器和两台串联静电加速器组成的三束粒子辐照系统 JANNUS。武汉大学物理科学与技术学院在国内率先建立了加速器-注入机-电镜联机装置。北京大学、中国原子能科

学研究院和厦门大学等单位也在积极筹建多束离子辐照装置。

4 纳米多层膜辐照演变

离子束(如 He) 辐照会引入大量点缺陷，包括空位、间隙原子和缺陷团(He 气泡、空洞和位错环等)，这些缺陷相互作用引发材料的肿胀、表面起泡和辐照脆化等现象，从而破坏材料的机械完整性和微观结构。目前，国内外一些研究小组用载能离子束模拟研究反应堆结构材料中粒子辐照效应，评价在不同辐照环境下候选材料的行为，确认其极限特性。

4.1 微观结构演变

本课题组用 Ar^+ 离子对制备的周期为 3, 5 和 7 nm 的 CrN/AlTiN 多层膜进行辐照^[43]，辐照剂量为 1×10^{16} ions/cm² (图 2(a)~(c))， 3×10^{16} ions/cm² (图 2(d)~(e))。辐照剂量为 1×10^{16} ions/cm² 时，多层膜层状结构依然保持完好。当辐照剂量提高到 3×10^{16} ions/cm²

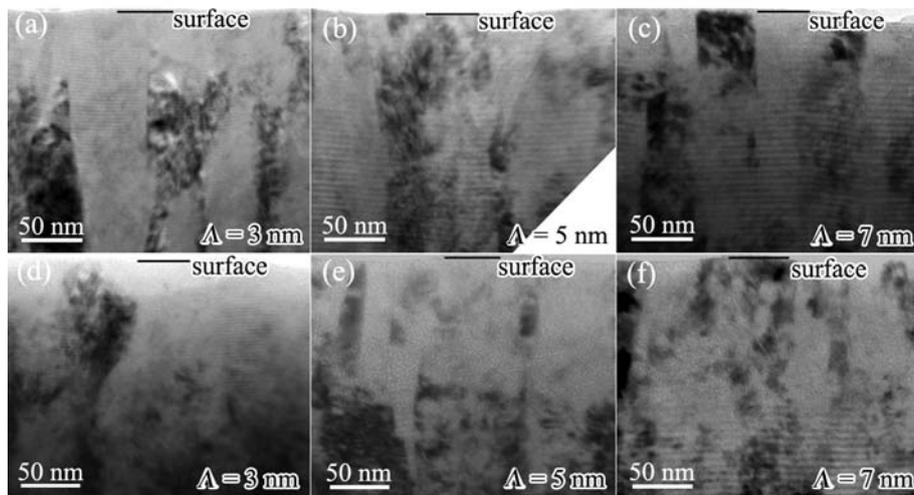


图 2 周期为 3, 5 和 7 nm 的 CrN/AlTiN 多层膜辐照后的 TEM 图片

时，周期为 5 和 7 nm 的多层膜界面部分消失，而周期为 3 nm 的多层膜界面清晰可见。另外，在周期为 5 和 7 nm 的多层膜中出现直径为 (1.0 ± 0.3) 和 (1.1 ± 0.2) nm 的 Ar 气泡，在周期为 3 nm 的多层膜中未发现气泡。这表明，辐照使周期为 5 和 7 nm 的多层膜局部非晶化并出现气泡，界面通过对辐照造成的缺陷的吸引和释放，促进了缺陷的复合和湮灭，有效减少了辐照对多层膜造成的损伤，提高了材料的抗辐照性能。

Fu 等^[44-45]用直流磁控溅射制备单层厚度 1~200

nm 的 Cu/V 多层膜，并用 50 keV 的 He 离子束辐照。图 3 给出了单层厚度 2.5 nm 和 50 nm 的多层膜辐照后的截面 TEM 像，同样剂量和能量下 He 离子束辐照，后者 He 气泡的最大浓度是前者的 3 倍。Zhang 等^[46]用 150 keV， 1×10^{17} ions/cm² He 离子束辐照 Cu 2.5 nm/Nb 2.5 nm 多层膜和 Cu 体材料，在 Cu 体材料内观察到大量气泡以及严重的缺陷的聚集，而在单层厚度为 2.5 nm 的 Cu/Nb 多层膜中没有气泡，且层状结构保持完好。Wei 等^[23, 26]用直流磁控溅射制备了单层厚度

为1~50 nm的V/Ag多层膜,用33 keV的He离子束辐照,发现单层厚度为2 nm的V/Ag多层膜中He气泡被观察到的浓度阈值为4%,单层厚度为6 nm的V/Ag多层膜中He气泡被观察到的浓度阈值为2.5%,在50 nm V/Ag多层膜、Ag和V体材料中,即使很小的He离子辐照量,都会观察到气泡,这说明He在多层膜中的溶解度比体材料中的大,并且随多层膜厚度减小而增大,即多层膜的抗辐照性增加。王志

光等^[31]用2 MeV的Xe离子辐照Si/[Fe(10 nm)/Nb(4 nm)/Fe(4 nm)/Nb(4 nm)]₂/[Fe(4 nm)/Nb(4 nm)]₄多层膜,当Xe离子剂量为 1×10^{14} ions/cm²时,Fe和Nb出现混合并导致Fe基FeNb固溶体和Nb基FeNb固溶体形成。Gao等^[19]用50 keV的He⁺辐照Cu/W多层膜,辐照剂量为 $7 \times 10^{16} \sim 6 \times 10^{17}$ ions/cm²,在dpa为70时,单层厚度为2.5 nm的Cu/W多层膜层状结构依然稳定。

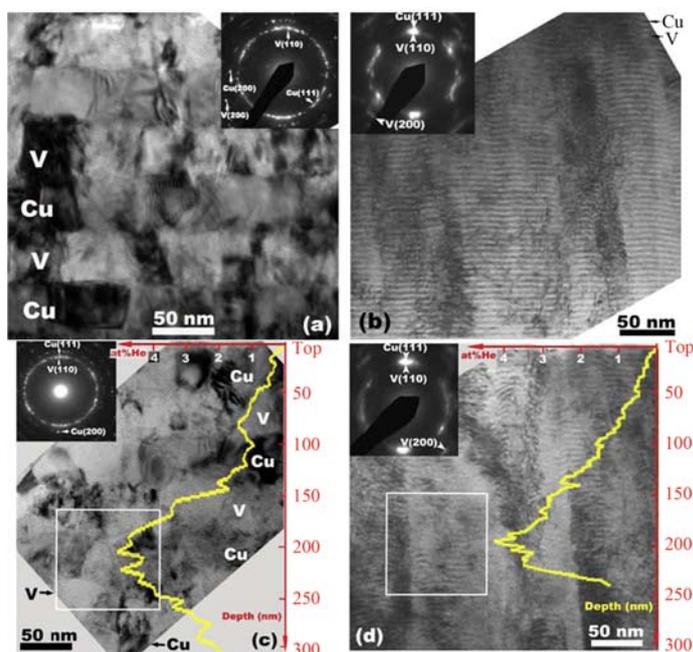


图3 (在线彩图)Cu/V多层膜辐照前后TEM截面像

(a) 未辐照样品 Cu 50 nm/V 50 nm, (b) Cu 2.5 nm/V 2.5 nm, (c) 辐照后样品 Cu 50 nm/V 50 nm, (d) Cu 2.5 nm/V 2.5 nm^[45]。

4.2 机械性能演变

高能离子辐照金属产生大量缺陷,包括空位、间隙原子、气泡和位错环,通常会降低材料的机械性能,最显著的就是屈服强度的增加和脆化^[18]。He气泡和位错环是辐照导致的两种主要缺陷。不同类型缺陷对滑动位错的阻碍作用不同,从而对辐照硬化的贡献的不同。空洞和大尺度析出相对滑动位错的阻碍作用大;小气泡、位错网和小尺度缺陷团簇对滑动位错的阻碍较小。Li等^[18]用100 keV, 1×10^{16} ions/cm²的He离子辐照Fe/W和Cu/V多层膜,图4给出了辐照前和辐照后Fe/W多层膜硬度随层厚的变化关系(Cu/V辐照后硬度变化趋势与Fe/W多层膜相似)。对于未辐照多层膜,硬度随周期厚度的减小而增加。当单层厚度大于50 nm时,硬度与层厚的关系遵循规律Hall-Petch

规律^[47-48]即位错在界面处堆积,硬度与层厚的关系为 $H \propto h^{-1/2}$;随着厚度的减小,位错越来越难以在界面处堆积,当层厚在10~50 nm时,偏离Hall-Petch规律,单个滑动位错被限制在单层内发生弯曲,遵循CLS规律(confined layer slip)^[49-50];当层厚为几纳米时,位错穿过界面为主要机制^[25,51]。从图中还可看出,多层膜的强度比相应体材料的要高,且辐照硬化现象随单层厚度的减小而减小,当层厚为1 nm时,辐照没有导致多层膜的硬化。Li用剂量为 6×10^{16} ions/cm² (100 keV) He离子辐照Al/Nb多层膜(单层厚度1~200 nm),却发现辐照硬化随层厚减小而增加。这是因为辐照小周期Al/Nb多层膜,导致在界面处形成稳定的高硬度AlNb合金相,使硬度比辐照前样品大大增加。

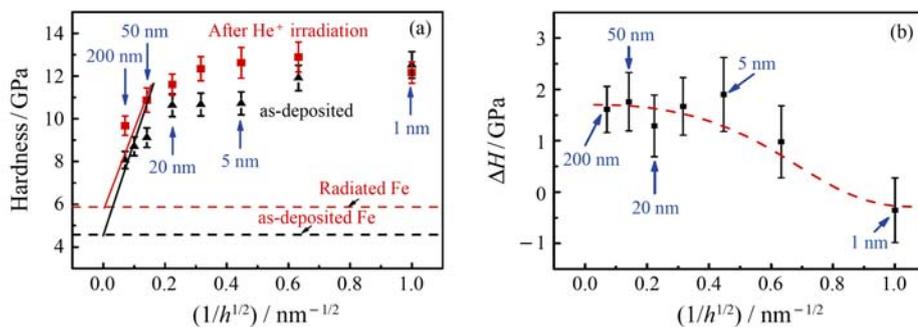


图 4 (在线彩图)(a) 辐照前后单层厚度不同的多层膜的硬度, 虚线分别对应辐照前后体材料的硬度; (b) 辐照后单层厚度不同的多层膜的硬度变化, 可见硬化现象随层厚的减小而减弱, 当层厚小于 2.5 nm 时, 辐照硬化很微弱几乎没有^[18]

5 纳米多层膜抗辐照机理研究

5.1 界面对缺陷的吸收过程

纳米材料表现出超常的抗辐照性能, 探索多层膜抗辐照的机制, 有助于更好地寻找具有抗辐照性能的核心材料。Bai 等^[52]用分子动力学 (MD) 方法模拟辐照

过程, 解释了纳米材料的抗辐照机制。首先用 MD 方法模拟级联碰撞阶段。如图 5 所示, 由一个载能粒子撞击晶界, 在 0.5 ps 时级联碰撞达到最大; 10 ps 后, 碰撞减弱。大部分离位原子回到晶格位置上, 其他原子成为离位原子, 导致间隙原子和空位的产生。

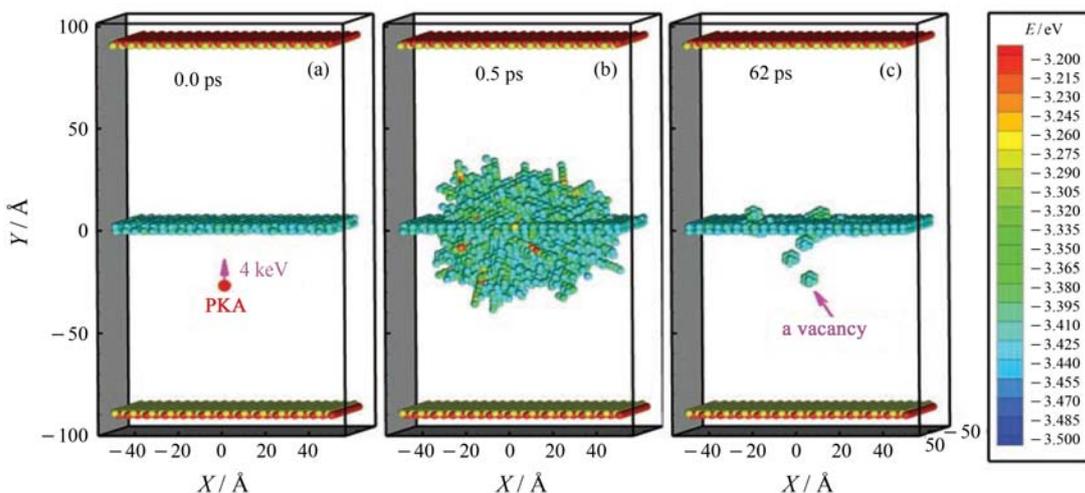


图 5 (在线彩图)MD 方法模拟缺陷产生结果

(a) 最初, 一个 PKA 撞击界面; (b) 碰撞级联达到最大; (c) 碰撞冷却, 多数离位原子重新回到晶格位置, 剩下 5 个空位团在界面上下^[52]。

Misra 等^[53]研究了点缺陷(以空位为代表)的形成能, 表明界面处形成能最低, 如图 6 所示, 所以缺陷产生后较多向界面处运动, 而间隙原子比空位运动得快, 所以导致图 5(c)中最终剩下 5 个空位团。

为了研究这些剩下的空位团如何演化, Bai 等^[52]用 TAD (Temperature Accelerated Dynamics, 简称 TAD) 方法遵循缺陷动力学模拟空位行为。图 7 给出了空位与界面作用以及空位被界面吸收的整个过程。由于间隙原子先到达界面, 形成含有间隙原子的界面。吸收

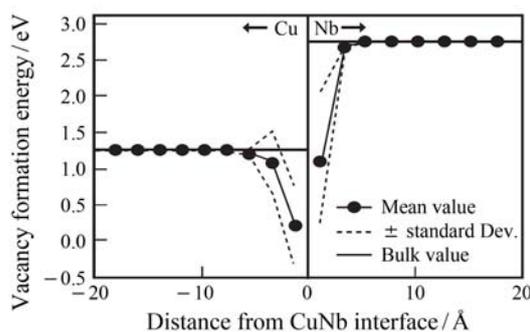


图 6 点缺陷(如空位)在 Cu/Nb 多层膜界面附近的形成能^[42]

间隙原子的界面使空位在界面附近的形成能大为降低, 即界面吸引空位的能力增强, 而附近含有空位的界面释放间隙原子能力也增强, 这样界面可以作为

“源”来释放间隙原子与空位复合和吸引空位到界面内与间隙原子复合两种方式降低系统能量, 最终达到自愈合。

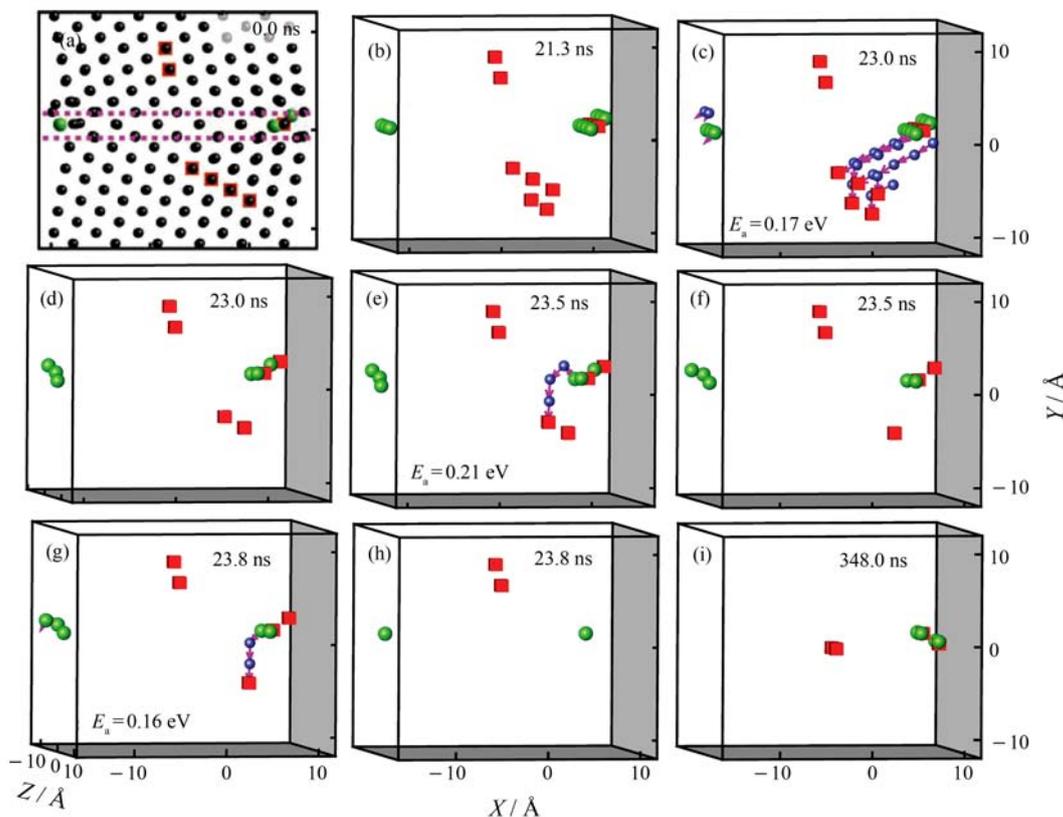


图7 (在线彩图)TAD方法模拟的界面附近的缺陷愈合过程^[41]

黑色小球代表正常晶格原子(只在(a)图显示), 绿色为间隙原子, 红色是空位, 蓝色小球是移动超过 1\AA 的原子, 箭头表示移动方向, (a) MD方法模拟的最初损伤结果, 虚线内是界面; (b) 21.3 ns后, 界面下的5个空位聚集成空位团; (c)和(d) 23.0 ns时, 界面释放3个间隙原子与空位复合; (e), (f)和(g)界面释放两个间隙原子与空位复合; (h)和(i)两个空位跳到界面处与间隙原子复合(h)和(i)^[52]。

5.2 辐照对结构影响

离子辐照体材料, 由于5.1节提到间隙原子扩散快, 并且偏向界面迁移, 所以大量间隙原子移向表面, 剩下空位无法被湮灭, 导致材料晶格不稳定和非晶化。离子辐照多层膜后, 大量界面的存在缩短了缺陷扩散的距离, 可以有效地通过5.1节中“吸收-释放”机制湮灭缺陷, 防止缺陷发生团聚形成稳定团簇。气泡是空位团吸收He离子后形成, 当多层膜层厚足够小时, 可以抑制空洞团的形成, 从而防止气泡形成。如4.1节中的Cu/V、CrN/AlTiN多层膜, 在小周期层厚时没有观察到气泡。

5.3 辐照硬化

界面对缺陷吸收的另一个结果是降低了材料的辐

<http://www.npr.ac.cn>

照硬化。硬化是由于辐照引入的缺陷以及缺陷聚集相互作用后形成的气泡, 堆垛层错四面体、间隙原子环等成为位错运动的阻碍。对于不互溶多层膜, 如Cu 2.5 nm/V 2.5 nm多层膜, 辐照后界面依然存在, 且大量缺陷被界面吸收, 没有发生辐照硬化; 对于Fe/W互溶多层膜, 虽然硬化随层厚变化曲线与Cu/V的相似, 层厚为1 nm时没有发生辐照硬化, 除了上述界面对缺陷的吸收作用外, 还由于辐照损坏Fe和W的界面, 部分降低界面对位错的阻碍作用, 减小了辐照硬化。对于Al/Nb多层膜, 在界面形成稳定的高硬度的Nb₃Al合金, 使多层膜硬度比辐照前提高。

总之, 理想的多层膜是通过界面对缺陷的大量吸收, 降低缺陷导致的相变、非晶化、硬化和脆化等现象, 从而提高多层膜抗辐照能力。

6 总结与展望

纳米多层膜由于具有大量界面, 所以吸收缺陷的能力显著提高, 导致其抗辐照性能比相应块材料大大增加, 是未来先进核能系统核材料的候选材料。尽管此类纳米材料的设计、制备和抗辐照研究日益增多, 研究队伍逐步扩大, 一些新的研究成果也不断出现, 但从总的研究情况来看, 还处于研究的初期阶段, 仍需要大量的深入研究。在实验上, 一方面是优化和选择不同元素组合, 制备多层膜并研究其抗辐照性能, 另一方面是分析缺陷的形成、扩散和界面的演变过程, 特别是用电子显微学等先进手段从原子尺度加以深入的分析。在理论上, 对于实验很难测定的动力学参数和粒子与固体相互作用的过程, 将通过计算机模拟方法进行分析, 并将实验数据和理论计算结果进行比较和综合分析后得到金属多层膜抗辐照机理。

参考文献(References):

- [1] WANG Zhiguang. Nuclear Physics Review, 2006, **23**(2): 156. (in Chinese)
(王志光. 原子核物理评论, 2006, **23**(2): 156.)
- [2] YU Jinnan. Irradiation Effect of Reactor Material[M]. Beijing, Chemical Industry Publisher, 2007, 5–6. (in Chinese)
(郁金南. 材料辐照效应[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 5–6.)
- [3] SICKAFUS K E, MINERVINI L, GRIMES R W, *et al.* Science, 2000, **289**(5480): 748.
- [4] BRINGA E M, MONK J D, CARO A, *et al.* Nano Letters, 2012, **12**(7): 3351.
- [5] SINGH B N. Philosophical Magazine, 1973, **28**(6): 1409.
- [6] SHEN T D, FENG S H, TANG M, *et al.* Applied Physics Letters, 2007, **90**(26): 263115.
- [7] ZHANG J M, LIAN J, FUENTES A F, *et al.* Applied Physics Letters, 2009, **94**(24): 243110.
- [8] SHEN T D. Nuclear Instruments and Methods B, 2008, **266**(6): 921.
- [9] MELDRUM A, BOATNER L A, EWING R C. Physical Review Letters, 2002, **88**(2): 025503.
- [10] MELDRUM A, BOATNER L A, EWING R C. Nuclear Instruments and Methods B, 2003, **207**(1): 28.
- [11] ROSE M, GORZAWSKI G, MIEHE G, *et al.* Nano Structured Materials, 1995, **6**(5): 731.
- [12] ZHANG X, FU E G, LI N, *et al.* Journal of Engineering Materials and Technology, 2012, **134**(4): 1010.
- [13] MISRA A, HUNDLEY M F, HRISTOVA D, *et al.* Journal of Applied Physics, 1999, **85**(1): 302.
- [14] MARA N A, MISRA A, HOAGLAND R G, *et al.* Materials Science and Engineering A, 2008, **493**(1/2): 274.
- [15] CHOWDHURY P, KULKARNI P D, KRISHNAN M, *et al.* Journal of Applied Physics, 2012, **112**(2): 3912.
- [16] WEN S P, ZONG R L, ZENG F, *et al.* Applied Surface Science, 2009, **255**(8): 4558.
- [17] WANG Z G, DUFOUR C, PAUMIER E, *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter, 1994, **6**(34): 6733.
- [18] LI N, FU E G, WANG H, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2009, **389**(2): 233.
- [19] GAO Y, YANG T F, XUE J M, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2011, **413**(1): 11.
- [20] MILOSAVLJEVIC M, STOJANOVIC N, PERUSKO D, *et al.* Applied Surface Science, 2012, **258**(6): 2043.
- [21] LI N, MARTIN M S, ANDEROGLU O, *et al.* Journal of Applied Physics, 2009, **105**(12): 123522.
- [22] BUDIMAN A S, LI N, WEI Q, *et al.* Thin Solid Films, 2011, **519**(13): 4137.
- [23] WEI Q M, WANG Y Q, NASTASI M, *et al.* Philosophical Magazine, 2011, **91**(4): 553.
- [24] WEI Q M, LIU X Y, MISRA A. Applied Physics Letters, 2011, **98**(11): 111907.
- [25] WEI Q M, LI N, MARA N, *et al.* Acta Materialia, 2011, **59**(16): 6331.
- [26] WEI Q M, MISRA A. Acta Materialia, 2010, **58**(14): 4871.
- [27] WANG Y C, MISRA A, HOAGLAND R G, *et al.* Scripta Materialia, 2006, **54**(9): 1593.
- [28] MARA N, SERGUEEVA A, MISRA A, *et al.* Scripta Materialia, 2004, **50**(6): 803.
- [29] AYDINER C C, BROWN D W, MARA N A, *et al.* Applied Physics Letters, 2009, **94**(03): 031906.
- [30] LI N, MARA N A, WANG Y Q, *et al.* Scripta Materialia, 2011, **64**(11): 974.
- [31] WEI Kongfang, WANG Zhiguang, GOU Jie, *et al.* Journal of the Korean Physical Society, 2009, **55**(6): 2697.
- [32] WEI Kongfang, WANG Zhiguang, SUN Jianrong, *et al.* Nuclear Physics Review, 2009, **26**(4): 333.
- [33] AMARAL L, SCORZELLI R B, BRUCKMAN M E, *et al.* Journal of Applied Physics, 1997, **81**(8): 4773.
- [34] CAI M, VERES T, MOREL R, *et al.* Journal of Applied Physics, 1996, **79**(8): 6289.
- [35] KANG B C, KIM H Y, KWON O Y, *et al.* Scripta Materialia, 2007, **57**(8): 703.
- [36] SANDSTRÖM P, SVEDBERGA E B, JOHANSSON M P, *et al.* Thin Solid Films, 1999, **353**: 166.
- [37] CAO J, SONG X G, WU L Z, *et al.* Thin Solid Films, 2012, **520**(9): 3528.
- [38] KNEPPER R, SNYDER M R, FRITZ G, *et al.* Journal of Applied

- Physics, 2009, **105**(8): 083504.
- [39] PADIIYATH J, STAHN J, HORISBERGER M, *et al.* Applied Physics Letters, 2006, **89**(11): 113123.
- [40] WU Z L, PENG T X, CAO B S, *et al.* Thin Solid Films, 2009, **517**: 6553.
- [41] LEI M K, WU Z L, CHEN T, *et al.* Thin Solid Films, 2006, **500**: 174.
- [42] ZHANG H, WANG X L, QIAO Y Q, *et al.* Applied Surface Science, 2011, **257**(13): 5759.
- [43] WANG Zhiguang. Nuclear Physics Review, 2006, **23**(2): 216.(in Chinese)
(王志光. 原子核物理评论, 2006, **23**(2): 216.)
- [44] HONG M Q, REN F, ZHANG H X, *et al.* Applied Physics Letters, 2012, **101**(15): 153117.
- [45] FU E G, MISRA A, WANG H, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2010, **407**(3): 178.
- [46] FU E G, CARTER J, SWADENER G, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2009, **385**(3): 629.
- [47] ZHANG X, LI N, ANDEROGLU O, *et al.* Nuclear Instruments and Methods B, 2007, **261**(1/2): 1129.
- [48] FRIEDMAN L H, CHRZAN D C. Physical Review Letters, 1998, **81**(13): 2715.
- [49] ANDERSON P M, LI C. NanoStructured Materials, 1995, **5**(3): 349.
- [50] PHILLIPS M A, CLEMENS B M, NIX W D. Acta Materialia, 2003, **51**(11): 3157.
- [51] MISRA A, HIRTHA J P, KUNG H. Philosophical Magazine A, 2002, **82**(16): 2935.
- [52] MISRA A, HIRTH J P, HOAGLAND R G. Acta Materialia, 2005, **53**(18): 4817.
- [53] BAI X M, VOTER A F, HOAGLAND R G, *et al.* Science, 2010, **327**(5973): 1631.
- [54] MISRA A, DEMKOWICZ M J, ZHANG X, *et al.* Small Scale Mechanical Behavior, 2007, **59**(9): 62.

Research Progress on Radiation Tolerance of Multilayer Nanofilms

ZHANG Hongxiu, HONG Mengqing, XIAO Xiangheng, REN Feng, JIANG Changzhong

(School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Numerous studies show that interface can serve as effective sinks for radiation-induced defects such as interstitials and vacancies. Owing a large number of interfaces, multilayer nanofilms attract a great research interest. In this paper, we review recent research progress on the development of the multilayer nanofilms for the purpose of radiation tolerance. The paper includes following parts: how to design and prepare multilayer nanofilms materials; evaluation with radiation simulation, such as neutron irradiation, ion irradiation and multi-beam ion irradiation; behaviors of multilayer nanofilms under ion beam irradiation, such as microstructure evolution and changes in mechanical properties; theoretical study on the mechanism of radiation tolerance of multilayer nanofilms. Finally, the challenge and future research directions are briefly discussed.

Key words: multilayer nanofilm; radiation tolerance; mechanical properties

Received date: 15 Nov. 2012; Revised date: 23 Apr. 2013

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(11175133, U1260102, 91026014)

Corresponding author: REN Feng, E-mail: fren@whu.edu.cn

<http://www.npr.ac.cn>