

УДК 544.022.51

В.В. УГЛОВ, д-р физ.-мат. наук, проф.
заведующий кафедрой физики твердого тела¹
E-mail: Uglov@bsu.by

С.В. ЗЛОЦКИЙ, канд. физ.-мат. наук
старший научный сотрудник кафедры физики твердого тела¹
E-mail: zlotski@bsu.by

В.И. ЖОРНИК, д-р техн. наук, проф.
начальник отделения технологий машиностроения и металлургии — заведующий лабораторией
наноструктурных и сверхтвердых материалов²
E-mail: zhornik@inmash.basnet.by

И.С. ВЕРЕМЕЙ
техник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов²
E-mail: stetarum@gmail.com

И.А. СОЛОДУХИН, канд. физ.-мат. наук, доц.
доцент кафедры физики твердого тела¹
E-mail: solodukhin@bsu.by

¹Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 28.09.2022.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ нк-ZrN/a-ZrCu, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

Представлены результаты радиационной эрозии поверхности и эволюции напряжений многослойных покрытий, состоящих из керамических слоев ZrN и металлического стекла (Zr-Cu), при ионном He²⁺ облучении с энергией 40 кэВ и флюенсами от 5·10¹⁶ до 1,1·10¹⁸ см⁻². Многослойные покрытия нк-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x с толщиной элементарного слоя 5 нм/5 нм и 5 нм/10 нм сформированы методом реактивного магнетронного распыления с различным содержанием меди Cu (x = 0,45; 0,53; 0,61 и 0,74). Распыление происходило из мишеней Zr и Cu при температуре подложки T = 300 °С. Поверхность пленок оставалась стабильной вплоть до флюенса 5·10¹⁷ см⁻². Выявлено, что с повышением флюенса ионов радиационная эрозия поверхности развивается по механизму флекинга. Установлено, что увеличение толщины аморфного слоя и содержания Cu повышают стойкость к облучению (критический флюенс увеличивается от 5·10¹⁷ до 8·10¹⁷ см⁻²). Облучение ионами гелия He приводит к снижению уровня сжимающих напряжений. Снижение уровня напряжений в многослойных пленках связано с эффектами изменения микроструктуры слоев (искривление формы) при дозе 2·10¹⁷ см⁻² и радиационной эрозии при дозе 8·10¹⁷ см⁻².

Ключевые слова: многослойные пленки, магнетронное распыление, облучение ионами гелия, напряжения, аморфные слои, флекинг

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2022-4-61-53-60>

Введение. Циркониевые материалы широко используются в ядерной энергетике. Для повышения безопасности атомных станций необходимо предотвратить возникновение пароциркониевой реакции при чрезвычайных ситуациях с потерей теплоносителя (ЛОСА) [1]. Для повышения безопасности путем образования барьера на границе «цирконий — пар» рассматривались в качестве защитных такие покрытия из нитридов металлов,

как TiN [2], CrN [3]. Данные покрытия могут использоваться из-за их высокой устойчивости к облучению, отличной термической стабильности и хорошей коррозионной стойкости. В агрессивных условиях облучения разрушение материала обусловлено смещением атомов и точечными дефектами, которые приводят к структурно-механической деградации защитных покрытий [4]. При облучении металлов с кристаллической структурой

легкими ионами может индуцироваться более высокое отношение точечных дефектов (например, вакансий и междоузлий) по сравнению с кластерами дефектов (например, пузырьками He) [5], что заметно ухудшает характеристики конструктивных материалов в перспективных ядерных/термоядерных реакторах [6]. Структурные модификации, такие как измельчение зерна и введение нанозернистой фазы, зарекомендовали себя эффективными стратегиями повышения устойчивости к облучению [7]. Основным механизмом устойчивости к облучению заключается в том, что неупорядоченные атомы на границе раздела могут действовать как стоки для поглощения или рассеивания дефектов, вызванных облучением [8]. Однако чистая структура нанозернистой фазы неустойчива и при нагреве и склонна к рекристаллизации с быстрым ростом зерна [9]. Между тем с уменьшением размера зерна ниже критического устойчивости к облучению снижается (так называемый обратный эффект [10]) из-за резкого увеличения свободной энергии системы, вызванного большим количеством границ зерен.

Многослойная структура широко изучается как многообещающая стратегия повышения радиационной стойкости покрытий из нитридов за счет увеличения количества границ раздела. Одними из наиболее перспективных материалов с большим количеством границ зерен являются нанокристаллические (нк) покрытия, например нк-ZrN, формируемые вакуумно-дуговым напылением [11]. Влияние многослойной структуры в кристаллических покрытиях на стойкость к облучению было изучено несколькими группами ученых. Исследования металлических многослойных нанокомпозитов Cu/Nb [7], Cu/W [12] позволяют предположить, что граница раздела «кристалл — кристалл» является эффективным стоком для точечных дефектов, индуцированных облучением, и катализаторами для эффективной рекомбинации пар Френкеля [13]. Этот механизм также имеет место в многослойных нитридных покрытиях, таких как TiN/AlN [14], CrN/AlTiN [15]. При длительном ионном облучении образуются пузырьки He, они укрупняются и становятся плотными, что приводит к распуханию пусот и охрупчиванию интерфейса [15].

Склонность к образованию пузырей в осаждаемых слоях зависит от структуры и состава слоя, а также от количества границ раздела. Наряду с кристаллическими/кристаллическими системами, описанными выше, наноструктурированные покрытия с нанокристаллическими/аморфными (нк-а) границами раздела (такие как нанокомпозит ZrSiN и мультислой нк-MeN/a-Si₃N₄ с Me = Zr, Al или Cr) обладают высокой радиационной устойчивостью и устойчивостью к поверхностной эрозии благодаря аморфным нанослоям, способным хорошо поглощать дефекты [15]. Покрытие TiSiN с нанокристаллическим интерфейсом высокой плотности показало

лучшую устойчивость к облучению по сравнению с покрытием TiN [16]. О превосходной устойчивости к облучению систем «нк-Fe — a-SiO₂» также сообщается в [17], что позволяет предположить, что нанокристаллический интерфейс оказывается эффективной структурой при воздействии облучения.

Настоящая статья посвящена исследованию радиационной стойкости многослойной системы нового класса «нанокристаллический — аморфный», состоящей из чередующихся слоев наноразмерной керамики (ZrN) и металлического стекла (Zr_{1-x}Cu_x). С этой целью исследовали структуру и поверхностную эрозию мультислойных нк-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x с периодом слоя 10 и 15 нм и различным содержанием Cu, равным 0,45; 0,52; 0,61 и 0,74, облученных ионами He с флюенсом до $1,1 \cdot 10^{18}$ см⁻².

Материалы и методы исследований. Многослойные пленки нк-ZrN/a-ZrCu выращивали при 300 °C методом магнетронного напыления в высоковакуумной камере (базовое давление меньше 10⁻⁵ Па), в конфигурации трех конфокальных мишеней и криогенным насосом (макс. 500 л/с). Пленки осаждались на подложки кремния с плоскостью (100), покрытые термически выращенным аморфным слоем SiO₂ толщиной 10 нм. Во время осаждения к подложке прикладывали постоянное напряжение смещения 60 В, при этом подложку вращали со скоростью 15 об/мин на протяжении всего процесса осаждения, чтобы обеспечить одинаковую скорость осаждения по всей площади подложки.

Охлаждаемые водой мишени Zr диаметром 7,62 см (чистота 99,92 %) и Cu (чистота 99,9 %), расположенные на расстоянии 18 см от держателя подложки, работали в режиме постоянной мощности с использованием источника питания постоянного тока и несбалансированной магнитной конфигурации. Разряд из чистого Ag использовался для выращивания слоев Zr_{1-x}Cu_x, полученных путем совместного осаждения, а смешанная плазма Ag/N₂ использовалась для осаждения слоев ZrN путем реактивного распыления. Общее рабочее давление составляло 0,21 Па при измерении с помощью емкостного датчика Varatron®. Соотношение потоков Ag/N₂ оптимизировано для получения соотношения Zr/N, близкого к 1,0 (стехиометрия), на основании ранее полученных результатов [11]. Парциальное давление N₂ контролировали во время осаждения с помощью масс-спектрометра MKS Microvision.

Многослойные пленки нк-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x с различным содержанием Cu и толщиной элементарного слоя Zr_{1-x}Cu_x получены путем изменения источника питания постоянного тока мишени Cu с 40 до 52 Вт и источника мощности питания постоянного тока мишени Zr с 88 до 294 Вт. Элементным зондовым микроанализом было определено содержание Cu в синтезированных слоях Zr_{1-x}Cu_x, x = 0,45; 0,52; 0,61; 0,74 (данные приводятся в ат. %).

Таблица 1 — Характеристики многослойных покрытий nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x: соотношение толщин элементарных слоев ZrN и ZrCu, общая толщина пленки, глубина распределения ионов He
 Table 1 — Characteristics of multilayer coatings nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x: the ratio of the thicknesses of elementary layers ZrN and ZrCu, the total thickness of the film, the depth of distribution of He ions

Мощность на мишени, Вт		Содержание Cu в слое Zr _{1-x} Cu _x	Общая толщина пленки, нм		Пробег ионов гелия R _p (SRIM), нм	
Zr	Cu		ZrN (5 нм)/ZrCu (5 нм)	ZrN (5 нм)/ZrCu (10 нм)	ZrN (5 нм)/ZrCu (5 нм)	ZrN (5 нм)/ZrCu (10 нм)
294	40	0,45	298	302	153	159
243	52	0,53	296	300	153	158
164	51	0,61	299	301	152	156
88	51	0,74	292	296	152	154

Периодический послойный рост ZrN/ZrCu контролировался управляемыми компьютером пневматическими заслонками, расположенными на расстоянии 2 см перед каждой мишенью. Процесс осаждения всегда начинался с осаждения подслоя ZrN.

Ионная имплантация многослойных пленок nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x проводилась ионами He²⁺ с энергией 40 кэВ на ускорителе тяжелых ионов DC-60 при флюенсе от 5,0·10¹⁶ до 1,1·10¹⁸ см⁻² с водяным охлаждением подложки мишени. Облучение ионами He осуществлялось перпендикулярно поверхности образцов. Температура имплантации — 300 К, ток пучка — 20 мкА.

Проводилось моделирование ионной имплантации с помощью программы SRIM-2012 [18]. Энергетические параметры имплантации выбирались таким образом, чтобы глубина распределения имплантированного He²⁺ (R_p) не превышала толщины пленки. SRIM основан на методе моделирования Монте-Карло, а именно на приближении бинарного столкновения со случайным выбором параметра удара следующего сталкивающегося иона.

Рентгеноструктурный анализ (XRD) выполнен с использованием рентгеновского дифрактометра Ultima IV Rigaku в излучении CuKα с длиной волны 0,15418 нм. Напряжения в пленках вычисляли методом sin²Ψ с определением значений межплоскостных расстояний для ZrN (111) и рассчитывали с использованием значений его модуля упругости 402 ГПа и коэффициента Пуассона 0,26.

Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F. Из результатов СЭМ-исследований можно экспериментально оценить критическую плотность флюенса, при которой начинается радиационно-индуцированная эрозия поверхности многослойных пленок nc-ZrN/a-ZrCu. Толщину пленок определяли из анализа микрофотографий поперечного сечения.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты расчетов указаны в таблице 1. Прогнозируемый диапазон R_p составляет 152–153 нм

для nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x (5 нм/5 нм) и 154–159 нм для nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x (5 нм/10 нм) и уменьшается с увеличением концентрации Cu в аморфном слое. Установлено, что максимальная концентрация ионов He находится на границе «кристаллический — аморфный» слой и в аморфных слоях ZrCu. В этих местах можно ожидать образование нанопор.

Критический флюенс радиационно-индуцированной эрозии поверхности указан в таблице 2.

Так, при флюенсе ионов He менее 5·10¹⁷ см⁻² на поверхности многослойных покрытий не выявлено образования блистеров или отслаивания. В покрытиях nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x с многослойным периодом 5 нм/5 нм развивается эрозия поверхности при критическом флюенсе 5·10¹⁷ см⁻² (рисунки 1 а, б). На рисунках 1 а и б можно видеть небольшие шероховатые островки. Это является свидетельством того, что эрозия поверхности в основном происходит по механизму отслаивания. Также на участках поверхности после отшелушивания присутствует множество закрытых блистеров диаметром от 170–180 нм до 0,45–1,14 мкм. С увеличением содержания Cu в слое Zr_{1-x}Cu_x диаметр крупных блистеров уменьшается от 1,14 до 0,45 мкм. Учитывая, что крупные блистеры образуются в результате коалесценции мелких, при высокой плотности их образования можно ожидать, что увеличение концентрации Cu способствует уменьшению количества образующихся блистеров. Размер блистеров также зависит от глубины их образования. Наличие мелких блистеров свиде-

Таблица 2 — Критический флюенс образования блистеров или отслаивания многослойных пленок nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x при облучении ионами He (40 кэВ)
 Table 2 — Critical fluence of formation of blisters or peeling of multilayer films of nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x under irradiation with He ions (40 keV)

Содержание Cu в слое Zr _{1-x} Cu _x	Критическая плотность энергии развития радиационно-индуцированной эрозии поверхности, см ⁻²	
	ZrN (5 нм)/ZrCu (5 нм)	ZrN (5 нм)/ZrCu (10 нм)
0,45	5·10 ¹⁷	6·10 ¹⁷
0,53	5·10 ¹⁷	7·10 ¹⁷
0,61	3·10 ¹⁷	7·10 ¹⁷
0,74	5·10 ¹⁷	8·10 ¹⁷

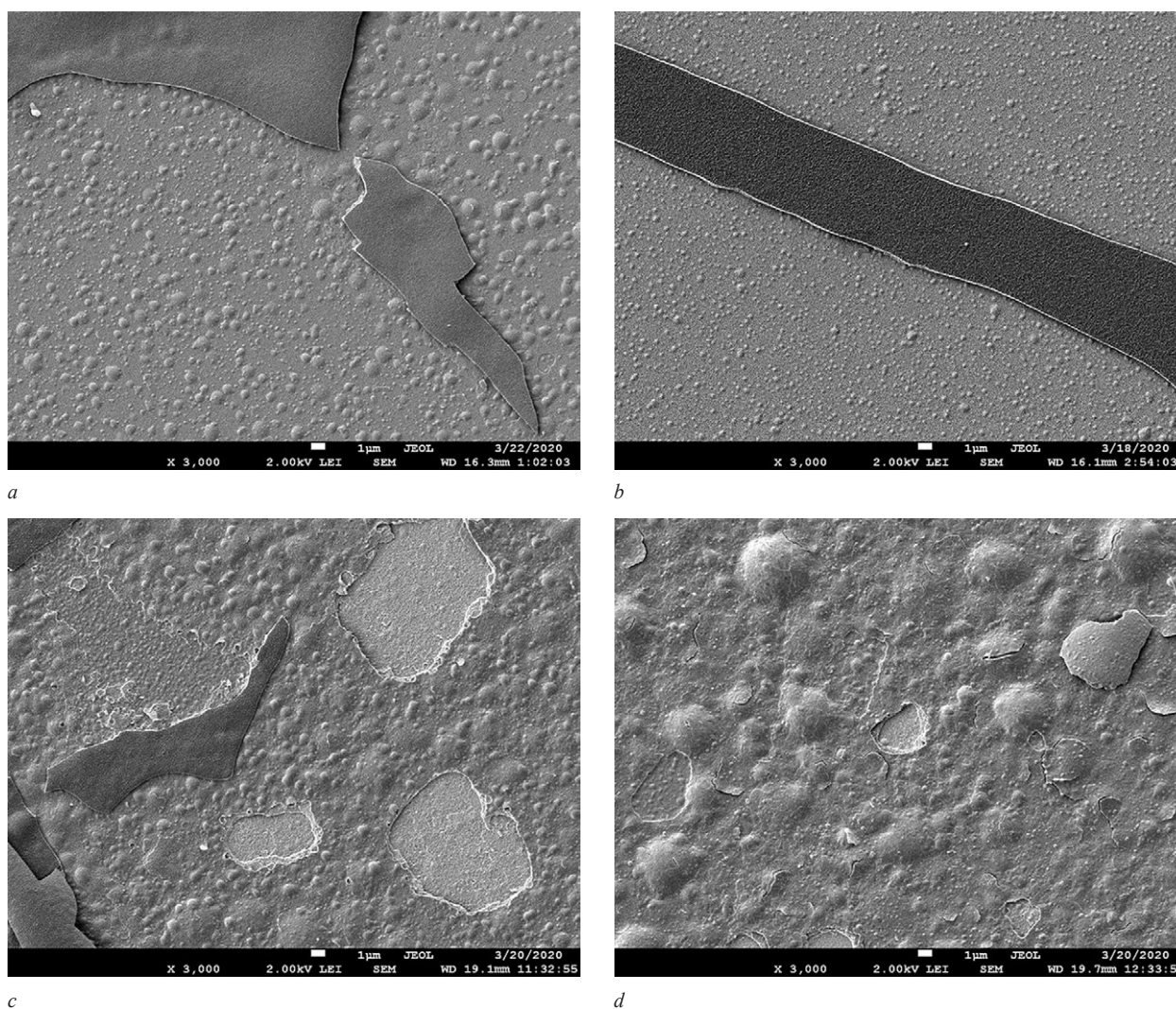


Рисунок 1 — СЭМ-изображение поверхности покрытия нк-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x (5 нм/5 нм) с $x = 0,45$ (a, c) и $x = 0,74$ (b, d) после облучения ионами He²⁺ с энергией 40 кэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{17}$ см⁻² (a, b) и $1,1 \cdot 10^{18}$ см⁻² (c, d)
 Figure 1 — SEM image of the coating surface of nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x (5 nm/5 nm) with $x = 0,45$ (a, c) and $x = 0,74$ (b, d) after irradiation with He²⁺ ions with an energy of 40 keV at a fluence of $5 \cdot 10^{17}$ см⁻² (a, b) and $1,1 \cdot 10^{18}$ см⁻² (c, d)

тельствует о небольшой глубине их образования, что связано с отслаиванием пленки на толщине R_p . При дальнейшем облучении с увеличенным флюенсом до $1,1 \cdot 10^{18}$ см⁻² наблюдается повторное отслаивание пленки, а также образование открытых кратеров диаметром 3–4 мкм (см. рисунки 1 c, d). При такой дозе облучения эрозия покрытий достигает кремниевой подложки.

СЭМ-исследования поверхностной эрозии многослойных покрытий нк-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x с периодом 5 нм/10 нм показали увеличение критического флюенса поверхностной эрозии. Выявлено, что увеличение содержания Cu в аморфном слое Zr_{1-x}Cu_x от 0,45 до 0,74 увеличивает критический флюенс поверхностной эрозии от $6,0 \cdot 10^{17}$ до $8,0 \cdot 10^{17}$ см⁻² (см. таблицу 2). Механизмом поверхностной эрозии для всех содержаний Cu является в основном отслаивание.

При флюенсе $6,0 \cdot 10^{17}$ см⁻² наблюдается эрозия покрытия нк-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x с $x = 0,45$ (рисунок 2 a). Под отслоившейся поверхностью об-

разования блистеров не наблюдается. В пленке с $x = 0,74$ эрозия поверхности происходит при критическом флюенсе $8,0 \cdot 10^{17}$ см⁻², она также развивается по механизму отслаивания с образованием мелких блистеров диаметром 200–300 нм под отшелушенной поверхностью (см. рисунок 2 b). Увеличение флюенса ионов до $1,1 \cdot 10^{18}$ см⁻² также приводит к образованию больших участков эрозии на поверхности многослойных пленок нк-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x (5 нм/10 нм) в результате отслаивания поверхности пленки (см. рисунки 2 c, d).

Эрозия поверхности многослойных пленок нк-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x с отслаиванием может быть обусловлена наличием аморфных слоев Zr_{1-x}Cu_x. Как сообщалось ранее, блистерообразование в пленках ZrN происходит по механизму межпузырькового разрушения [19], который возникает из-за высокого избыточного давления в порах, расположенных на глубинах, близких к R_p . В нашем случае формирование пор, по-видимому, происходит в аморфных слоях Zr_{1-x}Cu_x из-за их более высокой способности

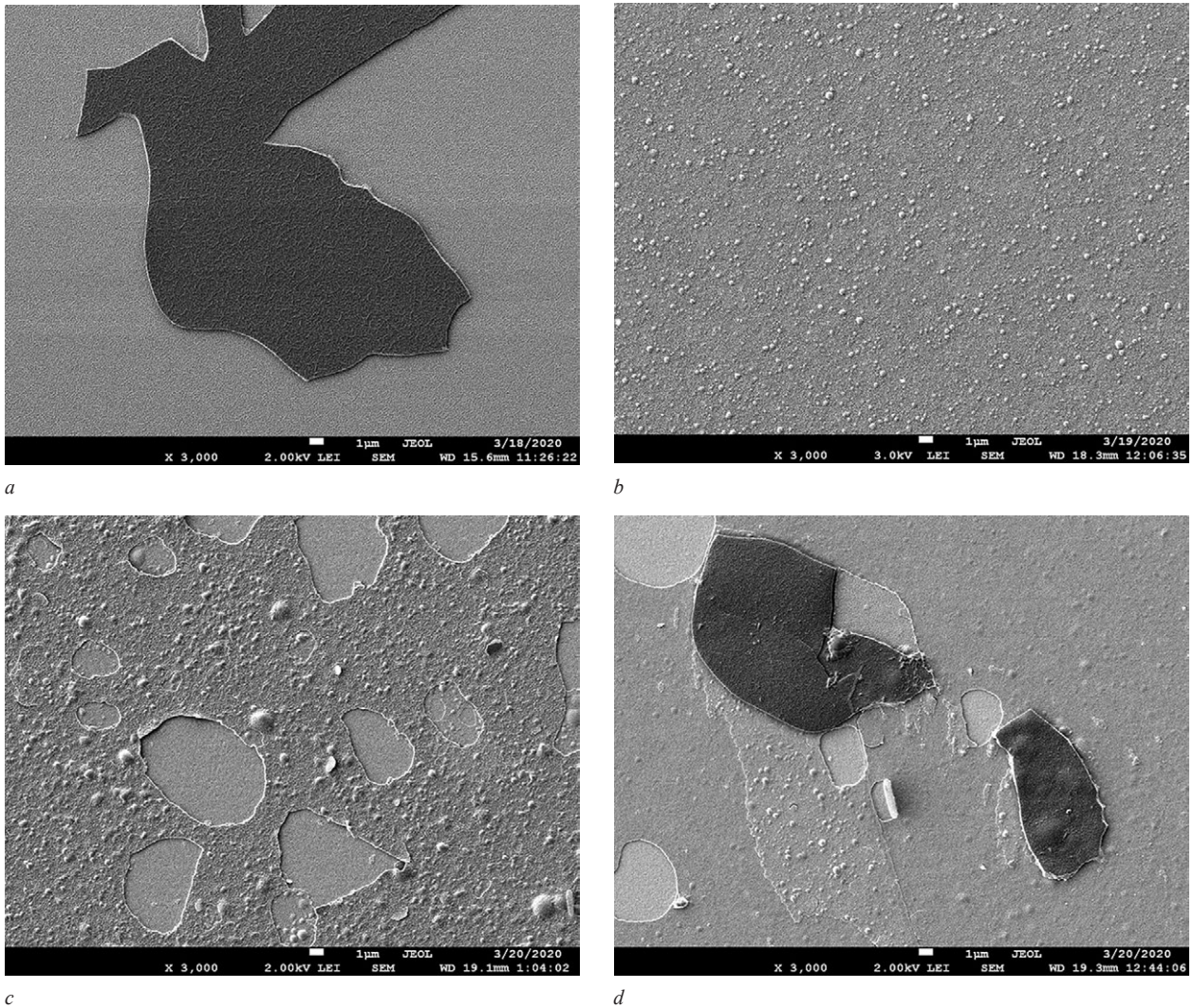


Рисунок 2 — СЭМ-изображение поверхности покрытия нк-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x (5 нм/10 нм) с $x = 0,45$ (a, c) и $x = 0,74$ (b, d) после облучения ионами He²⁺ с энергией 40 кэВ при флюенсе $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (a), $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (b) и $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (c, d)
 Figure 2 — SEM-image of the coating surface of nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x (5 nm/10 nm) with $x = 0.45$ (a, c) and $x = 0.74$ (b, d) after irradiation with He²⁺ ions with an energy of 40 keV at a fluence of $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (a), $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (b) and $1.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (c, d)

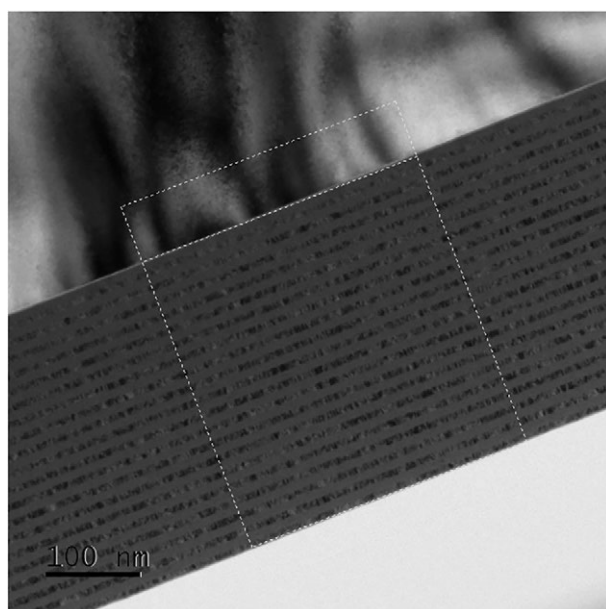
поглощать радиационные дефекты [20]. Комплексы «гелий — вакансии» и их кластеры диффундируют в аморфные слои и растворяются в них с образованием пузырьков He. Это приводит к разбуханию многослойной пленки без поверхностной эрозии. При достижении критической концентрации He в аморфных слоях его пузырьки объединяются (коалесценция), образуя другие пузырьки с высоким давлением. Это приводит к возникновению продольных трещин между пузырями, последующему слиянию пузырей, росту давления в них и дальнейшему распространению трещин. В результате происходит отслаивание больших участков поверхности (флекинг). Увеличение толщины аморфного слоя ZrCu приводит к повышению критического флюенса, при котором начинается флекинг пленки. Рост критического флюенса в многослойных пленках нк-ZrN/a-ZrCu (5 нм/10 нм) при изменении содержания Cu связан с модулем упругости ZrCu [21].

Напыление приводит к развитию в объеме пленки больших сжимающих напряжений. Так, полу-

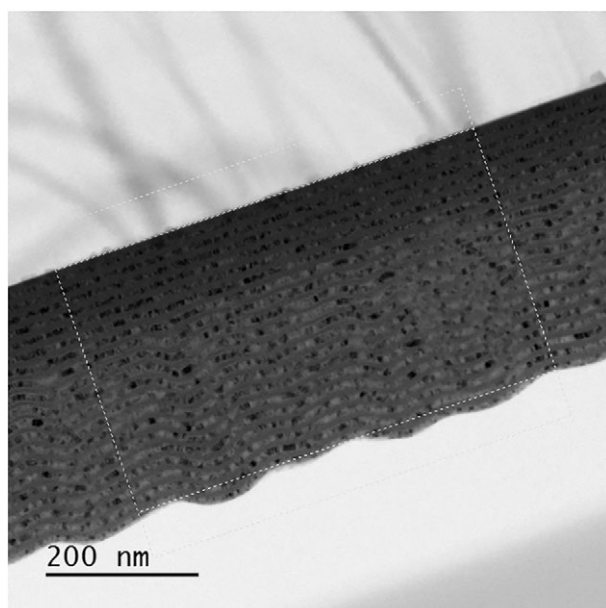
ченные напряжения в пленках достигают значений модуля Юнга 0,003–0,006, а после облучения снижаются до 0,002–0,004 (таблица 3).

Таблица 3 — Величины напряжений в многослойных пленках
 Table 3 — Stress values in multilayer films

нк-ZrN (5 нм)/ a-ZrCu (5 нм)		Величина макронапряжений, ГПа	
		исходная	He ²⁺ $2 \cdot 10^{17}$
Содержание Cu	0,45	-1,7±0,3	-1,5±0,3
	0,52	-1,6±0,3	-1,3±0,4
	0,61	-1,5±0,4	-1,5±0,2
	0,74	-1,4±0,5	-0,7±0,3
нк-ZrN (5 нм)/ a-ZrCu (10 нм)		Величина макронапряжений, ГПа	
		исходная	He ²⁺ $2 \cdot 10^{17}$
Содержание Cu	0,45	-2,7±0,2	-0,7±0,1
	0,52	-2,4±0,1	-1,2±0,2
	0,61	-1,5±0,5	-1,2±0,1
	0,74	-1,9±0,3	-1,4±0,3



a



b

Рисунок 3 — Снимки высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии многослойных покрытий $\text{nc-ZrN/a-Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ (5 нм/5 нм) до (а) и после (б) облучения ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ при флюенсе $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Figure 3 — Images of high-resolution transmission electron microscopy of multilayer coatings $\text{nc-ZrN/a-Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ (5 nm/5 nm) before (a) and after (b) irradiation with He^{2+} ions with an energy of 40 keV at a fluence of $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

Поскольку толщина отдельных слоев мала (5–10 нм), то зерна не превышают их размер и не имеют преимущественной ориентации. По данным рентгеновской дифракции после облучения ионами не происходит образования высокотекстурированных пленок [22]. Наблюдается изменение преимущественной ориентации ZrN с (111) на (200). Однако в этом случае релаксация сжимающих напряжений не может быть объяснена в рамках модели релаксации границ зерен. С другой стороны, процесс релаксации может являться результатом

структурных перестроек, инициированных подвижными конструкционными дефектами, приводящими к образованию новой микроструктуры с искривлением формы слоев [23] и меньшей энергией, что подтверждается снимками высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, полученными при дозе облучения $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рисунок 3). Релаксация напряжений в многослойных пленках произошла за счет искривления формы слоев при критической концентрации ионов He, локализованных на глубине R_p .

Заключение. Многослойные покрытия $\text{nc-ZrN/a-Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ с толщиной элементарного слоя 5 нм/5 нм и 5 нм/10 нм, полученные методом реактивного магнетронного распыления с различным содержанием Cu ($x = 0,45; 0,53; 0,61$ и $0,74$), имеют высокую стойкость к облучению ионами He при флюенсе в диапазоне $5 \cdot 10^{16}$ до $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Показано, что радиационная эрозия поверхности развивается по механизму флекинга. Установлено, что увеличение толщины аморфного слоя и содержания Cu повышают стойкость к облучению от $3 \cdot 10^{17}$ до $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Показано, что облучение ионами He приводит к снижению уровня сжимающих напряжений, что в многослойных пленках может быть обусловлено искривлением формы слоев при дозе $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и радиационной эрозией при дозе $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Список литературы

1. Kurata, M. Research and development methodology for practical use of accident tolerant fuel in light water reactors / M. Kurata // Nucl. Eng. Technol. — 2016. — No. 48, iss. 1. — Pp. 26–32. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.net.2015.12.004>.
2. Improved irradiation tolerance of reactive gas pulse sputtered TiN coatings with a hybrid architecture of multilayered and compositionally graded structures / W. Liang [et al.] // J. Nucl. Mater. — 2018. — Vol. 501. — Pp. 388–397. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.068>.
3. Investigation of radiation resistance of AlN ceramics / K. Dukenbayev [et al.] // Vacuum. — 2019. — Vol. 159. — Pp. 144–151. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.037>.
4. Defect production and accumulation under hydrogen and helium ion irradiation / J. Yu [et al.] // J. Nucl. Mater. — 1997. — Vol. 251. — Pp. 150–156.
5. Demkowicz, M.J. The role of interface structure in controlling high helium concentrations / M.J. Demkowicz, A. Misra, A. Caro // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. — 2012. — Vol. 16, iss. 3. — Pp. 101–108. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2011.10.003>.
6. Jiao, Z. The role of irradiated microstructure in the localized deformation of austenitic stainless steels / Z. Jiao, G.S. Was // J. Nucl. Mater. — 2010. — Vol. 407, iss. 1. — Pp. 34–43. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.006>.
7. Design of Radiation Tolerant Materials Via Interface Engineering / W. Han [et al.] // Adv. Mater. — 2013. — Vol. 25, iss. 48. — Pp. 6975–6979. — DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201303400>.
8. Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission / X.M. Bai [et al.] // Science. — 2010. — Vol. 327, iss. 5973. — Pp. 1631–1634. — DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1183723>.
9. Zhou, X. Enhanced thermal stability of nanograined metals below a critical grain size / X. Zhou, X.Y. Li, K. Lu // Science. — 2018. — Vol. 360, iss. 6338. — Pp. 526–530. — DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aar6941>.
10. Temperature dependence of the radiation tolerance of nanocrystalline pyrochlores $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A = Gd, Ho and Lu) / J. Wen [et al.] // Acta Mater. — 2016. — Vol. 110. — Pp. 175–184. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.025>.

11. The effect of helium irradiation on the thermal evolution of the microstructure of nc-ZrN / A.J. Van Vuuren [et al.] // Phys. Status Solidi. — 2016. — Vol. 13, iss. 10–12. — Pp. 886–889. — DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.201600027>.
12. Radiation tolerance of Cu/W multilayered nanocomposites / Y. Gao [et al.] // J. Nucl. Mater. — 2011. — Vol. 413, iss. 1. — Pp. 11–15. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.030>.
13. Chen, E.Y. Irradiation resistance of nanostructured interfaces in Zr–Nb metallic multilayers / E.Y. Chen, C. Deo, R. Dingreville // J. Mater. Res. — 2019. — Vol. 34, iss. 13. — Pp. 2239–2251. — DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.42>.
14. Size-dependent radiation tolerance in ion irradiated TiN/AlN nanolayer films / I. Kim [et al.] // J. Nucl. Mater. — 2013. — Vol. 441, iss. 1–3. — Pp. 47–53. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.035>.
15. Enhanced irradiation tolerance in nitride multilayered nanofilms with small period-thicknesses / M. Hong [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 101, iss. 15. — Pp. 1–5. — DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4759004>.
16. Surface blistering in ZrSiN nanocomposite films irradiated with He ions / V.V. Uglov [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2020. — Vol. 394, no. 125654. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125654>.
17. Ion irradiation tolerance of Ti–Si–N nanocomposite coating / Q. Wan [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2016. — Vol. 305. — Pp. 165–169. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.044>.
18. In-situ observation of radiation damage in nano-structured amorphous SiOC/crystalline Fe composite / Q. Su [et al.] // Scripta Materialia. — 2016. — Vol. 113. — Pp. 79–83. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.009>.
19. Interactions of ions with matter [Electronic resource]. — Mode of access: <http://www.srim.org>. — Date of access: 20.09.2022.
20. Blistering in Helium-Ion-Irradiated Zirconium, Aluminum, and Chromium Nitride Films / V.V. Uglov [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2020. — Vol. 14. — Pp. 359–365. — DOI: <https://doi.org/10.1134/S1027451020020524>.
21. The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites / A. Misra [et al.] // JOM — 2007. — Vol. 59, iss. 9. — Pp. 62–65. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-007-0120-6>.
22. On the elastic modulus and hardness of co-sputtered Zr–Cu–(N) thin metal glass films / P. Coddet [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2012. — Vol. 206, iss. 17. — Pp. 3567–3571. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.036>.
23. Surface erosion in nc-ZrN/a-ZrCu multilayer films after He irradiation / V.V. Uglov [et al.] // Surface & Coatings Technology. — 2022. — Vol. 442(9), no. 128547. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128547>.
24. Goldstein, H. Classical Mechanics / H. Goldstein. — Reading MA: Addison-Wesley, 1959. — 638 p.

UGLOV Vladimir V., D. Sc. in Phys. and Math., Prof.

Head of the Department of Solid State Physics¹

E-mail: Uglov@bsu.by

ZLOTSKI Sergey V., Ph. D. in Phys. and Math.

Senior Researcher of the Department of Solid State Physics¹

E-mail: zlotski@bsu.by

ZHORNIK Viktor I., D. Sc. in Eng., Prof.

Head of the Department of Technologies of Mechanical Engineering and Metallurgy – Head of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials²

E-mail: zhornik@inmash.basnet.by

VEREMEY Ilya S.

Technician of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials²

E-mail: stetaram@gmail.com

SOLODUKHIN Igor A., Ph. D. in Phys. and Math., Assoc. Prof.

Associate Professor of the Department of Solid State Physics¹

E-mail: solodukhin@bsu.by

¹Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

²Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Received 28 September 2022.

RADIATION RESISTANCE OF MULTILAYER NANOSTRUCTURED COATINGS nc-ZrN/a-ZrCu IRRADIATED WITH HELIUM IONS

The paper presents the results of surface radiation erosion and stress evolution of multilayer coatings made of ZrN ceramic layers and metallic glass (Zr–Cu) under He²⁺ ion irradiation with an energy of 40 keV and fluences from $5 \cdot 10^{16}$ to $1.1 \cdot 10^{18}$ cm⁻². Multilayer coatings of nc-ZrN/a-Zr_{1-x}Cu_x with an elementary layer thickness of 5 nm/5 nm and 5 nm/10 nm are formed by reactive magnetron sputtering with different copper Cu contents ($x = 0.45; 0.53; 0.61$ and 0.74). Sputtering took place from Zr and Cu targets at a substrate temperature $T = 300$ °C. The surface of the films remained stable up to a fluence of $5 \cdot 10^{17}$ cm⁻². It has been found that with an increase in the ion fluence, the radiation erosion of the surface develops according to

the flecking mechanism. It has been established that an increase in the thickness of the amorphous layer and the copper content increase the resistance to irradiation (the critical fluence increases from $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ to $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Irradiation with helium He ions leads to a decrease in the level of compressive stresses. Reducing the level of stresses in multilayer films is associated with the effects of changes in the microstructure of the layers (shape distortion) at a dose of $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and radiation erosion at a dose of $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Keywords: multilayer films, magnetron sputtering, helium ion irradiation, stresses, amorphous layers, flecking

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2022-4-61-53-60>

References

- Kurata M. Research and development methodology for practical use of accident tolerant fuel in light water reactors. *Nuclear engineering technology*, 2016, vol. 48, iss. 1, pp. 26–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.net.2015.12.004>.
- Liang W., Yang J., Zhang F., Lu C., Wang L., Liao J., Yang Y., Liu N. Improved irradiation tolerance of reactive gas pulse sputtered TiN coatings with a hybrid architecture of multilayered and compositionally graded structures. *Journal of nuclear materials*, 2018, vol. 501, pp. 388–397. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.068>.
- Dukenbayev K., Kozlovskiy A., Korolkov I., Zdorovets M. Investigation of radiation resistance of AlN ceramics. *Vacuum*, 2019, vol. 159, pp. 144–151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.037>.
- Yu J., Zhao X., Zhang W., Yang W., Chu F. Defect production and accumulation under hydrogen and helium ion irradiation. *Journal of nuclear materials*, 1997, vol. 251, pp. 150–156.
- Demkowicz M.J., Misra A., Caro A. The role of interface structure in controlling high helium concentrations. *Current opinion in solid state and materials science*, 2012, vol. 16, iss. 3, pp. 101–108. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2011.10.003>.
- Jiao Z., Was G.S. The role of irradiated microstructure in the localized deformation of austenitic stainless steels. *Journal of nuclear materials*, 2010, vol. 407, iss. 1, pp. 34–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.006>.
- Han W., et al. Design of radiation tolerant materials via interface engineering. *Advanced materials*, 2013, vol. 25, iss. 48, pp. 6975–6979. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201303400>.
- Bai X.-M., Voter A.F., Hoagland R.G., Nastasi M., Uberuaga B.P. Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission. *Science*, 2010, vol. 327, iss. 5973, pp. 1631–1634. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1183723>.
- Zhou X., Li X.Y., Lu K. Enhanced thermal stability of nanograined metals below a critical grain size. *Science*, 2018, vol. 360, iss. 6338, pp. 526–530. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aar6941>.
- Wen J., et al. Temperature dependence of the radiation tolerance of nanocrystalline pyrochlores A₂Ti₂O₇ (A = Gd, Ho and Lu). *Acta materialia*, 2016, vol. 110, pp. 175–184. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.025>.
- Van Vuuren A.J., Sohatsky A., Uglov V.V., Skuratov V., Volkov A. The effect of helium irradiation on the thermal evolution of the microstructure of nc-ZrN. *Physica status solidi*, 2016, vol. 13, iss. 10–12, pp. 886–889. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.201600027>.
- Gao Y., et al. Radiation tolerance of Cu/W multilayered nanocomposites. *Journal of nuclear materials*, 2011, vol. 413, iss. 1, pp. 11–15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.030>.
- Chen E.Y., Deo C., Dingreville R. Irradiation resistance of nanostructured interfaces in Zr–Nb metallic multilayers. *Journal of materials research*, 2019, vol. 34, iss. 13, pp. 2239–2251. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.42>.
- Kim I., et al. Size-dependent radiation tolerance in ion irradiated TiN/AlN nanolayer films. *Journal of nuclear materials*, 2013, vol. 441, iss. 1–3, pp. 47–53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.035>.
- Hong M., et al. Enhanced irradiation tolerance in nitride multilayered nanofilms with small period-thicknesses. *Applied physics letters*, 2012, vol. 101, iss. 15. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4759004>.
- Uglov V.V., Abadías G., Zlotski S.V., Saladukhin I.A., Cherenda N.N. Surface blistering in ZrSiN nanocomposite films irradiated with He ions. *Surface and coatings technology*, 2020, vol. 394. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125654>.
- Wan Q., Yang B., Liu H.D., Mei Q.S., Chen Y.M. Ion irradiation tolerance of Ti–Si–N nanocomposite coating. *Surface and coating technology*, 2016, vol. 305, pp. 165–169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.044>.
- Su Q., Cui B., Kirk M.A., Nastasi M. In-situ observation of radiation damage in nano-structured amorphous SiOC/crystalline Fe composite. *Scripta materialia*, 2016, vol. 113, pp. 79–83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.009>.
- Interactions of ions with matter*. Available at: <http://www.srim.org> (accessed 20 September 2022).
- Uglov V.V., et al. Blistering in helium-ion-irradiated zirconium, aluminum, and chromium nitride films. *Journal of surface investigation: X-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2020, vol. 14, iss. 2, pp. 359–365. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1027451020020524>.
- Misra A., Demkowicz M., Zhang X., Hoagland R.G. The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites. *JOM*, 2007, vol. 59, iss. 9, pp. 62–65. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-007-0120-6>.
- Coddet P., Sanchette F., Rousset J.C., Rapaud O., Coddet C. On the elastic modulus and hardness of co-sputtered Zr–Cu–(N) thin metal glass films. *Surface and coatings technology*, 2012, vol. 206, iss. 17, pp. 3567–3571. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.036>.
- Uglov V.V., Abadías G., Zlotski S.V., Saladukhin I.A., Veremei I.S. Surface erosion in nc-ZrN/a-ZrCu multilayer films after He irradiation. *Surface & coatings technology*, 2022, vol. 442(9). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128547>.
- Goldstein H. *Classical mechanics*. Reading MA: Addison-Wesley, 1959. 638 p.