

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Ломыгин Антон Дмитриевич

**АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОЛАМИНИРОВАННЫХ СИСТЕМ
NB/ZR ПРИ РАДИАЦИОННОМ И ВОДОРОДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Лаптев Роман Сергеевич

Томск – 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Современные подходы к созданию радиационно- и водородостойких материалов...	12
1.1 Повреждаемость наноламинированных структур при облучении ионами гелия	12
1.2 Особенности радиационной стойкости наноламинированные системы при ионном воздействии	19
1.3 Влияние протонного облучения на наноламинированные покрытия	23
1.4. Водород в металлических наноламинированных системах	24
1.5 Постановка задачи исследования.....	26
Глава 2. Методы получения и исследования наноламинированных систем Nb/Zr	30
2.1 Формирование наноламинированных покрытий Nb/Zr методом магнетронного распыления	30
2.2 Позитронные методы диагностики дефектной структуры.....	32
2.2.1 Спектрометрия Доплеровского уширения аннигиляционной линии.....	33
2.2.2 Спектрометрия медленных позитронов переменной энергии	35
2.3 Методика насыщения водородом из газовой фазы	43
2.4 Облучение заряженными частицами и ионами	46
2.5 Методы анализа структурно-фазового состояния и микроструктуры	47
2.6 Методика послойного анализа наноламинированных систем методом высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда	48
2.7 Расчеты из первых принципов	59
Глава 3. Анализ микроструктуры и термической стабильности наноламинированных систем Nb/Zr	62
3.1 Микроструктура наноламинированных систем Nb/Zr и их термическая стабильность	62
Глава 4. Радиационная стойкость Nb/Zr при протонном облучении	78
4.1 Закономерности изменения свойств и структурно-фазового состояния Nb/Zr при протонном облучении с локализацией повреждений в субповерхностной зоне	79
4.2 Закономерности изменения свойств и структурно-фазового состояния Nb/Zr при протонном облучении с локализацией повреждений вблизи границы «покрытие-подложка».....	97
4.3 Влияние температурного отжига на изменение свойств и структурно-фазового состояния наноламинированных систем Nb/Zr после протонного облучения.....	107
Глава 5. Водородная стойкость наноламинированных Nb/Zr систем	115

5.1 Влияние концентрации и распределения водорода на структурные и механические свойства наноламинированных систем Nb/Zr	115
5.2 Влияния отжига на дефектную структуру, десорбционные свойства и структурно-фазовое состояние наноламинированных систем Nb/Zr после наводороживания.....	125
5.3 Анализ сорбционных/десорбционных свойств наноламинированных систем Nb/Zr с различной толщиной индивидуальных слоев.....	131
Заключение и основные выводы по работе	148
Список использованных источников.....	150
Приложение А. Акт внедрения результатов в ТПУ	167
Приложение Б. Акт внедрения результатов в ТГАСУ.....	168

Введение

Актуальность темы исследования. В последние десятилетия задача обеспечения устойчивого развития стимулирует активный поиск альтернатив ископаемому топливу и развитие возобновляемых и безуглеродных источников энергии, среди которых ключевое место занимают ядерная и водородная энергетика. Эти технологии рассматриваются как стратегически важные для декарбонизации промышленности и транспорта, однако их широкое внедрение требует решения фундаментальных материаловедческих задач, связанных с эксплуатацией в экстремальных условиях. Конструкционные материалы, используемые в активных зонах ядерных реакторов, системах термоядерного синтеза и элементах водородной энергетики, подвергаются воздействию высоких температур, потоков нейтронов, протонов и других ионов, а также сопутствующих разрушающих факторов. Такое комплексное воздействие вызывает образование радиационных дефектов, накопление гелия и водорода, фазовые превращения и деградацию механических свойств [1–10]. На ранних стадиях радиационного повреждения формируются точечные дефекты – вакансии и междоузельные атомы (пары Френкеля). В условиях высоких температур и интенсивного нейтронного или ионного облучения они объединяются в более крупные кластеры: дислокационные петли, поры и дефекты упаковки [3]. Кроме того, нейтронная трансмутация и ионное внедрение способствуют накоплению растворимых и нерастворимых примесей, которые могут образовывать пузырьки и другие структуры [4–7].

Водород, поступающий в материал при облучении или через контакт с водородсодержащей средой (газофазное наводороживание, коррозионные процессы), способен взаимодействовать с радиационными дефектами, изменяя их эволюцию и влияя на фазовое состояние материала. Совместное действие радиационных и водородных факторов может приводить к радиационному упрочнению, охрупчиванию, ползучести, разбуханию и другим видам структурной деградации [8–10], что сокращает срок службы конструкционных элементов. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка новых материалов, способных длительное время сохранять работоспособность в условиях комплексных воздействий.

Разработка материалов с повышенной устойчивостью к разного рода повреждениям возможна за счёт оптимизации процессов восстановления дефектов через управление межфазными границами и границами зёрен [11–14]. Экспериментальные исследования показывают, что наноламинированные системы (НЛС), характеризующиеся высокой плотностью интерфейсов, обладают существенными преимуществами по сравнению с объемными материалами: значительное снижение концентрации радиационных дефектов [12, 15, 16], уменьшение радиационного упрочнения и сочетание высокой прочности и пластичности [17, 18].

Границы зёрен и интерфейсы в НЛС выполняют функцию эффективных стоков для дефектов [19], что позволяет подавлять их накопление и контролировать распределение в материале. Показано, что критическая доза облучения, при которой существенно меняются механические характеристики, возрастает пропорционально плотности интерфейсов и границ зёрен [20].

В качестве модельных объектов исследуются НЛС с различными комбинациями кристаллических решёток: ГЦК/ГЦК системы Cu/Co [21], Cu/Ag [22], Ag/Ni [23]; ГЦК/ОЦК системы Cu/V [24], Cu/Nb [25], Cu/W [26], Ag/V [27]; ОЦК/ОЦК системы Fe/W [28]; ГЦК/аморфные системы Cu/CuNb [29] и Cu/CuZr [30]. Эти системы представляют интерес не только для оценки радиационной стойкости, но и для анализа взаимодействия с водородом, поскольку комбинация металлов с различной растворимостью и склонностью к гидридообразованию создаёт условия для пространственного контроля удержания и диффузии. При этом структурные характеристики интерфейсов имеют ключевое значение для термодинамического импульса, побуждающего дефекты мигрировать к границам зёрен или межфазным поверхностям [31]. Системы с некогерентными интерфейсами и высокой положительной энтальпией смешивания (H_{mix}), как правило, более устойчивы к повреждениям по сравнению с системами с когерентными интерфейсами [21]. Это связано с влиянием энтальпии смешивания на прочность границ, активные плоскости сдвига и энергию образования межфазных промежутков [16].

Исследования показывают, что наноламинированные системы с толщиной слоёв в нанометровом диапазоне обладают повышенной устойчивостью к радиационным воздействиям [12]. Установлено [32], что наибольшую эффективность демонстрируют некогерентные интерфейсы (например, в системах Cu/Nb), способные практически полностью поглощать точечные дефекты, тогда как когерентные границы характеризуются существенно меньшей способностью к их утилизации. Характерным является пространственное распределение дефектов: их плотность возрастает от межфазных границ к середине слоёв [32, 33]. Наряду с этим показано, что уменьшение толщины слоёв сопровождается снижением средней концентрации радиационных дефектов [22, 34–37]. Однако в тонких многослойных структурах могут формироваться дефекты крупных размеров, в частности газовые пузырьки, размеры которых уменьшаются при приближении к интерфейсам [35, 38–40]. Накопление таких дефектов способно вызывать аморфизацию материала [41], разбухание [10], образование пузырей с последующим отслаиванием покрытий [7, 42] и охрупчивание [9], что существенно ограничивает срок службы конструкционных материалов в условиях эксплуатации.

Таким образом, ключевым направлением остаётся выявление основных механизмов образования, накопления и эволюции дефектов в наноламинированных системах, а также установление их взаимосвязи со структурными параметрами многослойных покрытий.

Степень разработанности темы диссертационного исследования. Комбинация физико-химических свойств ниобия (Nb) и циркония (Zr) делает наноламинированные системы Nb/Zr перспективной модельной платформой для исследований, ориентированных как на радиационные, так и на водородные приложения. Цирконий обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов и широко применяется как конструкционный материал в атомной энергетике, однако склонен к поглощению водорода с образованием гидридов, что приводит к ухудшению механических свойств и повышенному риску охрупчивания. Ниобий, также используемый в ядерных приложениях как легирующий компонент циркониевых сплавов, является тугоплавким и механически прочным металлом с высокой термостойкостью; при повышенных температурах он не образует гидриды и обладает высокой подвижностью водорода, что делает его в многослойной архитектуре эффективным как барьерным, так и проводящим слоем. В зависимости от структуры и толщины слоя Nb может либо препятствовать развитию гидридного растрескивания, либо способствовать повышенной диффузии водорода, существенно влияя на поведение межфазной зоны.

Значимым фактором является и различие кристаллических решёток: цирконий имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру, а ниобий – объёмно-центрированную кубическую (ОЦК). В наноламинатах Nb/Zr это приводит к формированию некогерентных или полуккогерентных интерфейсов, причём их характер определяется методикой и параметрами осаждения слоёв. Тип интерфейса существенно влияет на механизмы дефектообразования, миграцию и рассеяние дефектов на границах слоёв, а также на термодинамическую и структурную стабильность мультислоя. Контраст физических свойств и различия в растворимости и подвижности примесей (включая водород) создают дополнительные возможности для пространственного управления удержанием примесей и для эффективного рассеяния дефектов посредством интерфейсов.

Несмотря на актуальность исследований наноламинированных систем (НЛС) Nb/Zr и наличие фрагментарных данных о поведении этих систем при радиационных и водородных воздействиях, в литературе отсутствуют систематические результаты, дающие пространственную (глубинную) информацию о распределении дефектов и примесей, и их взаимосвязи со структурно-фазовым состоянием и свойствами. В этом случае сочетание позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) представляет собой мощный и взаимодополняющий инструментальный набор. ПАС обеспечивает высокую чувствительность к дефектам вакансионного типа и при изменении энергии имплантированных позитронов – послойное профилирование структуры; ОЭСТР даёт пространственно-разрешённые элементные профили и позволяет выявлять зоны преимущественного накопления примесей и деструкции архитектуры.

Это открывает возможность выявить взаимосвязь между толщиной слоёв, структурой интерфейсов и эволюцией дефектов, а также оценить влияние радиационного и водородного воздействия на устойчивость многослойной архитектуры.

Таким образом, целью данной работы является экспериментальное установление закономерностей изменения дефектной структуры, структурно-фазового состояния и свойств наноламинированных систем на основе Nb и Zr при радиационном и водородном воздействии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Сформировать наноламинированные системы Nb/Zr на кремниевой подложке с контролируемой толщиной слоёв и некогерентными границами раздела, а также охарактеризовать их исходное структурное и фазовое состояние.
2. Проанализировать термическое воздействие на наноламинированные системы Nb/Zr различной толщины слоёв, включая изменения структуры, фазового состава и архитектуры слоёв.
3. Установить влияние дозы протонного облучения на структурные и механические характеристики наноламинированных систем Nb/Zr с различной толщиной слоёв, включая эффекты последующего термического воздействия.
4. Определить закономерности накопления, распределения и десорбции водорода в наноламинированных системах Nb/Zr с различной толщиной слоёв после газофазного наводороживания и последующего термического воздействия.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что НЛС Nb/Zr с толщиной слоёв ~25–100 нм сохраняют столбчатую нанокристаллическую структуру и некогерентные границы при термическом воздействии до 450 °С, что подтверждает высокую структурную стабильность системы. При дальнейшем повышении температуры происходит деламинация покрытия от кремниевой подложки, при этом увеличение толщины индивидуального слоя повышает температуру деламинации на 5–10 %.
2. Показано, что протонное облучение наноламинированных систем Nb/Zr со степенью радиационного повреждения от 0,001 до 1 сна вызывает самозалечивание радиационных дефектов, проявляющееся в миграции и аннигиляции дефектов вакансионного типа на интерфейсах. Эффект сохраняется и усиливается при последующем термическом воздействии до 400 °С, что свидетельствует о способности системы, в особенности с толщиной индивидуальных слоёв 50 нм, к эффективному восстановлению избыточного свободного объёма вблизи границ раздела.
3. Выявлено, что после газофазного наводороживания водород распределяется преимущественно внутри каждого слоя НЛС Nb/Zr, в отличие от протонного облучения, где он локализуется вблизи интерфейсов. В слоях циркония формируются δ -гидриды, а в ниобии –

твёрдый раствор внедрения. Степень релаксации дефектов и перераспределения водорода при последующем термическом воздействии до 400 °С зависит от толщины слоёв и плотности межфазных границ, при этом архитектура с толщиной слоёв 50 нм обеспечивает оптимальный баланс между накоплением водорода и его контролируемой десорбцией.

4. Архитектура НЛС Nb/Zr с толщиной слоёв ~50 нм обеспечивает сочетание высокой структурной и термической стабильности, эффективного самозалечивания радиационных дефектов, контролируемого накопления и десорбции водорода при последующем термическом воздействии до 400 °С, что делает такие системы предпочтительными для практического применения.

Положения, выносимые на защиту.

1. Поочередное осаждение при удельной мощности магнетронного распыления 264 кВт·м⁻² (Nb) и 379 кВт·м⁻² (Zr) приводит к росту наноламинированных покрытий Nb/Zr, преимущественно в направлении [002]_{Zr} и [110]_{Nb}, с некогерентными границами раздела и столбчатой нанокристаллической структурой, размер зерен в которой определяется толщиной индивидуального слоя в диапазоне ~10–50 нм.

2. Протонное облучение наноламинированных систем Nb/Zr со степенью радиационного повреждения от 0,001 до 1 сна вызывает эффект самозалечивания радиационных дефектов, обусловленных миграцией/захватом дефектов и их аннигиляцией на интерфейсах. Последующий отжиг при температурах 200–400 °С усиливает процесс самозалечивания радиационных дефектов.

3. Газофазное наводороживание наноламинарных слоев Nb/Zr приводит к неравномерному накоплению водорода и формированию δ-ZrH-гидридов в слоях циркония и твёрдого раствора в слоях ниобия, а также проявляется эффект релаксации и частичного самозалечивания водород-индуцированных дефектов в процессе термостимулированной десорбции водорода, эффективность которого определяется толщиной слоёв и плотностью межфазных границ.

Объекты исследования. Наноламинированные системы (НЛС) Nb/Zr с различной толщиной индивидуальных слоёв от 10 до 100 нм, осаждённые методом магнетронного распыления на кремниевую подложку, подвергаемые радиационному (протонное облучение), водородному (газофазное наводороживание) и термическому воздействию.

Предмет исследования. Механизмы формирования, эволюции и взаимосвязи дефектной структуры, структурно-фазового состояния и физико-механических свойств наноламинированных систем Nb/Zr под воздействием протонного облучения, газофазного наводороживания и термического воздействия, а также влияние толщины индивидуальных слоёв и архитектуры НЛС на эти процессы.

Практическая значимость работы. Результаты работы вносят вклад в разработку материалов, устойчивых к радиационным и водородным воздействиям, включая использование эффекта самовосстановления дефектов. Полученные данные расширяют понимание процессов формирования, эволюции и релаксации дефектов, а также изменения структурно-фазового состояния и свойств наноламинированных и функционально-градиентных систем при протонном облучении, газофазном наводороживании и последующем термическом воздействии. Показано, что сочетание позитронной аннигиляционной спектроскопии с применением пучков позитронов переменной энергии и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда является эффективным инструментом для анализа дефектной структуры и распределения элементов в современных материалах с градиентной архитектурой. Наноламинированные системы на основе комбинации ГПУ/ОЦК материалов демонстрируют повышенную радиационную и водородную стойкость за счет формирования некогерентных границ раздела, служащих стоками дефектов, что делает их перспективными для применения в ядерной и водородной энергетике. Результаты, полученные в рамках научно-квалификационной работы, используются в научно-образовательном процессе Отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий ТПУ при подготовке бакалавров, магистров и преподавателей-исследователей по профилю «Физика конденсированного состояния». Работа выполнена по проекту «Разработка перспективных материалов и технологий контроля для компонентов водородных энергосистем» № FSWW-2024-0001.

Методология и методы исследования. В работе использовался комплекс экспериментальных и вычислительных методов для изучения структуры, фазового состояния, механических характеристик и поведения наноламинированных систем (НЛС) Nb/Zr. Микроструктуру и морфологию исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе высокого разрешения, а элементный состав – с использованием энергодисперсионного анализа (ЭДА). Структурно-фазовые характеристики определялись методом рентгеноструктурного анализа (РСА), проводимого с использованием дифрактометра с высокоскоростным широкоугольным детектором. Дефектную структуру изучали с помощью пучковой позитронной аннигиляционной спектроскопии с переменной энергией в сочетании с оптической эмиссионной спектрометрией тлеющего разряда (ОЭСТР), что позволяло получать пространственно-разрешённые профили дефектов и концентрации элементов в многослойной структуре. Облучение протонами проводилось на электростатическом ускорителе Ван-дер-Граафа, с выбором энергии и глубины имплантации для формирования требуемой дозы. Для расчета дозы и глубинного распределения ионов использовался пакет программ SRIM-2013. Для изучения процессов термостимулированной десорбции водорода и термического воздействия использовался автоматизированный комплекс типа Сиверста с квадрупольным масс-

спектрометром, что обеспечивало совместное проведение термообработки материалов и анализа водородного поведения. Механические свойства покрытий исследовали методом наноиндентирования, что позволило оценить влияние радиационного, водородного и термического воздействия на твёрдость и модуль упругости наноламинированных систем. Для теоретического моделирования электронной структуры, дефектов и взаимодействия с водородом с НЛС Nb/Zr использовалось программное обеспечение ABINIT в рамках теории функционала электронной плотности. Комплексное использование данных методов обеспечило всестороннее изучение НЛС Nb/Zr с различной толщиной слоёв (10–100 нм) на кремниевой подложке, подвергнутых радиационному, водородному и термическому воздействиям, и позволило выявить закономерности эволюции структуры, дефектной концентрации и водородного поведения наноламинированных систем.

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается системностью исследования, комплексным анализом и применением нескольких взаимодополняющих подходов. Все эксперименты проводились многократно для образцов с различной толщиной слоёв при идентичных условиях, что исключало влияние случайных факторов и обеспечивало высокую статистическую достоверность. Применение нескольких методов анализа для оценки структурно-фазового состояния, дефектной структуры и поведения водорода обеспечивало возможность перекрёстной проверки полученных данных и выявления закономерностей, устойчивых к изменениям условий эксперимента. Теоретическое моделирование использовалось для подтверждения наблюдаемых тенденций и интерпретации экспериментальных данных, что повышало научную обоснованность выводов. Таким образом, сочетание комплексного экспериментального подхода, повторяемости экспериментов и теоретического анализа гарантирует надежность и объективность полученных результатов.

Личный вклад автора. Экспериментальные данные, приведённые в данной работе, получены автором лично или в соавторстве при его непосредственном участии. Автор самостоятельно определял направление исследования, формулировал цели и задачи, разрабатывал план экспериментов и подбирал оптимальные методы их проведения. Проведение и обработка большинства измерений, включая позитронную аннигиляционную спектроскопию с переменной энергией в сочетании с оптической эмиссионной спектрометрией тлеющего разряда, рентгеноструктурный анализ, термостимулированную десорбцию водорода и наноиндентирование, а также интерпретация и комплексный анализ накопленных данных выполнены автором лично. Кроме того, автор участвовал в моделировании электронной и дефектной структуры наноламинированных систем Nb/Zr, анализе электронных микрофотографий, сопоставлении экспериментальных и вычислительных результатов и

формулировании научных выводов. Все положения, выносимые на защиту, подготовлены автором на основе собственных исследований.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях: Международная конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение», Томск, Россия, 2021; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2022, 2023, 2024; Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы машиностроения», Томск, Россия, 2022; Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, Россия, 2022; Международный конгресс по потокам энергии и радиационным эффектам (EFRE), Томск, Россия, 2022, 2024; Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии», Москва, Россия, 2024; Международная конференция «Взаимодействие излучений с твёрдым телом», Минск, Беларусь, 2021.

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликовано 11 печатных работ, из которых 2 включены в перечень ВАК. Среди них 6 статей опубликованы в журналах, относящихся к первому и второму квартилям (Q1 и Q2) согласно рейтингу Journal Citation Reports (Web of Science).

Структура и объем работы. Научная-квалификационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников и литературы. Общий объем научно-квалификационной работы составляет 168 страниц, включая 81 рисунок, 15 таблиц, 183 библиографических источников.

Глава 1. Современные подходы к созданию радиационно- и водородостойких материалов

Наноламинированные покрытия создают различными технологическими методами, в том числе физическим осаждением из паровой фазы, магнетронным распылением и электрохимическим наращиванием слоёв; при этом последовательное формирование чередующихся металлических плёнок на подготовленной подложке продолжается до достижения требуемой толщины каждого слоя [43, 44]. Механические характеристики таких многослойных композитов зависят в первую очередь от геометрии слоёв: при ширине слоёв, превышающей несколько нанометров (>5 нм), механика деформации в значительной степени определяется свойствами отдельных слоёв, тогда как при уменьшении толщины до порядка единиц нанометров наблюдается переход к интерфейсно-контролируемым механизмам деформации [45–47]. В этих системах ключевую роль играет взаимодействие дислокаций с межфазными границами: интерфейсы служат либо эффективными стоками и реструктурирующими центрами, либо барьерами для движения дислокаций в зависимости от их природы [45–53]. Так, в когерентных НЛС (например, в системах типа Cu/Ni) препятствие скольжению во многом обусловлено напряжениями когерентности, тогда как в некогерентных структурах интерфейсы выступают главным барьером для дислокаций, а сопротивление сдвигу определяется прочностными характеристиками границ раздела [45–51]. Наноламинированные системы обычно классифицируют по типу кристаллических решёток входящих компонентов (ОЦК, ГЦК, гибридные ГЦК/ОЦК, ГПУ и др.), что отражает как их структурную организацию, так и особенности механического ответа при нагрузке. Уникальное сочетание механических свойств этих материалов объясняется наноразмерными эффектами и доминирующей ролью межфазного взаимодействия, что делает их перспективными для применения в условиях повышенных механических и радиационных нагрузок.

1.1 Повреждаемость наноламинированных структур при облучении ионами гелия

Наноламинированные системы Cu/Nb с ультратонкими слоями ($\approx 2,5$ нм) демонстрируют повышенную устойчивость к радиационным воздействиям при облучении ионами He^{3+} [54]. Для таких структур характерно почти полное отсутствие формирования гелиевых пузырьков в исследованных режимах, что указывает на высокую эффективность межфазных границ Cu/Nb в подавлении накопления точечных дефектов по сравнению с массивными материалами [55]. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 1.1) подтверждают сохранение чёткой слоистой морфологии после облучения, отсутствие заметных гелиевых включений и выраженную роль интерфейсов как локальных ловушек дефектов. Эти наблюдения

подчёркивают перспективность НЛС Cu/Nb для применения в условиях интенсивного радиационного воздействия, где требуется ограничение накопления нерастворимых примесей и сохранение микроструктурной стабильности.

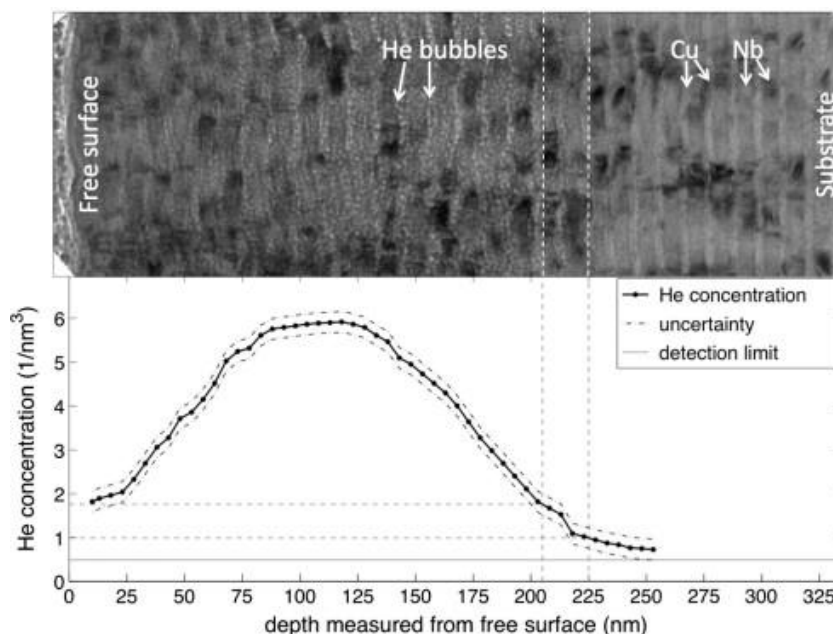


Рисунок 1.1 – Микроструктура наноламинированного композита Cu/Nb после ионной имплантации He^+ , полученная методом ПЭМ, и распределение концентрации гелия, измеренное методом ядерных реакций [54]

Экспериментальные данные свидетельствуют о повышенной радиационной устойчивости НЛС при уменьшении масштаба слоёв. При облучении ионами He^+ (35 кэВ) зафиксирован рост твёрдости для систем Cu/Nb: при толщине слоёв $\approx 2,5$ нм – на 0,2 ГПа, при ≈ 5 нм – на 0,3 ГПа, при ≈ 70 нм – на 0,5 ГПа [56]. Для НЛС Cu/V отмечена выраженная способность к самовосстановлению: при облучении He^+ (50 кэВ) наблюдается обратная зависимость между плотностью межфазных границ и концентрацией гелиевых пузырьков в слоях толщиной 2,5–50 нм [24, 39, 57]. В ряде экспериментов (включая облучение He^+ с энергией 1 МэВ при флюенсе $6 \cdot 10^{16}$ ион·см $^{-2}$) исследован диапазон толщин 2,5–100 нм, зафиксированы изменения удельного сопротивления при 300 К. Эти результаты подчёркивают ключевую взаимосвязь между микроструктурой межфазных границ, природой радиационных дефектов и размерами зёрен. Для количественного описания радиационно-индуцированных трансформаций предложены модели, учитывающие образование точечных дефектов, их поглощение на границах и специфику микроструктуры интерфейсов, что подтверждает перспективность НЛС в условиях радиационного воздействия [57].

Динамика гелия в НЛС также исследована на примере W/Ni. Установлено, что межфазные границы эффективно захватывают атомы гелия и достигают насыщения при высоких дозах

имплантации; при флюенсе $\approx 1 \cdot 10^{17}$ ион·см⁻² формируются наноразмерные гелиевые пузырьки (~ 1 нм) как в никелевых, так и в вольфрамовых слоях [58]. Расчёты методом функционала плотности выявили энергетически выгодные позиции для гелия – замещённые и междоузельные положения – и показали его миграцию из вольфрамового слоя к межфазным границам. Защитный эффект таких систем объясняется барьерной ролью никелевого слоя и активным поглощением гелия на межфазных границах: дисперсные никелевые включения в вольфрамовой матрице способствуют адсорбции гелия и препятствуют его накоплению в объёме. Эти результаты указывают на возможность повышения гелиевой устойчивости материалов за счёт оптимизации состава нанofазных включений, контроля структуры интерфейсов и проектирования слоистой архитектуры.

Анализ радиационного упрочнения в НЛС Ag/V также подтверждает значимую роль масштаба структуры: при облучении ионами He⁺ зарегистрировано увеличение твёрдости на 0,1–0,4 ГПа при росте толщины слоёв от 10 до 75 нм [27] (рисунок 1.2). Эти данные дополнительно подчёркивают влияние размерного фактора и характера интерфейсов на радиационную стабильность многослойных систем.

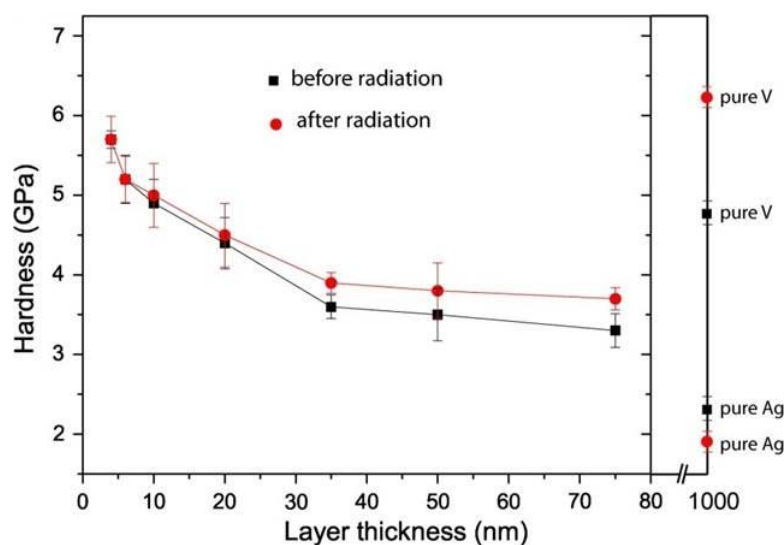


Рисунок 1.2 – Зависимость микротвердости наноламинированного композита Ag/V от толщины слоев до и после имплантации ионов He⁺ [27]

Ряд работ посвящён исследованию радиационной стойкости наноламинированных систем с различной толщиной слоёв. Так, в НЛС Fe/W изучались покрытия общей толщиной около 2 мкм при варьировании толщины отдельных слоёв в диапазоне 1–200 нм [28]. Показано, что при толщине слоёв порядка 50 нм ключевыми механизмами радиационного упрочнения являются образование дислокационных петель, формирование гелиевых пузырьков и накопление междоузельных атомов He⁺. Для слоёв толщиной более 5 нм зафиксирован выраженный эффект

упрочнения, тогда как при толщине ~ 1 нм твёрдость практически соответствовала характеристикам чистого Fe.

Аналогичные исследования проведены для систем Ag/Ni [23], где толщина слоёв изменялась от 1 до 200 нм при общей толщине покрытий 1–4 мкм. Облучение ионами He⁺ (100 кэВ) выявило характерное распределение радиационных дефектов: плотность пузырьков возрастала до глубины 350–400 нм, совпадая с максимумом концентрации He⁺ по расчётам SRIM, и снижалась к 600 нм. При толщине слоёв 2 нм максимальная плотность пузырьков оказалась на 25% ниже, чем в случае 50 нм, хотя глубина их наибольшего накопления оставалась одинаковой. Эти результаты подчёркивают, что толщина слоёв оказывает определяющее влияние как на радиационную стойкость НЛС, так и на пространственное распределение радиационно-индуцированных дефектов.

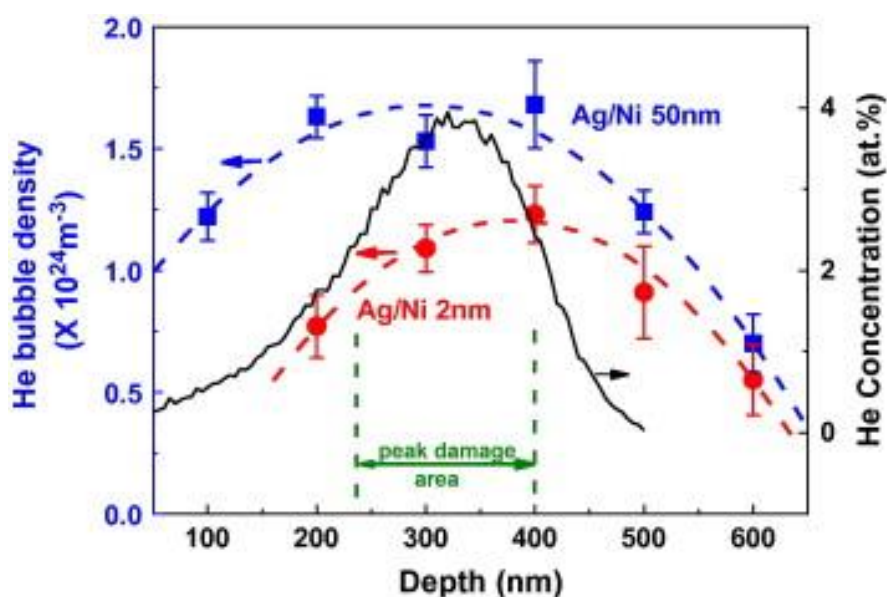


Рисунок 1.3 – Распределение плотности пузырьков гелия по глубине в наноламинированных систем Ag/Ni после ионного облучения: синяя кривая – НЛС Ag/Ni с толщиной слоев 50 нм после облучения ионами He⁺; красная кривая – НЛС Ag/Ni с ультратонкими слоями 2 нм [23]

Изменение плотности пузырьков с глубиной хорошо согласуется с результатами моделирования SRIM для распределения концентрации He⁺ (сплошная кривая). В наноламинированной системе Ag/Ni с толщиной слоёв порядка 2 нм зафиксированы пониженная максимальная плотность пузырьков и смещение глубины их зарождения. Измерения проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), что позволило количественно сопоставить экспериментальные данные с расчётами.

В работе [22] показано, что формирование некогерентных межфазных границ в системе Cu/Ag может быть достигнуто методом закалки эвтектического расплава (атомное соотношение 2:3). Использовались высокочистые исходные материалы (Cu и Ag, 99,99%), плавление

проводилось в Al_2O_3 -тигле в атмосфере аргона при давлении выше атмосферного. Процесс включал медленный нагрев до 1150°C с выдержкой в течение часа, после чего осуществлялось быстрое охлаждение в водяной бане. Полученные слитки диаметром около 10 мм и длиной 40 мм использовались для изготовления массивных дисков и тонких фольг для ПЭМ-анализа. Диски изготавливались методом электроэрозионной резки с последующей механической полировкой, а фольги шлифовались до толщины порядка 50 мкм.

Облучение образцов ионами He^+ с энергией 400 кэВ при температуре 400°C в течение 200 мин приводило к формированию структуры с высокой плотностью межфазных границ, эффективно ограничивающих накопление радиационных дефектов. ПЭМ-анализ подтвердил ключевую роль межфазных границ в эволюции дефектной структуры и показал зависимость характера накопления дефектов от дозы облучения и локальной концентрации гелия (рисунок 1.4).

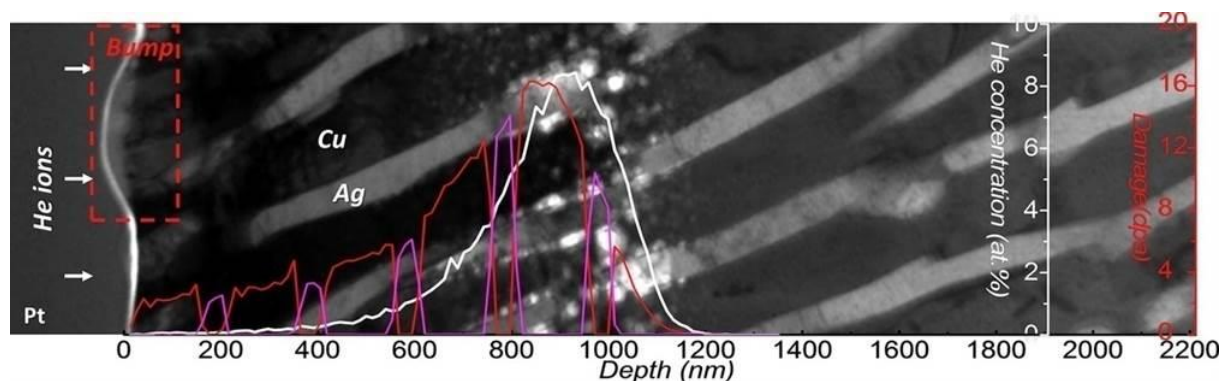


Рисунок 1.4 – Микроструктура поперечного сечения и профили распределения дефектов и концентрации He^+ , полученные экспериментально (ПЭМ) и методом компьютерного моделирования (SRIM) [22]

В работе [59] исследовалось влияние температуры на процессы выделения гелия в наноламинированных системах Cu/W . Экспериментальные наблюдения в диапазоне 300–673 К показали, что механизм эволюции внедрённых атомов He^+ определяется отношением температуры к температуре плавления меди ($T/T_{\text{пл}}(\text{Cu})$). В низкотемпературном режиме (300 К, $T/T_{\text{пл}}(\text{Cu}) \approx 0,22$) при дозах облучения свыше $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ фиксировалось образование поверхностных крупных пузырьков. При средних температурах ($T/T_{\text{пл}}(\text{Cu}) \approx 0,35$) интенсивное образование пузырьков возникало только при более высоких дозах ($\sim 2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$), что связывается с накоплением гелия и активизацией поверхностной диффузии, вызывающей локальные напряжения и деформацию облучённого слоя вблизи межфазных границ Cu/W . В условиях высокотемпературного воздействия (673 К, $T/T_{\text{пл}}(\text{Cu}) \approx 0,5$) наблюдалось разрушение слоистой структуры, сопровождающееся формированием пористой шероховатой поверхности. В медных слоях при $T \geq 0,5T_{\text{пл}}$ происходило образование нанопор, которые служили короткими

диффузионными путями для выхода гелия. Это ускоряло формирование пузырьков и их укрупнение, что в конечном счёте приводило к макроскопическим включениям и отслаиванию покрытия по механизму трещинообразования. Таким образом, повышение температуры существенно меняет сценарии миграции и выделения гелия, что необходимо учитывать при проектировании радиационно-стойких многослойных структур.

Системы Cu/W с толщиной слоёв в диапазоне 2,5–50 нм проявили высокую устойчивость к радиационным воздействиям при облучении ионами He⁺ (50 кэВ). Максимальная стойкость зафиксирована для ламинированных структур с толщиной слоя порядка 5 нм. Даже при дозах до 70 смещений на атом (сна) на межфазных границах не отмечалось признаков радиационно-индуцированного смещения, образования пор или пустот. Слоистая морфология сохранялась стабильной без признаков аморфизации, что подтверждает их высокую радиационную стойкость [60].

Большинство описанных выше систем построены на основе металлов с кубической симметрией решётки (ГЦК или ОЦК). Такая кристаллография может определять особенности как радиационной, так и деформационной стойкости. Для систем другой природы в работе [61] было проведено *ab initio*-моделирование наноламинированных Zr/Nb с учётом наличия вакансий и атомов гелия. Расчёты показали перераспределение электронной плотности на межфазных границах: перенос заряда происходил от циркония к ниобию, что приводило к положительной поляризации приповерхностного слоя Zr и отрицательной – слоя Nb (рисунок 1.5). Межфазные границы в этих системах демонстрировали выраженную способность к захвату вакансий и атомов гелия. При достижении характерного энергетического барьера дефекты мигрировали из объёма к интерфейсу. В случае совместного присутствия вакансии и атома гелия последний стремился занять вакантное положение, играя роль замещающего атома. Несмотря на отсутствие химической связи, стабилизация происходила за счёт локального снижения электронной плотности в вакансии. При отсутствии вакансий атомы гелия преимущественно локализовались в приповерхностных слоях циркония. В многослойных системах с присутствием нескольких атомов гелия наблюдается высокая тенденция их миграции к границам раздела. При этом вероятность их равномерного распределения между соседними междоузлиями невелика, поскольку даже отдельный атом He вызывает заметные локальные деформации кристаллической решётки. Два атома гелия не способны стабильно находиться в одном междоузлии: один из них вынужден смещаться для снижения внутренних напряжений. Наличие вакансий значительно меняет ситуацию: в такой дефектной позиции может стабилизироваться несколько атомов гелия до достижения критического размера комплекса. Точное число атомов He, способных разместиться в вакансии, требует дальнейших вычислений, однако при её заполнении новые атомы гелия преимущественно локализуются вблизи существующей вакансии, на той же или

соседних атомных плоскостях. Такое распределение определяется энергетикой взаимодействия He–вакансия, причём его эффект резко ослабевает в направлении, перпендикулярном границе раздела. Независимо от конкретной конфигурации, атомы гелия преимущественно концентрируются в слоях циркония, что связано с более низкой локальной электронной плотностью в этой области.

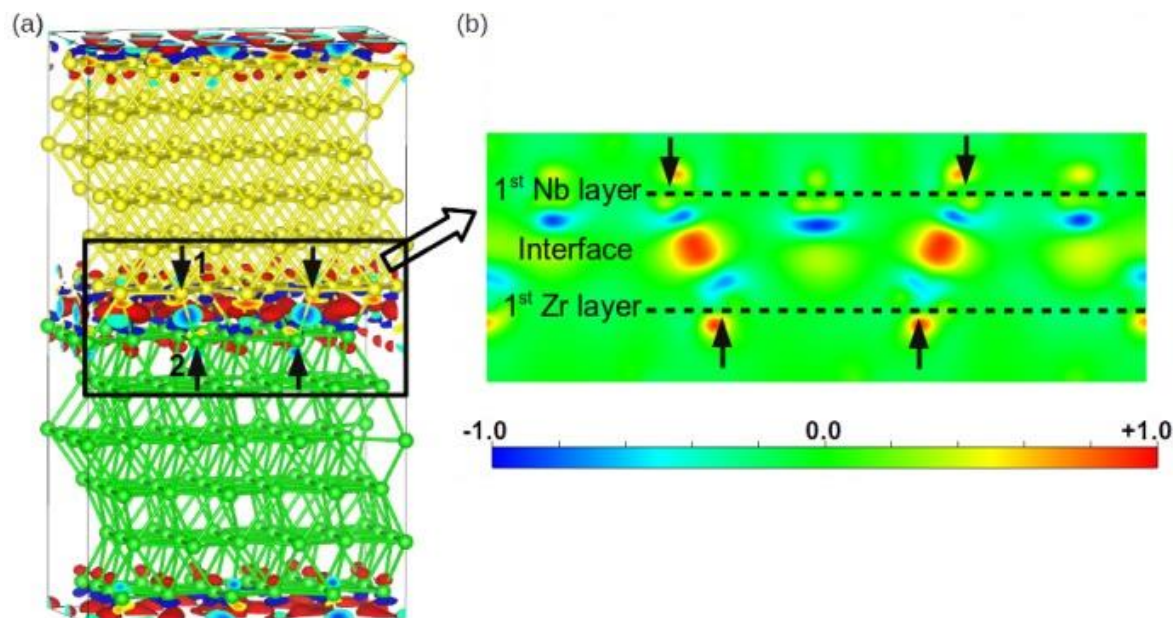


Рисунок 1.5 – Пространственное распределение электронной плотности и заряда в граничной области нанокompозита Zr/Nb [61]:

- а) трехмерная модель распределения электронной плотности (атомы циркония и ниобия показаны зелеными и желтыми сферами соответственно; красный и синий цвет соответствуют областям отрицательного и положительного заряда);
- б) двумерное сечение в плоскости $y = 0$ с картой распределения заряда (прямоугольная область соответствует выделенной зоне на рис. а); черными стрелками отмечены позиции атомов, находящихся в плоскости сечения

Наноламинированные системы на основе ниобий–цирконий (Nb/Zr) представляют собой перспективные материалы для применения в ядерной энергетике благодаря высокой радиационной стойкости. Данные НЛС подвергались облучению ионами He^+ с энергией 50 кэВ и флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ионов/см² при трёх температурных режимах: комнатной температуре, 350 °С и 500 °С, с целью анализа структурных изменений, вызванных ионным воздействием. Рентгеновская дифракция показала, что после облучения произошло смещение дифракционных пиков: для Zr сдвиги составили 0,08–0,54°, для Nb – 0,08–0,42°, что свидетельствует о растягивающих деформациях в Zr и сжимающих – в Nb. При температуре 500 °С дифракция электронов в выделенных областях выявила увеличение параметров решётки Zr на 9,2% и уменьшение в Nb на 0,13%. Геометрический фазовый анализ показал, что распределение

деформаций меняется от некогерентных к когерентным интерфейсам по мере роста дозы облучения. Просвечивающая электронная микроскопия выявила формирование пузырьков гелия в Zr, что может объяснять наблюдаемые различия в деформациях. Механические испытания методом наноиндентирования показали, что твердость при температуре 500 °С на глубине 150 нм составляет 0,831 ГПа, превышая значения при 350 °С. Это обусловлено различиями в кристаллической структуре слоёв, динамикой вакансий, межфазными эффектами и локальными деформациями решётки. Дополнительно была изучена стабильность границ раздела Zr/Nb после облучения гелием, что позволило оценить влияние радиационных дефектов на межфазные взаимодействия [62].

1.2 Особенности радиационной стойкости наноламинированные системы при ионном воздействии

Наноламинированные системы на основе ОЦК-металлов характеризуются высокой способностью к утилизации радиационных дефектов. К числу наиболее изученных относятся системы Cr/W и Fe/W. Эффективность аннигиляции дефектов на межфазных границах определяется степенью несоответствия параметров решёток. Показано, что при величине расхождения порядка 9 % и более границы раздела переходят в некогерентное состояние, что обеспечивает их высокую эффективность как стоков для радиационных дефектов [62]. Эксперименты по облучению наноламинированных систем Cr/W и монокристаллических вольфрамовых плёнок ионами Xe^{2+} (3 МэВ) [64] выявили выраженные различия: монокристаллические плёнки демонстрировали интенсивное радиационное набухание и снижение механических свойств, тогда как многослойные структуры с толщинами слоёв 5–200 нм сохраняли морфологическую стабильность и лишь незначительно изменяли твёрдость и модуль Юнга. Сходные результаты получены для систем Ag/Ni [36]. При *in situ* облучении ионами Kr^+ (флюенс $2 \cdot 10^{14}$ ион/см²) в монокристаллических покрытиях Ag формировались многочисленные мелкие дислокационные петли (~4 нм), в Ni – менее плотные, но значительно более крупные (>20 нм). В многослойных Ag/Ni с толщиной слоёв 50 нм наблюдалось преобладание дефектов ~4 нм, а в системах с 5-нм слоями дислокационные петли практически отсутствовали. Насыщение дефектной плотности составило для Ag $\sim 1,6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ при 0,2 сна, для Ni $\sim 0,2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, тогда как для НЛС с толщиной слоёв 50 нм этот показатель достигал лишь $\sim 0,8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ при 1 сна. Наибольшая устойчивость зафиксирована именно для ультратонкослойной структуры.

Максимальные структурные несоответствия наблюдаются в гетерофазных системах, сочетающих решётки с различной симметрией, в частности ГПУ/ОЦК и ГПУ/ГЦК. К числу таких систем относятся Ag/Co [65], Cu/Co [38], Al/Ti [66, 67], Ni/Ti [68]. При облучении системы Ag/Co

ионами C^+ (6 МэВ, флюенс до $6 \cdot 10^{15}$ ион/см²) [65] зафиксировано снижение упругих характеристик и изменение механического отклика вследствие межслойных процессов. В исследованиях Al/Ti и AlN/TiN (толщина слоёв ~27 нм, общая толщина ~270 нм) [66] показано, что при воздействии ионов Ar^+ (200 кэВ, дозы до $4 \cdot 10^{16}$ ион/см²) металлическая система Al/Ti претерпевает постепенное межслойное перемешивание с увеличением размера зёрен, тогда как нитридная AlN/TiN сохраняет чёткие границы раздела и мелкозернистую структуру, демонстрируя более высокую радиационную стабильность. Устойчивость последней связывается с фундаментальной несмешиваемостью нитридных соединений. Для системы Ni/Ti [68] показано, что облучение ионами Ar^+ (180 кэВ, дозы до $6 \cdot 10^{16}$ ион/см²) инициирует прогрессирующее радиационно-индуцированное межфазное смешение. Формируется аморфная зона, толщина которой линейно зависит от дозы и достигает ~127 нм, что существенно превышает аналогичные показатели при термическом воздействии. Процесс определяется высокой отрицательной энтальпией реакции и ускоренной диффузией Ni в Ti, при этом аморфная фаза сохраняется даже при экстремальных дозах. Это указывает на принципиальные отличия радиационно-индуцированных процессов от термически активируемых в НЛС.

Особый интерес представляют системы, сочетающие ГПУ и ОЦК решётки (например, Ta/Ti, Co/W, Zr/Nb). Их характерной чертой является различие коэффициентов плотной упаковки (0,74 для ГПУ и 0,68 для ОЦК), что приводит к формированию некогерентных границ, эффективно работающих как стоки дефектов и барьеры для дислокаций. В системе Ta/Ti (Ti ~17 нм, Ta ~23 нм, общая толщина ~200 нм) [69] при облучении ионами Ar^+ (200 кэВ) локализация максимума энерговыделения в центральной части многослойной структуры обеспечила возможность анализа радиационно-индуцированных процессов на межфазных границах. Анализ тонкой структуры позволил выявить ключевые особенности эволюции наноламинированной системы Ta/Ti при ионном облучении. Как показано на рисунке 1.6, система сохраняет чёткое разделение Ta- и Ti-слоёв с выраженной нанокристаллической структурой (зёрна ~20 нм, пронизывающие толщину слоя). На границе с Si-подложкой присутствует ультратонкий аморфный слой, сформировавшийся при предварительной очистке распылением, а на поверхности Ta фиксируется тонкая оксидная плёнка. После облучения сохраняется химическая сегрегация слоёв с минимальным нарушением плоскостности границ раздела; в верхних слоях регистрируется укрупнение кристаллических зёрен и появление тёмных дефектов внутри зеренной структуры, которые могут быть интерпретированы как дислокационные петли, образующиеся за счёт внедрённых междоузельных атомов.

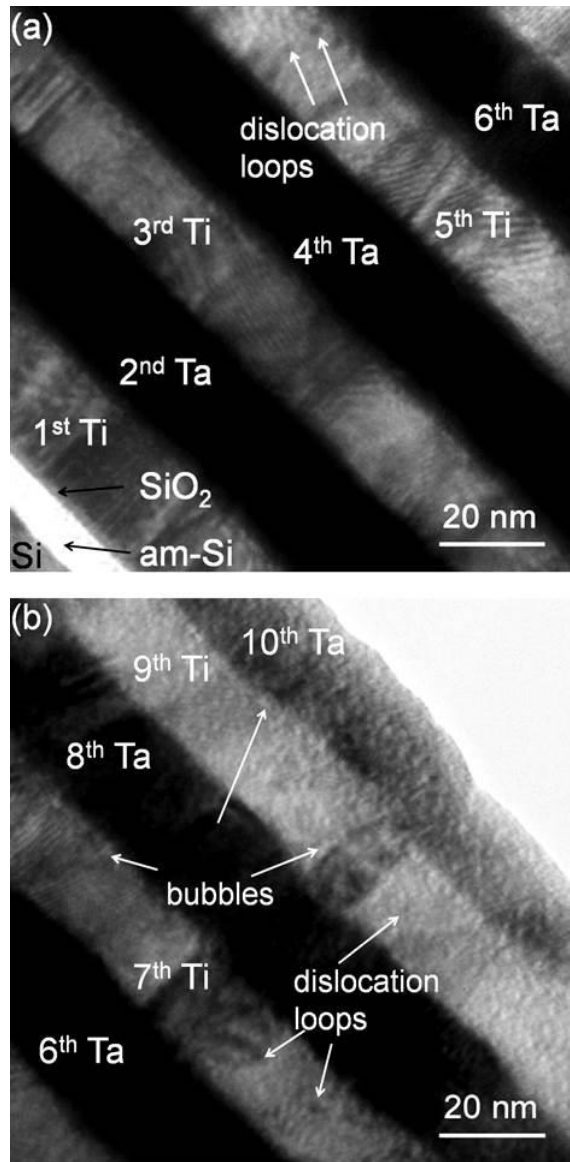


Рисунок 1.6 – Микроструктура поперечного сечения наноламинированного композита Ta/Ti, выявленная методом ПЭМ после имплантации ионов He^+ (доза: $2 \cdot 10^{16}$ ион/см²) [69]: (а) зона, прилегающая к Si-подложке; (б) область вблизи поверхности образца

Дополнительное подтверждение способности гетерофазных структур к стабилизации морфологии получено для наноламинированных систем W/Co [70]. Облучение ионами Au^{9+} (120 МэВ) было проведено для двух конфигураций – 10 нм W/20 нм Co и 20 нм W/20 нм Co – при общей толщине порядка 150–200 нм. Анализ микроструктуры выявил отсутствие взаимной диффузии между слоями, рекристаллизацию в кобальтовых слоях и увеличение шероховатости на некогерентных границах раздела. Последний эффект рассматривается как фактор, усиливающий рассеяние и торможение ионного потока, что также повышает радиационную устойчивость многослойной структуры.

С точки зрения ионного облучения системы Nb/Zr также являются перспективными. В работе Callisti M. [71] анализировалось поведение таких систем при облучении ионами Si^+ .

Установлено, что характер структурных изменений существенно зависит от толщины слоёв: при 6 нм фиксировалось значительное атомное разупорядочение и выраженный эффект радиационного упрочнения (рисунок 1.7), тогда как при 27 нм формировались аморфоподобные области и нанопустоты, наблюдалось снижение упрочнения и возрастание межфазной когерентности с ростом дозы. Таким образом, радиационная стойкость системы Nb/Zr определяется балансом между конкурирующими механизмами деформации, чувствительными к масштабу слоистой архитектуры.

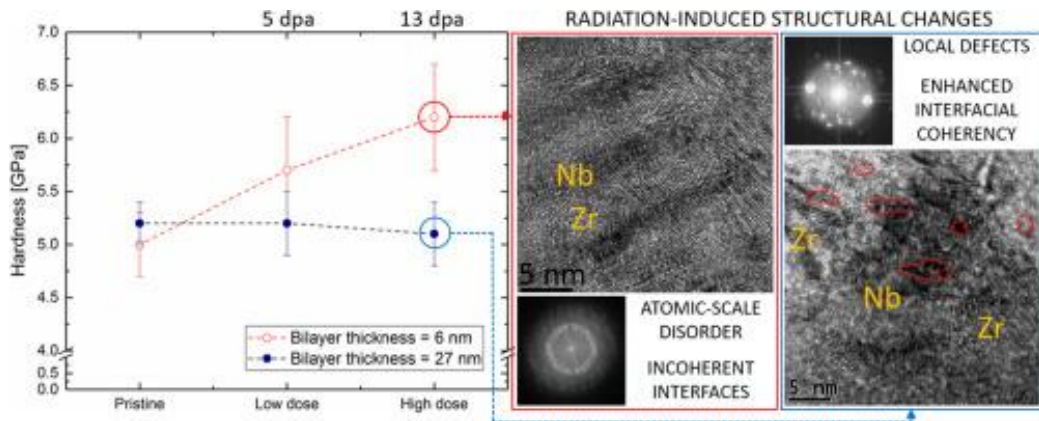


Рисунок 1.7 – Корреляция механических свойств и радиационных повреждений в наноламинированном композите Zr/Nb при облучении ионами кремния [71]: (а) зависимость микротвердости от накопленной дозы облучения; (б) схематическое представление доминирующих механизмов радиационных повреждений в многослойной структуре

В исследованиях [72–74] анализировалась реакция наноламинированных систем Nb/Zr на радиационное облучение. Для их получения применялись высокочистые мишени Nb и Zr, осаждаемые методом магнетронного распыления постоянного тока на монокристаллические подложки Si (111). Толщина бислоёв варьировалась: ~6 нм (по 3 нм каждого компонента), ~27 нм (16 нм Zr и 11 нм Nb) и ~96 нм (57 нм Zr и 39 нм Nb). Общая толщина плёнок составляла 1,5–2 мкм. Образцы подвергались облучению различными ионными пучками при комнатной температуре: C^+ (1,4 МэВ, флюенсы $1,5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²), Si^+ (1,8 МэВ, $4 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²) и Cu^+ (2,225 МэВ, $1,5 \cdot 10^{15}$ и $4 \cdot 10^{15}$ ион/см²). В исходных структурах Nb/Zr фиксировались вакансии, плотность и размеры которых увеличивались по мере облучения. Существенное влияние на эволюцию структуры оказывала толщина слоёв: тонкие системы (Nb/Zr₆) аккумулировали значительные упругие напряжения на межфазных границах и демонстрировали выраженную деформацию вне плоскости, преимущественно в слоях Nb. Экспериментально установлено, что природа ионов (C, Si или Cu) оказывает сравнительно слабое влияние на механизмы радиационно-индуцированных изменений, что согласуется с расчётами по методу функционала плотности. Тонкие Nb/Zr₆ оказались примерно на 11 % твёрже по сравнению с

более толстыми многослойными структурами. При облучении они демонстрировали меньшую степень радиационного упрочнения, что связано с высокой плотностью межфазных границ, выступающих центрами рекомбинации и поглощения дефектов. В тонких слоях при росте флюенса фиксировался переход от упрочнения к размягчению материала. Для толстых систем характерно достижение насыщения упрочнения при средних дозах и последующее его снижение.

Используя модель радиационного упрочнения в зависимости от толщины слоёв, были рассчитаны плотность межфазных петель и расстояние между дислокациями. Эти результаты позволяют связать радиационно-индуцированные изменения механических свойств Nb/Zr с архитектурой слоистой структуры. Сделан вывод, что тонкие Nb/Zr₆, сочетающие повышенную твёрдость и пониженную восприимчивость к радиационному упрочнению, представляют собой наиболее перспективный вариант для применения в условиях интенсивного облучения, включая использование в качестве оболочечного материала в ядерных реакторах.

1.3 Влияние протонного облучения на наноламинированные покрытия

Для оценки радиационной стойкости наноламинированных Nb/Zr-систем особый интерес представляет протонное облучение. Оно обладает рядом преимуществ по сравнению с тяжёлыми ионами и ионами гелия, что делает его эффективным инструментом при моделировании радиационного воздействия на конструкционные материалы. Благодаря малой массе протонов и сниженной величине кулоновского торможения они проникают в материал на значительно большую глубину при равной энергии, чем тяжёлые частицы. Это позволяет анализировать радиационные эффекты не только в приповерхностной зоне, но и в объёме материала, что имеет принципиальное значение для конструкционных сплавов и покрытий.

Характерной особенностью протонных пучков является наличие пика Брэгга: максимум энергосвечения приходится на заключительный участок пробега протона. Это обеспечивает локализацию области формирования дефектов и возможность контролируемого воздействия на заданные слои. Дополнительным преимуществом протонов является их слабое рассеяние в веществе, благодаря чему пучок сохраняет направленность и обеспечивает высокую точность дозовой локализации. Для сравнения, тяжёлые ионы и ионы гелия из-за интенсивного кулоновского взаимодействия быстрее теряют энергию и характеризуются ограниченной глубиной пробега. Существует также прямая корреляция между дефектообразованием при протонном и нейтронном облучении [75, 76]. В работе [77] показано, что двухэтапное протонное облучение при 250–350 °C воспроизводит упрочнение и выделение фазы Лавеса Zr(Fe,Cr)₂ в циркониевом сплаве Zircaloy-4, аналогичные наблюдаемым при нейтронном воздействии. Таким

образом, протонное облучение может рассматриваться как ускоренный метод моделирования радиационно-индуцированных процессов в материалах, используемых в ядерных реакторах.

Характер радиационного упрочнения в наноламинированных системах существенно зависит от вида облучения. Для НЛС Ag/Ni установлено [23], что при воздействии протонного пучка формируется стабильное упрочнение порядка 0,3 ГПа, практически не зависящее от толщины слоёв (рисунок 1.8, а). В случае облучения ионами He^+ для систем с толщиной слоёв 100–200 нм величина упрочнения достигает 1,3 ГПа, что превышает значения для поликристаллического Ag (0,7 ГПа) и Ni (1,2 ГПа) (рисунок 1.8, б).

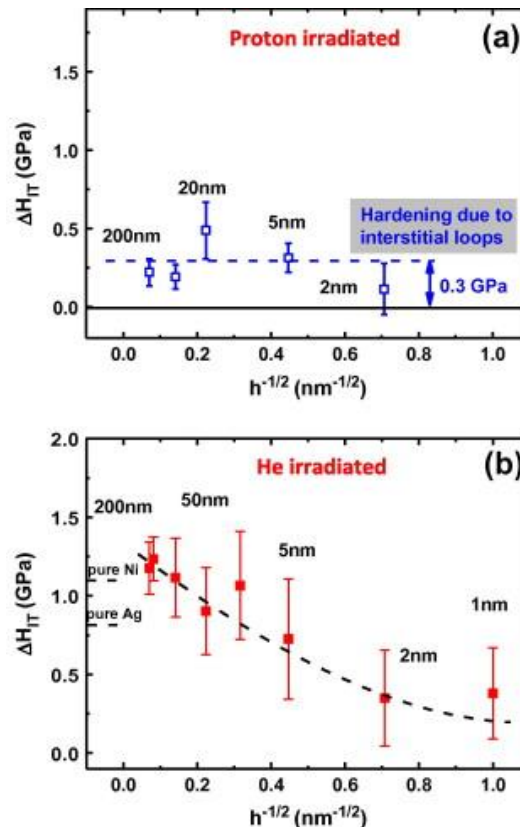


Рисунок 1.8 – Зависимость радиационного упрочнения наноламинированной структуры от толщины слоев $h^{-1/2}$, где h - толщина отдельного слоя) [23]: (а) воздействие протонного облучения; (б) воздействие облучения ионами He^+

1.4. Водород в металлических наноламинированных системах

Протонное облучение играет двойственную роль: с одной стороны, оно служит моделью радиационных повреждений конструкционных материалов, а с другой – связано с процессами водородонасыщения. При внедрении в кристаллическую решётку протоны могут образовывать водородные дефекты, изменяя микроструктуру и увеличивая количество потенциальных центров захвата. Это приводит к модификации механических характеристик материала, включая прочность, пластичность и стойкость к коррозии. В условиях эксплуатации реакторов деления,

где водород дополнительно образуется при радиоллизе воды, совокупное воздействие радиационного и водородного факторов усиливает риск хрупкости и деградации свойств. Таким образом, понимание взаимосвязи между протонным облучением и водородным воздействием имеет принципиальное значение для оценки долговечности и безопасности конструкционных материалов ядерной энергетики.

Наноламинированные системы на основе пар металлов, таких как Cu/Nb, Cu/V, Ni/Mo, W/Ni, Al/Nb и других, демонстрируют не только высокую устойчивость к радиационным воздействиям, но и способность влиять на диффузию водорода благодаря межфазным эффектам. В частности, системы Cu/Nb [25, 56], Cu/V [24, 39, 40, 57], Ni/Mo [78], W/Ni [58], Al/Nb [79], Cu/Mo [80], Cu-Ta [81], Ag/V [27], Cu/Fe [33] и Nb/Zr [34, 62, 71, 72, 74] обладают существенно отличающимися водородопоглощающими свойствами по сравнению с объёмными материалами. Разработка многослойных металлических покрытий с управляемыми структурными характеристиками и свойствами рассматривается как один из наиболее перспективных подходов к решению задач водородной энергетики [82–84]. Наноламинированные системы, состоящие из чередующихся слоёв металлов с различными физико-химическими характеристиками, открывают широкие возможности для создания материалов с заданными функциональными параметрами. Варьирование толщины слоёв, их состава и плотности межфазных границ позволяет контролировать процессы сорбции, десорбции и диффузии водорода, что критически важно для разработки эффективных накопителей, мембран и систем управления водородными потоками [85–87].

Среди НЛС особый интерес представляют покрытия на основе ниобия и циркония [88–96]. Эти материалы проявляют различную активность при высокотемпературном наводороживании [93–96]: цирконий активно образует гидридные фазы, сопровождающиеся изменением кристаллической структуры и ухудшением механических свойств, тогда как ниобий характеризуется высокой растворимостью и подвижностью водорода, но не формирует устойчивых гидридов [97–101]. Такое сочетание свойств создаёт условия для пространственного контроля удержания и транспортировки водорода в многослойной архитектуре: Nb выполняет роль канала или барьера для диффузии, а Zr – накопительного слоя.

Аналогичный механизм был ранее показан для системы Mg/Nb [102], где методами теории функционала плотности рассчитаны упругие и термодинамические свойства Mg, Nb и их гидридов. В последующих исследованиях [103] было установлено, что межфазные ограничения в Mg/Nb дестабилизируют гидрид MgH_2 и приводят к снижению температуры его разложения по сравнению с объёмным состоянием. Рассчитанные механические свойства и различие в объёмных деформациях гидридов Mg и Nb подтвердили формирование значительных напряжений, вызывающих образование метастабильных фаз и обеспечивающих сверхнизкую

температуру десорбции водорода. Эти результаты подчёркивают важность межфазных эффектов в многослойных системах и их потенциал для управления водородным поведением материалов.

Воздействие водорода на наноламинированные покрытия способно инициировать комплексные структурные изменения: фазовые превращения, локальные деформации решётки, перераспределение компонентов на межфазных границах [104–107]. Эти процессы могут существенно влиять на стабильность структуры, долговечность и механические свойства покрытий в водородосодержащих средах [108, 109], особенно при циклической нагрузке. В циркониевых слоях легко формируются устойчивые гидридные фазы, сопровождающиеся накоплением внутренних напряжений. В ниобиевых слоях водород, как правило, растворяется с образованием твёрдых растворов и изменением параметров решётки, тогда как образование гидридных фаз возможно лишь при высоком давлении и низких температурах [100, 101]. В Nb/Zr эти особенности проявляются через изменение энергетических барьеров для диффузии и захвата водорода: локально повышенные напряжения на границах и в зонах гидридообразования могут препятствовать дальнейшему проникновению водорода, тогда как его растворение в слоях Nb способствует более равномерному распределению и облегчённой десорбции при термическом отжиге [110–112]. Архитектурные параметры системы – толщина слоёв, периодичность их чередования и характер межфазных границ – оказывают ключевое влияние на баланс между удержанием и высвобождением водорода [113–119].

Таким образом, Nb/Zr рассматривается как перспективная модельная система, сочетающая радиационную стойкость и уникальные механизмы водородного взаимодействия. Управление её структурой позволяет целенаправленно регулировать процессы сорбции, десорбции и диффузии водорода, что открывает возможности для разработки материалов, применимых как в ядерных технологиях, так и в водородной энергетике. Более того, комбинация высокой радиационной устойчивости и способности к обратимому накоплению лёгких примесей (водорода и его изотопов, а также гелия и трития) делает Nb/Zr потенциальным кандидатом для использования в качестве функционального покрытия в бридерных элементах термоядерных реакторов, где критически важны долговечность, контролируемое удержание и управляемое высвобождение изотопов.

1.5 Постановка задачи исследования

Проведённый в разделе 1 обзор литературы подтверждает, что проблема устойчивости многослойных металлических покрытий к воздействию радиационных и водородных факторов носит ключевой характер для разработки материалов следующего поколения. В контексте радиационной физики конструкционные материалы демонстрируют ряд специфических

механизмов взаимодействия с ионным и нейтронным потоком: формирование каскадов смещений, генерация точечных дефектов и их кластеризация, образование дислокационных петель, рост пор и включений, при наличии гелия, формирование пузырьков и разбухание. Интерфейсы в многослойных структурах существенно модифицируют эти процессы – они служат эффективными стоками для точечных дефектов и одновременно могут являться источниками внутренней пластичности или, напротив, зонами концентрации напряжений. Важно отметить, что влияние радиации на свойства многослойных покрытий определяется не только суммарной дозой, но и пространственным распределением энергии потока (локализацией повреждений), что делает протонное облучение с управляемым положением брэгговского пика особенно подходящим инструментом для адресного изучения глубинных эффектов.

Наряду с радиационными эффектами, водород выступает самостоятельным и одновременно сопряжённым фактором деградации: он легко проникает в структуру, взаимодействует с вакансиями и дислокациями, образует водород–вакансионные комплексы и гидридные фазы, что приводит к изменению пластичности, к повышенной хрупкости и к локальным фазовым превращениям. В этой связи особый интерес представляет система Nb/Zr, выбор которой обусловлен её прямой связью с возможностью практического использования. Цирконий и ниобий входят в состав конструкционных материалов активной зоны реакторов: широко применяются сплавы Zr–1%Nb и Zr–2,5%Nb, используемые в качестве оболочек твэлов реакторов деления. Применимость этих материалов определяется комплексом эксплуатационно значимых свойств: высокой температурой плавления, коррозионной стойкостью, прочностью, а также низким сечением захвата тепловых нейтронов. При этом Nb и Zr принципиально различаются по характеру взаимодействия с водородом при высокой температуре: ниобий обладает высокой растворимостью и подвижностью водорода без образования устойчивых гидридов, тогда как цирконий активно формирует гидридные фазы, что сопровождается изменением структуры и снижением пластичности. Такое различие свойств открывает возможность реализации в многослойной архитектуре механизмов управляемого транспорта, накопления и высвобождения водорода, а также делает систему Nb/Zr модельным объектом для изучения действия радиационных и водородных факторов в условиях, приближенных к эксплуатационным.

Исходя из этого, цель исследования заключается в установлении закономерностей изменения дефектной структуры, структурно-фазового состояния и связанных с ними функциональных свойств наноламинатов Nb/Zr при воздействии протонного облучения или газофазного наводороживания, с последующей разработкой научно обоснованных рекомендаций по архитектурному дизайну многослойных покрытий для повышения их эксплуатационной

стойкости при одновременной возможности контролируемого накопления и высвобождения водорода.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд взаимосвязанных задач, формализующих содержание диссертационной работы:

1. Получить и воспроизвести набор НЛС Nb/Zr с контролируемыми архитектурными параметрами: вариация толщины отдельных слоёв в нанометровом диапазоне. Характеризовать исходное структурно-фазовое состояние и микроструктуру материалов с использованием методов рентгеновской дифракции, ПЭМ, энергодисперсионного анализа и элементного профилирования; оценить нанотвёрдость и модуль упругости.

2. Провести серию протонных облучений, обеспечивающих моделирование различных сценариев локализации радиационных повреждений: с брэгговским пиком в приповерхностной зоне и вблизи интерфейса «плёнка - подложка». Параметры облучения определяются на основе расчётов имплантационных профилей и распределения радиационных повреждений для обеспечения сопоставимости с эксплуатационными условиями.

3. Выполнить независимые эксперименты газофазного наводороживания при регулируемых условиях (давление, температура, длительность) для образцов с различной архитектурой (разная толщина слоёв). Исследовать динамику образования гидридов, кинетику сорбции/десорбции и температурную стабильность имеющихся фаз.

4. Обеспечить глубинно-разрешённую идентификацию и оценку дефектов вакансионного типа и водород - вакансионных комплексов посредством сочетания пучковой позитронной аннигиляционной спектроскопии с переменной энергией и оптической эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда. Особое внимание уделить взаимосвязи между профилями дефектов и распределением элементов по глубине.

5. Исследовать динамику и механизмы эволюции дефектов при последующем термическом воздействии (изохронные отжиги в ряде температурных режимов): оценить условия аннигиляции дефектов, релаксации внутренних напряжений, рекристаллизации и условия обратимой/необратимой десорбции водорода.

6. Провести комплекс измерений функциональных свойств (нанотвёрдость, модуль упругости), проследить их эволюцию в зависимости от архитектуры, режима облучения и водородного насыщения и связать изменения свойств с микроструктурными и дефектными характеристиками.

7. Сопоставить полученные экспериментальные данные с результатами первопринципных расчётов и моделирования, направленными на получение количественных значений энергий захвата водорода в вакансиях, на интерфейсах и в объёме слоёв.

8. Обеспечить интеграцию экспериментальных и расчётных результатов для выявления причинно-следственных связей между архитектурой наноламината, видом и локализацией радиационных повреждений, механизмами захвата и транспорта водорода и итоговым изменением эксплуатационных свойств. На этой базе сформулировать практические рекомендации по оптимизации архитектуры (диапазоны толщин слоёв, характеристики структуры, режимы термообработки), направленные на достижение высокой радиационной стабильности и возможности контролируемого удержания/высвобождения водорода.

Такое сочетание методов позволяет перейти от описательных наблюдений к количественному пониманию механизмов, управляющих устойчивостью и функциональностью Nb/Zr в условиях воздействия радиации и водорода, и создать основу для целенаправленного дизайна многослойных покрытий для приложений в ядерной и водородной энергетике.

Глава 2. Методы получения и исследования наноламинированных систем Nb/Zr

2.1 Формирование наноламинированных покрытий Nb/Zr методом магнетронного распыления

Наноламинированные системы Nb/Zr были синтезированы методом магнетронного распыления на специализированной установке, разработанной в Научно-образовательном центре им. Вейнберга Инженерной школы ядерных технологий Томского политехнического университета. В качестве подложек использовали полированный монокристаллический кремний с ориентацией (111), обеспечивающий высокую структурную упорядоченность формируемых покрытий. Конфигурация установки включает вакуумную камеру с системой осевого вращения и механизмом фиксации подложек, что позволяет поддерживать равномерность осаждения по поверхности. Вращение держателя обеспечивает высокую однородность наносимых слоёв, а оптимизированная геометрия камеры способствует равномерному распределению потока распыляемого материала.

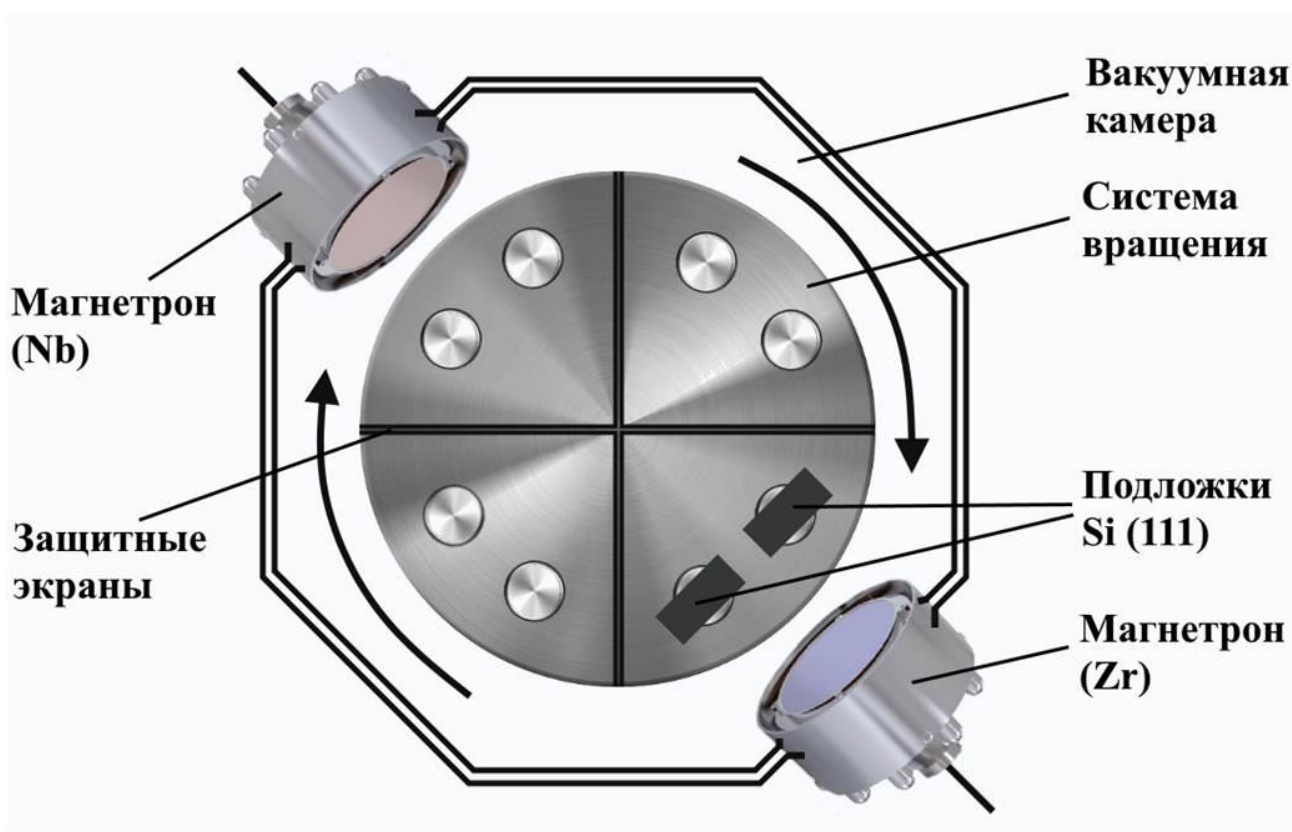


Рисунок 2.1 – Схема процесса нанесения наноламинированных систем Nb/Zr

Осаждение проводилось в условиях высокого вакуума: остаточное давление в камере составляло $2 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление аргона поддерживалось на уровне 0,3–0,5 Па. Перед

началом процесса подложки подвергались ионной очистке в аргоновой плазме при напряжении 2,5 кВ и токе 2,5 мА в течение 30 мин, что обеспечивало удаление поверхностных загрязнений.

Для распыления использовались две сбалансированные магнетронные системы с источниками питания APEL-M-5PDC (ООО «Прикладная электроника», Томск). Катоды представляли собой мишени из ниобия и циркония высокой чистоты (99,99 %). Расстояние между мишенью и подложкой составляло 100 мм, диаметр анодного экрана – 85 мм. Оптимальные режимы осаждения покрытий были определены экспериментально. Для циркониевой мишени оптимальная удельная мощность распылительной системы составила 379 кВт/м², для ниобиевой – 264 кВт/м². Повышение мощности выше 550–555 кВт/м² для Zr и 390–400 кВт/см² для Nb приводило к образованию дефектных областей, повышенной шероховатости и локальных отслаиваний из-за термических напряжений, возникающих при ускоренном росте покрытия. Послойный анализ дефектной структуры методами ПАС, выполненный при различных значениях мощности распылительной системы, показал, что глубина имплантации позитронов изменяется нелинейно с увеличением энергии. В первых слоях Nb и Zr хорошо разрешена дефектная структура: параметр S в слоях Nb составлял около $0,501 \pm 0,002$, увеличиваясь при приближении к интерфейсу Nb/Zr, а в слоях Zr значение S равно $0,518 \pm 0,002$ при увеличении энергии позитронов. Параметр W изменялся слабо в диапазоне энергий 5–30 кэВ. Позитроны с энергией выше 4 кэВ преимущественно аннигилируют в области циркония. С ростом удельной мощности распылительной системы наблюдалось увеличение значений S на глубинах более 200 нм, что свидетельствует о повышенной дефектности полученных НЛС. Анализ зависимости показал, что покрытия, сформированные при более высокой мощности, имеют несколько центров захвата позитронов, в отличие от систем, осаждённых при минимальной мощности.

Формирование многослойной архитектуры осуществлялось последовательным открытием затворов перед мишенями Nb и Zr, что обеспечивало чёткое чередование слоёв. Общая толщина покрытий составляла $1,0 \pm 0,1$ мкм. Были изготовлены серии образцов с различной толщиной индивидуальных слоёв: 100 ± 10 нм (Nb/Zr100/Si), 50 ± 5 нм (Nb/Zr50/Si), 25 ± 2 нм (Nb/Zr25/Si) и 10 ± 1 нм (Nb/Zr10/Si). В дополнение формировались монослойные покрытия из Nb и Zr, использовавшиеся в качестве контрольных образцов.

Применённая методика обеспечивает получение наноламинированных Nb/Zr-систем с воспроизводимыми архитектурными параметрами, высокой степенью однородности и минимальной дефектностью, что создаёт надёжную основу для последующих исследований их радиационной стойкости и водородного поведения.

2.2 Позитронные методы диагностики дефектной структуры

Методы позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) представляют собой один из наиболее информативных инструментов для изучения дефектной структуры твёрдых тел и обладают уникальной чувствительностью к вакансионным дефектам и их комплексам. Физическая основа метода заключается в избирательной локализации позитронов в областях пониженной электронной плотности. В идеальной кристаллической решётке позитрон, после быстрой термализации (времена порядка 10^{-12} – 10^{-11} с), переходит в делокализованное блоховское состояние и диффундирует на расстояния, значительно превышающие межатомные масштабы (диффузионная длина порядка сотен нанометров) [120]. Однако наличие структурных дефектов - вакансий, примесно-вакансионных комплексов, границ зёрен, межфазных границ или нанопор – создаёт потенциальные ямы глубиной порядка долей – единиц эВ, способные удерживать позитроны до момента их аннигиляции [121]. Локализация позитрона в таких ловушках приводит к изменению характеристик аннигиляционного процесса по сравнению с идеальным кристаллом: увеличивается время жизни за счёт пониженной электронной плотности, изменяется форма доплеровского профиля линии аннигиляции и угловое распределение испускаемых фотонов.

Экспериментальная реализация ПАС базируется на регистрации характеристик γ -квантов, возникающих при аннигиляции электрон - позитронной пары. Существуют три основных направления: спектроскопия времени жизни позитронов (СВЖП), доплеровское уширение линии аннигиляции (ДУАЛ) и угловая корреляция аннигиляционных фотонов (УРАФ) [122]. СВЖП позволяет напрямую определять характерные времена жизни, что даёт информацию о размерах и концентрации вакансий. ДУАЛ регистрирует уширение линии 511 кэВ, связанное с продольной компонентой импульса электронов, участвующих в аннигиляции, и обеспечивает сведения о локальной электронной плотности и химическом окружении. УРАФ, в свою очередь, чувствителен к поперечной компоненте импульса электронов и дополняет данные ДУАЛ, позволяя получать более полное представление об электронной структуре и природе дефектов [123]. Однако высокая сложность экспериментальной реализации ограничивает его широкое использование.

В последние десятилетия особое распространение получила ПАС с использованием пучков позитронов переменной энергией, позволяющая варьировать глубину имплантации позитронов в нанометрово - субмикронном диапазоне [124]. Это делает возможным построение глубинных профилей дефектной структуры и элементного состава, что особенно важно для многослойных и наноструктурированных материалов. Современные модификации метода, такие как спектрометрия совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии (СДУАЛ), обеспечивают повышенную химическую селективность и позволяют выделять элемент-

специфические вклады в спектр за счёт различий в импульсных распределениях электронов разных оболочек. В совокупности это формирует уникальный набор возможностей: количественную оценку концентрации точечных дефектов, идентификацию типов дефектов и их комплексов, мониторинг эволюции дефектной структуры при воздействии внешних факторов (облучение, наводороживание, термическая обработка), а также анализ локального химического окружения.

Таким образом, позитронная аннигиляционная спектроскопия является высокочувствительным и универсальным методом диагностики дефектного состояния материалов. В задачах настоящего исследования её применение обеспечивает не только определение дефектов вакансионного типа и их комплексов в наноламинированных системах Nb/Zr, но и возможность глубинного картирования распределения дефектов и их взаимодействия с водородом, что критически важно для понимания механизмов радиационно-индуцированной и водородной деградации многослойных покрытий.

2.2.1 Спектрометрия Доплеровского уширения аннигиляционной линии

В исследованиях методом доплеровского уширения линии аннигиляции (ДУАЛ) используется высокоразрешающий детектор на основе особо чистого германия (ОЧГ), позволяющий с высокой точностью регистрировать энергетический спектр аннигиляционных фотонов и анализировать форму характерного пика при 511 кэВ [125]. Физическая основа метода заключается в том, что уширение линии отражает продольную компоненту импульса электронов, участвующих в аннигиляции. При аннигиляции с валентными электронами, обладающими низкими импульсами, пик 511 кэВ остаётся узким; в случае же участия электронов внутренних оболочек, имеющих большие импульсы, наблюдается формирование выражённых «крыльев» спектра. Таким образом, форма линии содержит информацию о локальной электронной структуре и плотности в области аннигиляции.

Для количественного анализа формы линии применяются два параметра (рисунок 2.2). S-параметр характеризует центральную область пика и отражает аннигиляцию с низкоимпульсными (валентными) электронами. W-параметр, напротив, описывает краевые области линии, формируемые за счёт аннигиляции с электронами внутренних оболочек. Эти два параметра носят взаимодополняющий характер: S чувствителен к концентрации дефектов открытого объёма, а W – к особенностям химического окружения и электронного строения в зоне аннигиляции [126]. Изменение S-параметра служит индикатором эволюции дефектной структуры: его рост обычно указывает на увеличение концентрации вакансий или пор, поскольку захваченные позитроны преимущественно аннигилируют с валентными электронами [127].

Анализ в координатах S-W позволяет различать простые вакансионные ловушки и более сложные комплексы с примесными атомами, а также отслеживать радиационно-индуцированное разупорядочение [128]. Для вычисления параметров S и W используются следующие энергетические диапазоны [129]: центральная область (A) – 510,2–511,8 кэВ, характеризующая аннигиляцию с валентными электронами; крылья спектра (C) – 507,8–509,3 кэВ и 512,7–514,8 кэВ, соответствующие вкладу аннигиляции с электронами внутренних оболочек.

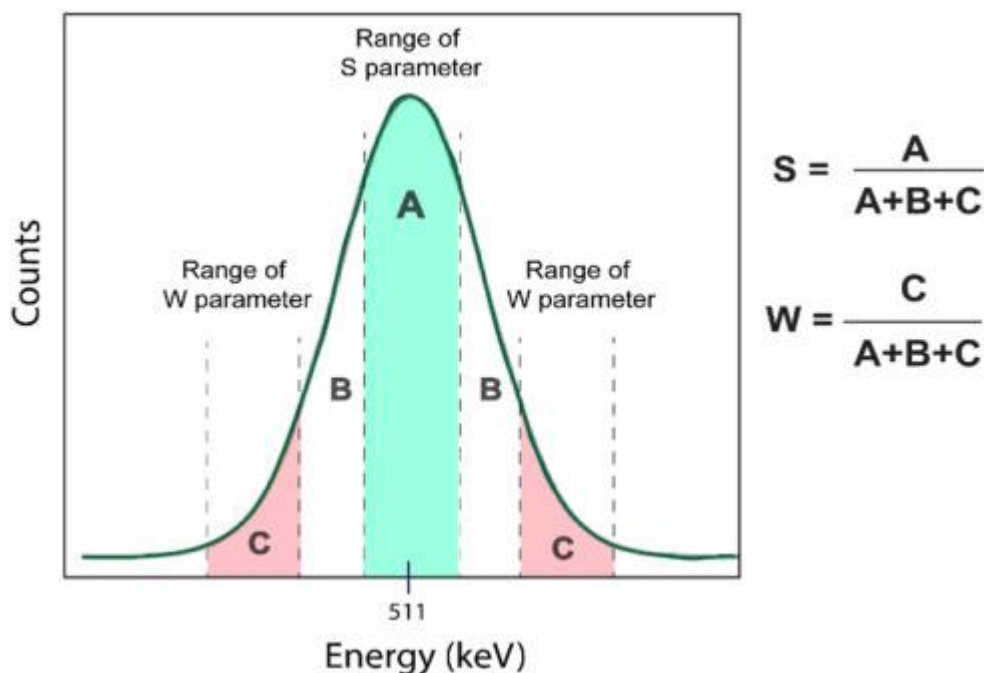


Рисунок 2.2 – Параметры S (Shape parameter) и W (Wing parameter) определяются путем анализа формы пика аннигиляции с энергией 511 кэВ [129]

Следует учитывать методические ограничения ДУАЛ. Абсолютные значения параметров S и W зависят от характеристик спектрометра, энергетического разрешения детектора, а также выбранных границ выделения центральной и краевых областей линии. Поэтому сравнение данных, полученных на разных установках, возможно лишь в относительных величинах или при наличии калибровки. Несмотря на эти ограничения, метод ДУАЛ зарекомендовал себя как один из наиболее информативных инструментов диагностики дефектной структуры. В сочетании со спектроскопией времени жизни позитронов он обеспечивает комплексное описание дефектных состояний, связывая концентрацию вакансий с их химическим окружением. Для многослойных Nb/Zr-систем такой подход имеет особое значение: он позволяет дифференцировать дефекты в объеме отдельных слоёв и на межфазных границах, где процессы захвата и аннигиляции позитронов существенно зависят от локальной электронной структуры, что особенно актуально для анализа механизмов радиационно-индуцированной и водородной эволюции в многослойных покрытиях.

2.2.2 Спектрометрия медленных позитронов переменной энергии

Позитроны, используемые в методах позитронной аннигиляционной спектроскопии, могут генерироваться двумя основными способами: при радиоактивном β^+ -распаде ядер и в результате образования электрон-позитронных пар под действием высокоэнергетического γ -излучения. Наибольшее распространение в экспериментальной практике получили β^+ -радиоизотопные источники, обеспечивающие стабильный поток позитронов и возможность подбора изотопов с оптимальными характеристиками для конкретных задач.

Фундаментальный процесс β^+ -распада описывается преобразованием протона в нейтрон с испусканием позитрона и электронного нейтрино:



где p^+ и n^0 обозначает протон и нейтрон, соответственно, ν_e – электронное нейтрино; e^+ – позитрон.

Спектр испускаемых позитронов при этом носит непрерывный характер, что необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных. Наиболее распространённым изотопом для ПАС является натрий-22 (^{22}Na), обладающий периодом полураспада $\sim 2,6$ года. В процессе β^+ -распада ^{22}Na превращается в ^{22}Ne , что сопровождается испусканием γ -кванта с энергией 1274 кэВ. Этот квант испускается практически одновременно с рождением позитрона (временная задержка составляет несколько пикосекунд) и служит надёжным стартовым сигналом в экспериментах по измерению времени жизни позитронов.

Типичный источник позитронов имеет активность порядка 1 МБк ^{22}Na , герметизированного между тонкими металлическими или полимерными фольгами [130]. Источник помещается между исследуемыми образцами, что обеспечивает внедрение позитронов непосредственно в материал. Следует учитывать, что часть позитронов аннигилирует в самих фольгах или в теле источника, формируя фоновый вклад, обычно не превышающий нескольких процентов [131–134].

Альтернативные способы генерации позитронов включают:

- ядерные реакции, которые обеспечивают высокоэнергетический поток позитронов, пригодный преимущественно для объёмных исследований [135–137];
- использование медленных позитронных пучков с регулируемой энергией (0–40 кэВ), разрабатываемых с 1980-х годов [138]. Последний подход открывает возможность анализа поверхностных слоёв, тонких плёнок и межфазных границ, а также исследования радиационно-индуцированных дефектов на глубинах до 1–2 мкм. Современные технологии модерации позитронов и конструктивные решения пучковых установок подробно представлены в литературе [138–148].

Для корректного анализа необходимо учитывать процесс проникновения позитронов в материал. Эмпирически установлено, что распределение глубин имплантации описывается Маховским профилем [149–151]:

$$P(z) = \frac{m \cdot z^{m-1}}{z_0^m} * \exp\left(-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m\right), \quad (2.2)$$

где z – глубина внедрения позитрона от поверхности; m и z_0 – параметры, определяемые экспериментально для каждого материала [152]. При этом средняя глубина проникновения z_0 зависит от энергии имплантированного позитрона E и свойств исследуемого вещества:

$$z_0 = \frac{A}{\rho * \Gamma(1 + \frac{1}{m})} * E^n, \quad (2.3)$$

где ρ – плотность материала; A и n – эмпирические постоянные; Γ – гамма-функция. Таким образом, глубина имплантации напрямую определяется энергией позитронов и физическими характеристиками среды.

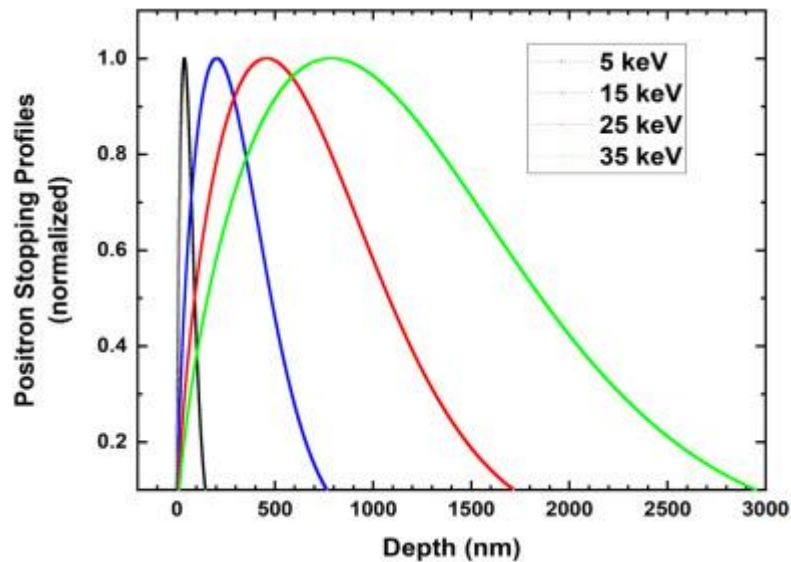


Рисунок 2.3 – Глубинные профили имплантации позитронов в железе, рассчитанные в соответствии с маховским распределением [129]

За последние четыре десятилетия развитие позитронных пучковых технологий обеспечило качественный скачок в возможностях атомно-масштабного анализа поверхности, интерфейсов и радиационно-индуцированных дефектов. Создание специализированных систем с регулируемой энергией позитронного пучка позволило перейти от интегральных исследований к глубинно-разрешённой диагностике структуры материалов. Первые генерации таких установок функционировали в режиме постоянного тока, что обуславливало их применение преимущественно в методе доплеровского уширения линии аннигиляции с переменной энергией (ДУАЛПЭ). В этом подходе принцип регистрации спектра идентичен классическому объёмному ДУАЛ, однако измерения проводятся на фиксированных энергиях пучка, что позволяет строить

зависимости $S(E)$ и $W(E)$. Эти зависимости содержат информацию о распределении дефектов по глубине и позволяют определять такие ключевые характеристики, как диффузионная длина позитронов и вероятность их захвата дефектами [153–155].

Метод ДУАЛПЭ обладает очевидными преимуществами для исследования тонкоплёночных и многослойных структур, однако исторически его развитие сталкивалось с рядом ограничений. В частности, при использовании пучков постоянного тока отсутствует стартовый сигнал γ -кванта с энергией 1,27 МэВ, характерный для измерений с радиоактивным источником ^{22}Na , что исключало возможность проведения спектроскопии времени жизни позитронов (СВЖП). Для реализации СВЖП требовалось создание импульсных пучков с высоким временным разрешением и стабильными характеристиками, что технически являлось серьёзной задачей.

Современный этап развития характеризуется преодолением этих ограничений: разработаны пучковые системы, обеспечивающие импульсный режим с временным разрешением порядка 200 пс [156, 157]. Это сделало возможным проведение первых экспериментов по СВЖП на позитронных пучках, в том числе для материалов, облучённых тяжёлыми ионами (например, Хе), а также для тонкоплёночных и наноструктурированных систем [158–160]. Достигнутое разрешение в диапазоне 200–300 пс удовлетворяет требованиям для анализа металлов и сплавов, где времена жизни позитронов варьируются в узком интервале, и потому высокая точность критична для идентификации конкретных типов дефектов.

В настоящей работе использована установка с регулируемой энергией позитронного пучка, расположенная в Лаборатории ядерных проблем (ЛЯП) Объединённого института ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна). Как показано на рисунке 2.4, данный экспериментальный комплекс имеет multifunctional конфигурацию: он включает специализированный сегмент для проведения позитронно-аннигиляционных исследований и одновременно интегрирован в общую пучковую инфраструктуру, связанную с проектом LEPTA. Последний ориентирован на работу с низкоэнергетическим тороидальным накопителем позитронов, при этом часть пучковой линии используется совместно с системой позитронной аннигиляционной спектроскопии. Такая интеграция существенно расширяет экспериментальные возможности, позволяя комбинировать традиционные и пучковые методы ПАС в рамках единой исследовательской платформы. Криогенный источник медленных монохроматических позитронов (КРИММП) является ключевым модулем в данной системе генерации и инжекции низкоэнергетических позитронов, используемых в экспериментах позитронной аннигиляционной спектроскопии с переменной энергией. Его основная задача заключается в преобразовании широкого энергетического спектра быстрых позитронов, возникающих при β^+ -

распаде радиоактивных изотопов (прежде всего ^{22}Na), в узкий и управляемый по энергии пучок, пригодный для глубинно-разрешённых измерений.



Рисунок 2.4 – Схема экспериментального комплекса с позитронным пучком ЛЯП ОИЯИ [161]: 1 – источник позитронов; 2 – накопительная ловушка; 3 – инжекционный канал; 4 – септумные соленоиды; 5 – кикерная система; 6 – тороидальные соленоиды; 7 – соленоидно-квадрупольный транспортер; 8 – секция электронного охлаждения; 9 – электронная пушка; 10 – коллектор электронов; 11 – система электропитания; 12 – экспериментальная станция; 13 – центральный пульт управления

Функционирование КРИММП основано на поэтапном замедлении позитронов. На первом этапе высокоэнергетические позитроны (с максимумом спектра порядка 200 кэВ, см. рисунок 2.5) тормозятся за счёт ионизационных потерь в веществе замедлителя. При энергиях ниже порога ионизации доминируют процессы возбуждения электрон-дырочных пар, экситонов и фононных мод, что приводит к термализации позитронов до тепловых энергий. Локализовавшись в приповерхностных областях замедлителя, позитроны могут быть эффективно эмитированы наружу в виде медленного монохроматического пучка.

Выбор материала замедлителя имеет принципиальное значение. В ранних пучковых системах применялись металлические замедлители (вольфрам, платина), обеспечивавшие относительную простоту конструкции и достаточную устойчивость в условиях эксплуатации.

Однако такие материалы обладают сравнительно низким коэффициентом эффективности замедления ($\varepsilon \approx 10^{-4}$ – 10^{-3}) и формируют широкий энергетический спектр выходных позитронов, что ограничивает точность глубинного профилирования.

Криогенные замедлители, и, в частности, твёрдый неон, обеспечивают более высокую эффективность преобразования (ε до 10^{-2}), существенно меньшую энергетическую ширину выходного спектра и минимальное рассеяние позитронов в пучке. Это делает возможным генерацию стабильного и монохроматического пучка с высокой воспроизводимостью характеристик. Дополнительным преимуществом является низкий уровень фоновых процессов, связанных с захватом позитронов в замедлителе.

Основные эксплуатационные параметры КРИММП описываются эффективностью преобразования и энергетической шириной выходного спектра. Их совокупность обеспечивает воспроизводимость измерений и возможность варьирования глубины имплантации позитронов в исследуемый материал от нескольких нанометров до микрометров. Тем самым КРИММП позволяет решать задачи глубинной диагностики тонкоплёночных покрытий, наноламинированных систем и многослойных архитектур.

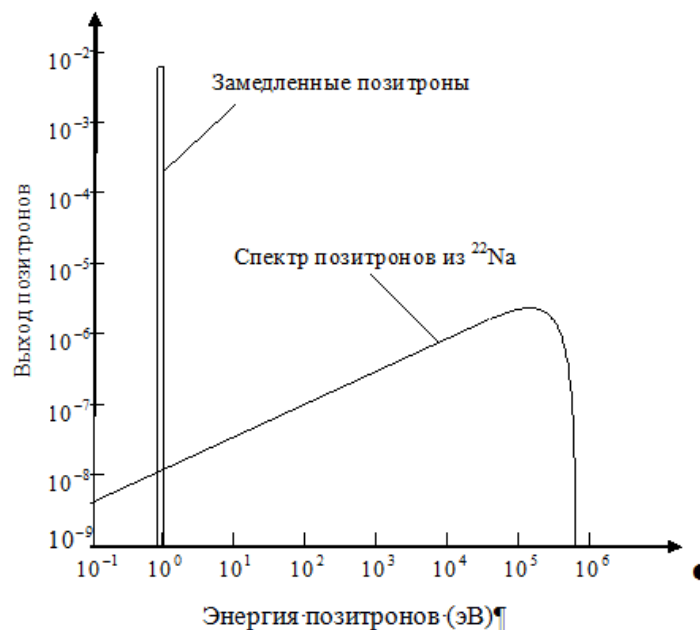


Рисунок 2.5 – Спектр позитронов, эмитируемых ^{22}Na до и после намораживания неона на выходной фольге эмиттера [162]

Для обеспечения максимальной эффективности генерации медленных позитронов решающим фактором является выбор оптимальной толщины замедлительного слоя из твёрдого неона. Согласно экспериментальным данным (рисунок 2.6), наибольший выход наблюдается в случае, когда толщина слоя соизмерима с ионизационной длиной пробега позитронов, имеющих энергию, соответствующую максимуму β^+ -спектра изотопа ^{22}Na . Такой подбор параметров

позволяет согласовать процессы торможения и термализации с вероятностью выхода позитронов на поверхность, обеспечивая эффективное преобразование широкого энергетического распределения исходных частиц в узкий монохроматический спектр. В результате достигаются сразу три ключевых эффекта: (i) трансформация исходного полиэнергетического потока позитронов от ^{22}Na в узкополосный пучок; (ii) формирование стабильного монохроматического излучения медленных позитронов; (iii) обеспечение максимально возможного выхода полезных частиц.

Технологическая реализация замедлителя на основе твёрдого неона включает несколько последовательных стадий. На первом этапе производится предварительное охлаждение подложки-эмиттера до криогенных температур (~ 5 К), что обеспечивает условия для последующей конденсации. Затем в рабочую камеру под вакуумом подаётся газообразный неон, который осаждается на охлаждённой подложке и формирует стабильный замороженный слой. Толщина осаждаемого слоя строго контролируется, так как именно она определяет эффективность замедления и энергетические характеристики выходного пучка. В результате формируется однородная и устойчивая замедлительная среда, обеспечивающая воспроизводимые параметры генерации медленных позитронов в пучковых экспериментах.



Рисунок 2.6 – Блок эмиттера позитронов [162]

Процедура формирования замедлителя из твёрдого неона начинается после стабилизации температуры охлаждённой подложки на уровне криогенных значений. Толщина осаждаемого слоя контролируется с высокой точностью посредством системы регулирования напуска газа, включающей калиброванный мерный объём и высокоомный дроссель (с заданным импедансом Z), что обеспечивает воспроизводимость параметров получаемого замедлителя.

Эффективность замедления определяется толщиной неоновой пленки: при увеличении толщины выход медленных позитронов возрастает, достигая максимума при значении порядка 130 мкм. В этих условиях обеспечивается оптимальный баланс между вероятностью

термализации и выходом позитронов на поверхность. Для реализованной конфигурации характерные параметры составляют: поток медленных позитронов порядка $(5 \cdot 10^6 - 10^7) \text{ с}^{-1}$, что соответствует эквивалентной активности источника ^{22}Na на уровне 25–50 мКи.

Формирование направленного пучка медленных позитронов осуществляется в электростатическом поле, создаваемом в зазоре проходного изолятора. Конструктивная схема предусматривает возможность варьирования разности потенциалов в диапазоне 1–10 кВ (рисунок 2.7, позиция 11), что обеспечивает ускорение позитронов до требуемых энергий. Для минимизации потерь и сохранения качества пучка используется специально рассчитанная геометрия ускоряющего электрода, реализующая адиабатическое ускорение. Дополнительно предусмотрено электрическое разделение между инжектором и основной исследовательской камерой, что гарантирует стабильность энергетических параметров пучка и снижает уровень паразитных полей.

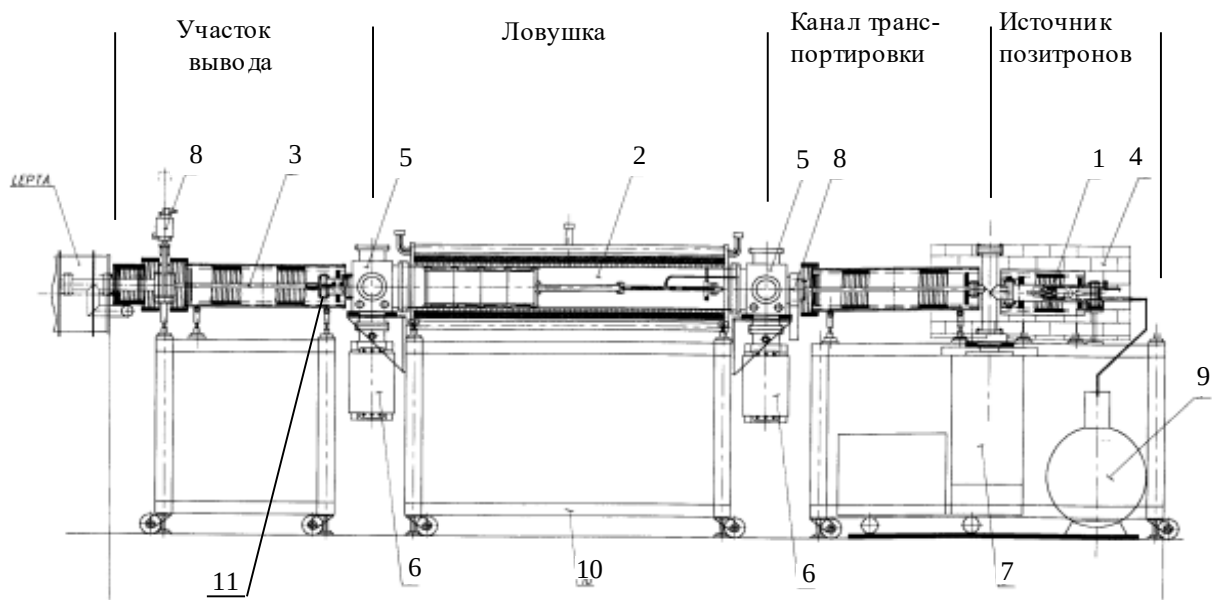


Рисунок 2.7 – Схема импульсного инжектора позитронов в систему накопления [163]: 1 – источник позитронов; 2 – накопительная ловушка; 3 – канал инжекции в накопитель; 4 – радиационная защита; 5 – вакуумный фланец; 6 – магнито-разрядный насос; 7 – турбомолекулярный насос; 8 – вакуумный шибер; 9 – криогенный сосуд Дьюара; 10 – опорная конструкция; 11 – высоковольтный проходной изолятор

Установка позитронной аннигиляционной спектроскопии использует общий с проектом ЛЕРТА транспортный канал, что позволяет обходиться без дополнительной позитронной ловушки (рисунок 2.4). Формирование пучка начинается с вывода термализованных позитронов, обладающих энергией порядка 50 эВ, в транспортный тракт. Энергетическая селекция осуществляется комбинацией продольного магнитного поля (соленоиды) и поперечных

корректирующих полей в сочетании с вертикальным смещением осей вакуумных камер. Такая схема обеспечивает эффективное выделение позитронов требуемой энергии и направленности.

Вакуумная система инжектора построена на базе безмасляных насосов, что обусловлено необходимостью исключения углеводородного загрязнения. Даже незначительная концентрация молекул углеводородов приводит к преждевременной аннигиляции позитронов, поэтому поддержание сверхвысокого вакуума является критически важным условием работы установки.

Для проведения экспериментальных измерений в настоящей работе использовалась стандартная схема доплеровского спектрометра (рисунок 2.8), установленного непосредственно на позитронном инжекторе. Система включает высоковольтный источник питания, полупроводниковый детектор на основе сверхчистого германия (HpGe, производства Baltic Scientific Instruments), предусилитель сигнала, многоканальный анализатор спектра и управляющий компьютер. Детектор характеризуется эффективностью регистрации порядка 30% для γ -квантов с энергией 1,33 МэВ (в соответствии со стандартом IEC 60973) и энергетическим разрешением менее 1,25 кэВ (FWHM при 511 кэВ). Рабочий диапазон детектора составляет 40 кэВ – 10 МэВ, питание осуществляется от источника стандарта NIM при напряжении 6 кВ.

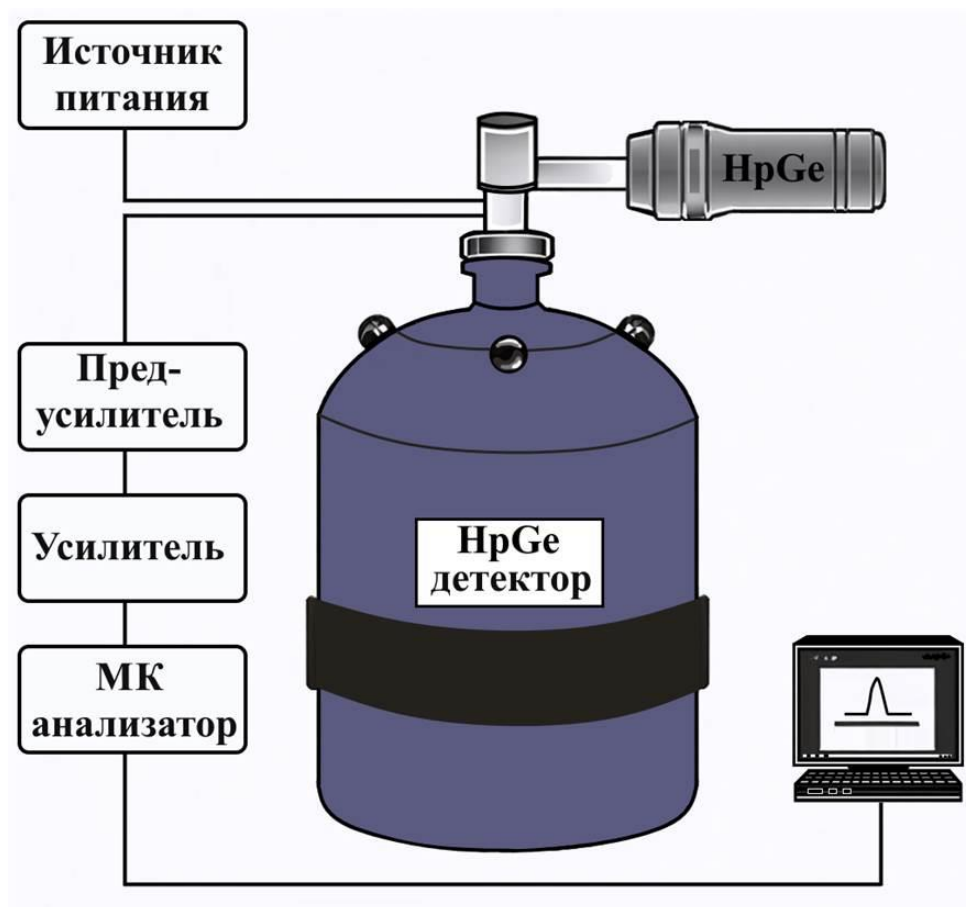


Рисунок 2.8 – Схематическое изображение спектрометра доплеровского уширения аннигиляционной линии

Исследуемые образцы размещались в вакуумной камере на траектории прямого пучка позитронов, формируемого КРИММП. При этом потенциалы электродов ловушки устанавливались на нулевой уровень, что обеспечивало минимальное влияние на траекторию частиц. Образцы фиксировались на подвижном изолированном вакуумном вводе, к которому прикладывалось регулируемое отрицательное напряжение величиной до 35 кВ. Такое решение позволяло управлять энергией имплантации позитронов и, соответственно, глубиной их проникновения в материал. Регистрация аннигиляционных γ -квантов осуществлялась высокоразрешающим полупроводниковым детектором. Для повышения эффективности регистрации детектор был установлен в углублении вакуумной камеры максимально близко к поверхности исследуемого образца. Сигнал с детектора проходил через встроенный предусилитель, далее усиливался с использованием усилителя ORTEC 572A и направлялся на многоканальный анализатор TUKAN 8K с разрешением 8192 канала, сопряжённый с управляющим компьютером.

В результате эксперимента формировались спектры аннигиляции с высокой статистической достоверностью. Их регистрация при типичном времени накопления порядка одного часа обеспечивала необходимое отношение сигнал/шум. Обработка данных проводилась с использованием программного пакета SP-11, реализующего методику выделения S- и W-параметров, характеризующих соответственно аннигиляцию с электронами валентной зоны и с электронами внутренних оболочек. Такой подход позволял оценивать концентрацию и характер дефектов открытого объёма, а также анализировать эволюцию их окружения в зависимости от условий воздействия.

2.3 Методика насыщения водородом из газовой фазы

Наводороживание исследуемых образцов осуществлялось по методу Сивертса с использованием автоматизированного газоаналитического комплекса Gas Reaction Automated Machine (GRAM). Данный комплекс, разработанный в лаборатории перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем Отделения экспериментальной физики Института ядерной физики и технологии Томского политехнического университета, представляет собой современный волюметрический аппарат, предназначенный для проведения исследований процессов сорбции и десорбции газов в твёрдых телах в широком диапазоне температур и давлений (рисунок 2.9).

Методика основана на классической схеме установки типа Сивертса, где измерение количества, поглощённого или выделенного газа, осуществляется за счёт регистрации изменения давления в замкнутом объёме при известных геометрических параметрах системы.

Автоматизация комплекса позволяет реализовать прецизионный контроль параметров эксперимента, включая:

- регулирование температуры в диапазоне от комнатной до высокотемпературной с использованием термостатируемых ячеек;
- поддержание заданного давления газа с высокой стабильностью;
- регистрацию давления с использованием датчиков высокой точности;
- программное управление последовательностью стадий наводороживания и десорбции.

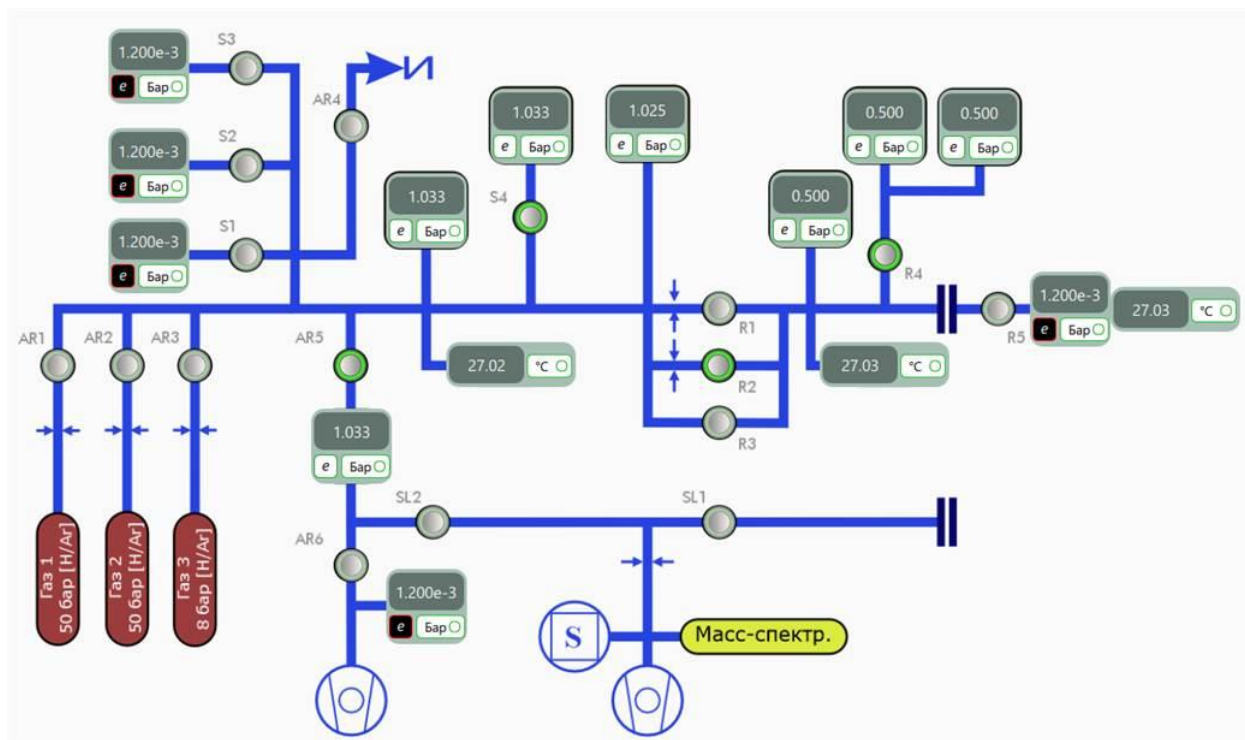


Рисунок 2.9 – Схема газового тракта установки Gas Reaction Automated Machine (GRAM)

Данная установка позволяет не только определять скорости взаимодействия водорода с материалом, но и фиксировать равновесные параметры системы, что особенно важно для анализа устойчивости многослойных структур Nb/Zr. В качестве рабочего газа использовался водород высокой чистоты (99,9995 %), производимый генератором Proton HyGen 200, что исключало влияние загрязняющих эффектов. Наводороживание осуществлялось в автоматическом режиме по заданному температурно-временному циклу: образцы нагревались до 400 °C со скоростью 6 °C/мин, после чего выдерживались при заданном давлении, а охлаждение проводилось в атмосфере водорода со скоростью 5 °C/мин. Такой режим обеспечивал равномерное насыщение материала и позволял минимизировать возможные термически индуцированные напряжения.

Параметры воздействия варьировались с целью получения различных распределений водорода в системе Nb/Zr. Давление изменялось в пределах 2–20 атм при фиксированном

времени выдержки 3 часа, что позволило исследовать влияние давления на степень насыщения и глубину внедрения водорода. Дополнительно варьировалось время экспозиции при максимальном давлении (20 атм.) в диапазоне 1–7 ч, что давало возможность контролировать концентрацию и оценивать особенности кинетики их накопления. Все параметры процесса (температура, давление, количество поглощённого водорода) регистрировались в автоматическом режиме с последующей записью в электронный журнал, что обеспечивало воспроизводимость и корректность обработки экспериментальных данных. Характеристики условий наводороживания для НЛС Nb/Zr50/Si представлены в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Параметры процесса наводороживания наноламинированной системы Nb/Zr50/Si, проведенного на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller

Название образцов	t, ч	p, атм.	T, °C
ZrNb50_исходный	-	-	-
ZrNb50_H_1	7	20	400
ZrNb50_H_2	5	20	400
ZrNb50_H_3	3	20	400
ZrNb50_H_4	1	20	400
ZrNb50_H_5	3	5	400
ZrNb50_H_6	3	10	400
ZrNb50_H_7	3	2	400

Анализ сорбционно-десорбционных характеристик наноламинированных систем Nb/Zr проводился в условиях, обеспечивающих сопоставимость данных для образцов с различной толщиной индивидуальных слоёв, а также для монослойных покрытий Nb и Zr. Температурно-временной режим наводороживания был выбран таким образом, чтобы гарантировать достижение стационарного распределения водорода в материале и возможность сопоставительного анализа кинетики процессов. В частности, наводороживание осуществлялось при температуре 400 °C, давлении 10 атм и времени выдержки 150 мин. Использование идентичных параметров для всех исследуемых архитектур обеспечивало корректность сравнения экспериментальных результатов и позволяло выявлять влияние структурных факторов (толщина слоёв, количество интерфейсов) на процессы поглощения и выделения водорода.

2.4 Облучение заряженными частицами и ионами

Облучение наноламинированных систем Nb/Zr проводилось протонными пучками на двух электростатических ускорителях: ЭСГ-2.5, расположенном в Отделении экспериментальной физики Томского политехнического университета (Россия), и ускорителе ЭГ-5 Лаборатории ядерных проблем Объединённого института ядерных исследований (г. Дубна, Россия). Использование двух установок позволило реализовать широкий диапазон энергий пучка и, соответственно, варьировать пространственное распределение радиационных повреждений в покрытиях.

Выбор режимов облучения основывался на результатах моделирования с использованием пакета SRIM, позволившего рассчитать профили распределения энергии и каскадов смещений в многослойных структурах Nb/Zr. Варьирование энергии протонов в сочетании с применением алюминиевых замедлителей различной толщины обеспечивало смещение брэгговского пика либо в приповерхностную область покрытия, либо в область, расположенную ближе к границе «плёнка-подложка».

Во всех режимах диаметр пучка составлял 5 мм, стабильность ускоряющего напряжения поддерживалась на уровне не хуже 0,02 %. Продолжительность облучения изменялась от 30 до 120 мин, что позволило реализовать требуемые дозовые нагрузки. В результате была охвачена область радиационных повреждений от 0,001 до 1 сна, что обеспечило возможность проследить эволюцию дефектной структуры от начальных стадий формирования до режимов, соответствующих существенной радиационной деградации материала.

Ключевые экспериментальные режимы включали:

- энергия 1220 кэВ с алюминиевым замедлителем толщиной 20 мкм, обеспечивавшие максимум радиационных повреждений в приповерхностной области НЛС, при этом степень повреждения достигала порядка 0,001 сна;
- энергия 1720 кэВ с замедлителем 33 мкм, при которой область максимальных повреждений локализовалась в центральной части наноламинированной структуры, а степень радиационного повреждения составляла $3,6 \cdot 10^{-3}$ – $3,5 \cdot 10^{-2}$ сна;
- энергия 900 кэВ с замедлителем 11 мкм, когда область максимальных повреждений приходилась на зону близости границы «плёнка-подложка», при этом степень радиационного повреждения достигала 0,5–1 сна.

Таким образом, комбинация различных энергий и условий облучения, реализованных на ускорителях ЭСГ-2.5 и ЭГ-5, обеспечила формирование репрезентативного набора экспериментальных данных для анализа влияния как дозы, так и локализации радиационного

воздействия на структурную стабильность и дефектную эволюцию наноламинированных систем Nb/Zr.

2.5 Методы анализа структурно-фазового состояния и микроструктуры

Исследование фазового состава и структурных характеристик наноламинированных систем Nb/Zr выполнялось с использованием специализированного дифракционного комплекса, созданного в Отделении экспериментальной физики ИЯТШ ТПУ для решения задач структурно-фазового анализа материалов в условиях высоких температур и газовой атмосферы [164]. Базой комплекса служит лабораторный рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 7000S, оснащённый матричным высокоскоростным детектором и вакуумной высокотемпературной камерой с системой подготовки, подачи и откачки газов. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная трубка ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Первичная обработка и идентификация фаз осуществлялись с применением программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5 и базы данных PCPDFWIN. Для расчёта межплоскостного расстояния использовано уравнение Брэгга:

$$d = \frac{\lambda}{\sin \theta}. \quad (2.4)$$

Для анализа поведения материалов при термических воздействиях было проведено *in situ* дифракционное исследование в высокотемпературной камере НТК 2000N (Anton Paar, Австрия). Нагрев осуществлялся резистивным методом с использованием платиновой нагревательной пластины при давлении в рабочем объёме порядка 10^{-3} Па. Температурный режим задавался линейным подъёмом до $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Регистрация дифракционных картин производилась в диапазоне углов $30,4\text{--}47,5^{\circ}$ при помощи 1280-канального детектора OneSight, что обеспечивало высокое пространственное и временное разрешение; время экспозиции составляло 1 минуту.

Дополнительные сведения о микроструктуре были получены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе высокого разрешения, включая ЭДС-картирование для элементного анализа распределения компонентов. Для этих целей использовался электронный микроскоп JEM-2100F (JEOL, Akishima, Япония). Подготовка образцов к исследованию выполнялась методом ионного утонения на установке Ion Slicer EM-09100IS (JEOL, Akishima, Япония). В качестве рабочего газа применялся аргон, ускоряющее напряжение составляло 8 кВ , угол травления находился в диапазоне $1,5\text{--}4^{\circ}$.

2.6 Методика послойного анализа наноламинированных систем методом высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда

Для исследования химического состава наноламинированных систем Nb/Zr до и после радиационных и водородных воздействий применялась высокочастотная оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда (ОЭСТР). Измерения выполнялись на спектрометре GD-Profilер 2 (Horiba, Япония), который обеспечивает регистрацию глубинных профилей распределения элементов с нанометровым разрешением. В качестве рабочего газа использовался аргон особой чистоты, диаметр анода составлял 2 мм.

Принцип метода основан на генерации тлеющего разряда в атмосфере аргона: ионы Ar^+ бомбардируют поверхность образца, вызывая последовательное распыление слоёв материала. Атомы, вырывающиеся с поверхности, возбуждаются в плазме разряда и излучают характерные спектральные линии, которые регистрируются детектором. Интенсивность этих линий коррелирует с концентрацией элементов в различных слоях, что позволяет строить глубинные профили состава с нанометровым разрешением.

Для обеспечения высокой точности анализа использовалась специально разработанная методика, включавшая оптимизацию давления в камере, мощности высокочастотного разряда, коэффициента заполнения и частоты импульсов. Ключевым показателем корректности выбранных режимов являлась форма образующегося кратера: плоское дно и строго вертикальные стенки гарантируют равномерность распыления. Введён критерий однородности – не менее 75 % площади дна должно характеризоваться постоянной скоростью травления.

Одним из ограничений метода является так называемый «эффект кратера», возникающий из-за отклонения траекторий ионов Ar^+ на $1-2^\circ$ вблизи краёв анода. Это приводит к увеличению скорости распыления на периферии (до 30–35 % относительно центра), искажению геометрии кратера и, как следствие, снижению точности глубинного анализа. Для минимизации этого эффекта использовался комплекс мер: подбор оптимальных параметров разряда, контроль геометрии кратера в процессе измерений и калибровка результатов по референсным образцам.

Таким образом, метод ОЭСТР обеспечивает получение достоверных данных о распределении элементов в многослойных системах Nb/Zr, включая зоны межфазных границ. Его применение критически важно для интерпретации процессов, происходящих в наноламинированных покрытиях под действием протонного облучения и наводороживания, и позволяет напрямую сопоставлять элементные профили с результатами дефектной диагностики, полученными методами позитронной спектроскопии. Подробное описание методики и критериев оптимизации приведено в работах [165–169].



Рисунок 2.10 – Схематическое представление кратерного рельефа с обозначением глубины (d) как перепада высот между бровкой и центром впадины

На первом этапе работы был проведён подбор оптимальных условий распыления, обеспечивающих получение кратеров с максимально вертикальными стенками и равномерно плоским дном. Такой подход является ключевым условием корректного построения глубинных профилей методом ОЭСТР, поскольку геометрические искажения кратера напрямую влияют на точность распределения элементов по толщине образца.

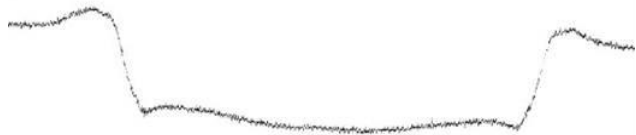
Для наноламинированных систем Nb/Zr были сформулированы специфические требования: подбор режимов распыления выполнялся индивидуально для каждой конфигурации в зависимости от толщины отдельных слоёв и особенностей многослойной архитектуры. В результате удалось определить оптимальные комбинации параметров давления, мощности высокочастотного разряда и частоты импульсов, обеспечивающие стабильное травление и высокое качество аналитического сигнала.

Систематизация данных показала, что режимы распыления демонстрируют выраженную зависимость от толщины индивидуальных слоёв, что необходимо учитывать при сопоставлении результатов различных серий экспериментов. Обобщённые результаты подбора представлены в таблице 2.2, где приведены параметры распыления для наноламинированных систем Nb/Zr с различной толщиной слоёв, а также характеристики качества формируемых кратеров. В процессе оптимизации методики ОЭСТР особое внимание уделялось анализу параметров распыления, так как именно геометрические характеристики формируемого кратера во многом определяют достоверность последующего глубинного профилирования. Были проведены детальные исследования морфологии кратеров, включающие определение их формы, профиля и характера распределения элементов в зоне распыления. Для количественного описания качества поверхности использовался параметр d , отражающий отклонение плоскости дна кратера от исходного уровня. Эта величина служит информативным индикатором неоднородности процесса и позволяет объективно оценить степень деградации поверхности [165].

Таблица 2.2 – Подбор режимов распыления для НЛС Nb/Zr с различной толщиной индивидуальных слоёв

№	НЛС Nb/Zr	Режим распыления	Форма кратера
3	Nb/Zr10 0/Si	650 Па, 20 Вт, 4 кГц, 25 %	
5	Nb/Zr10 0/Si	630 Па, 40 Вт, 2 кГц, 12,5 %	
7	Nb/Zr10 0/Si	700 Па, 40 Вт, 2 кГц, 12,5%	
10	Nb/Zr50/ Si	700 Па, 40 Вт, 2 кГц, 12,5%	
12	Nb/Zr50 /Si	650 Па, 20 Вт, 4 кГц, 25 %	
13	Nb/Zr50 /Si	650 Па, 40 Вт, 1 кГц, 12,5 %	
16	Nb/Zr25/ Si	650 Па, 40 Вт, 0,5 кГц, 12,5 %	
18	Nb/Zr25 /Si	650 Па, 20 Вт, 5 кГц, 25 %	
19	Nb/Zr25/S i	650 Па, 40 Вт, 1 кГц, 12,5 %	

Продолжение таблицы 2.2

21	Nb/Zr10/ Si	650 Па, 40 Вт, 1,5 кГц, 12,5 %	
24	Nb/Zr10/ Si	650 Па, 20 Вт, 0,4 кГц, 12,5 %	
23	Nb/Zr10/S i	650 Па, 40 Вт, 1 кГц, 12,5 %	

Сопоставление данных о геометрии кратеров с распределением элементов и корреляционными картами «давление-мощность» (таблица 2.3) позволило выделить устойчивые режимы работы разряда, минимизирующие искажения профилей. Такой подход обеспечивает возможность систематической калибровки методики для различных конфигураций Nb/Zr и формирование объективных критериев качества анализа (процент площади дна с постоянной скоростью распыления, градиент скорости травления и др.), что согласуется с результатами более ранних исследований в данной области [165–169].

Таблица 2.3 – Результаты ОЭСТР-анализа системы Nb/Zr/Si: карта зависимости «давление-мощность» с нанесенными значениями глубины кратеров (d , нм)

Название образца	Мощность, Вт	Давление, Па	d , нм
Nb/Zr100/Si	40	630	250
Nb/Zr100/Si	40	650	300
Nb/Zr100/Si	40	700	150
Nb/Zr100/Si	20	650	600
Nb/Zr100/Si	40	750	300
Nb/Zr100/Si	40	680	300
Nb/Zr50/Si	40	700	280
Nb/Zr50/Si	40	650	200
Nb/Zr50/Si	40	600	300
Nb/Zr50/Si	20	650	375
Nb/Zr25/Si	20	650	600
Nb/Zr25/Si	40	650	180

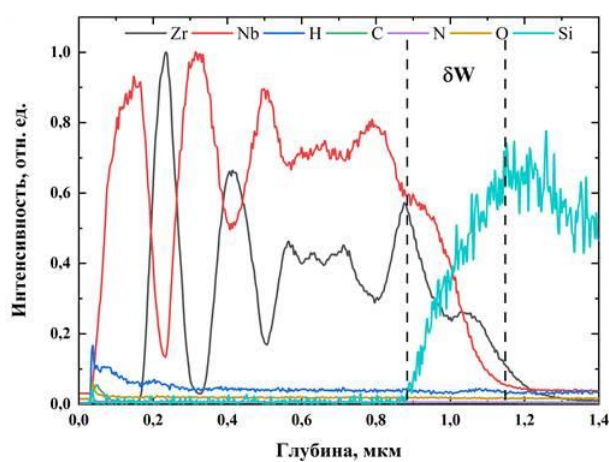
Продолжение таблицы 2.3

Nb/Zr10/Si	40	650	250
Nb/Zr10/Si	20	650	400

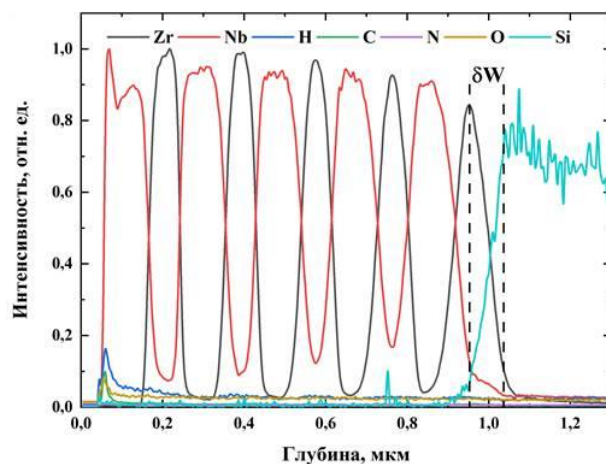
На основании анализа корреляционных карт «давление-мощность» были выделены оптимальные режимы распыления, обеспечивающие минимальные искажения профиля и наиболее корректное воспроизведение слоистой архитектуры исследуемых наноламинированных систем Nb/Zr. Для многослойных структур с толщиной отдельных слоёв 100 нм наилучшие результаты продемонстрировал режим распыления при давлении 700 Па, мощности 40 Вт, частоте 2 кГц и рабочем цикле 12,5 % (режим №7), при котором величина параметра d , характеризующего отклонение дна кратера от исходного уровня, составила 150 нм. Для систем с толщиной слоёв 50, 25 и 10 нм оптимальным оказался режим с давлением 650 Па, мощностью 40 Вт, частотой 1 кГц и рабочим циклом 12,5 % (режим №13), где значения параметра d составили 200, 180 и 250 нм соответственно.

Для более полного описания качества глубинного профилирования был введён дополнительный параметр δW , отражающий ширину переходной области на границе «плёнка-подложка» и, соответственно, определяющий глубинное разрешение методики в зоне межфазных разделов [166]. Определение δW для всех исследуемых конфигураций Nb/Zr позволило количественно оценить влияние толщины слоёв на воспроизводимость профиля и обеспечить сопоставимость данных между различными вариантами многослойных систем. Визуализация результатов представлена на рисунках 2.11–2.14, где наглядно показано соответствие выбранных режимов распыления требованиям к точности и воспроизводимости глубинного анализа.

Анализ параметра δW , характеризующего ширину переходной области на границе «плёнка-подложка», позволил выявить закономерности формирования наноламинированных систем Nb/Zr. Установлено, что оптимизация режимов распыления обеспечивает более резкий профиль на границе раздела и тем самым подтверждает сохранение высокого глубинного разрешения методики. Подобный результат достигается только при строго определённом сочетании технологических параметров, что указывает на высокую чувствительность метода ОЭСТР к условиям проведения анализа.

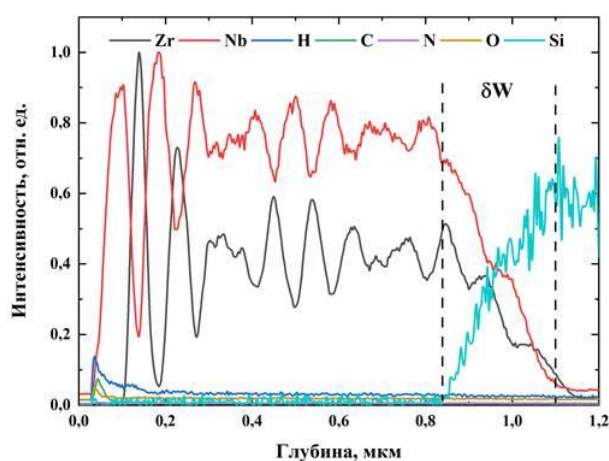


(a)

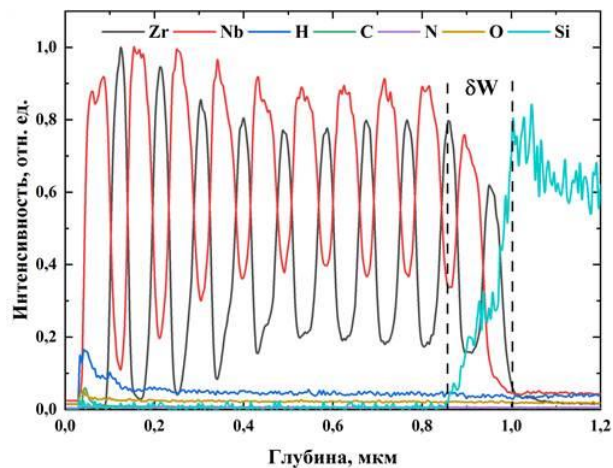


(б)

Рисунок 2.11 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для НЛС Nb/Zr100/Si: (а) образец № 3 с шириной переходной зоны пленка/подложка $\delta W = 270$ нм, (б) образец № 7 с шириной переходной зоны $\delta W = 90$ нм



(a)



(б)

Рисунок 2.12 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для НЛС Nb/Zr50/Si: (а) образец № 12 с шириной переходной зоны пленка/подложка $\delta W = 270$ нм, (б) образец № 13 с шириной переходной зоны $\delta W = 140$ нм

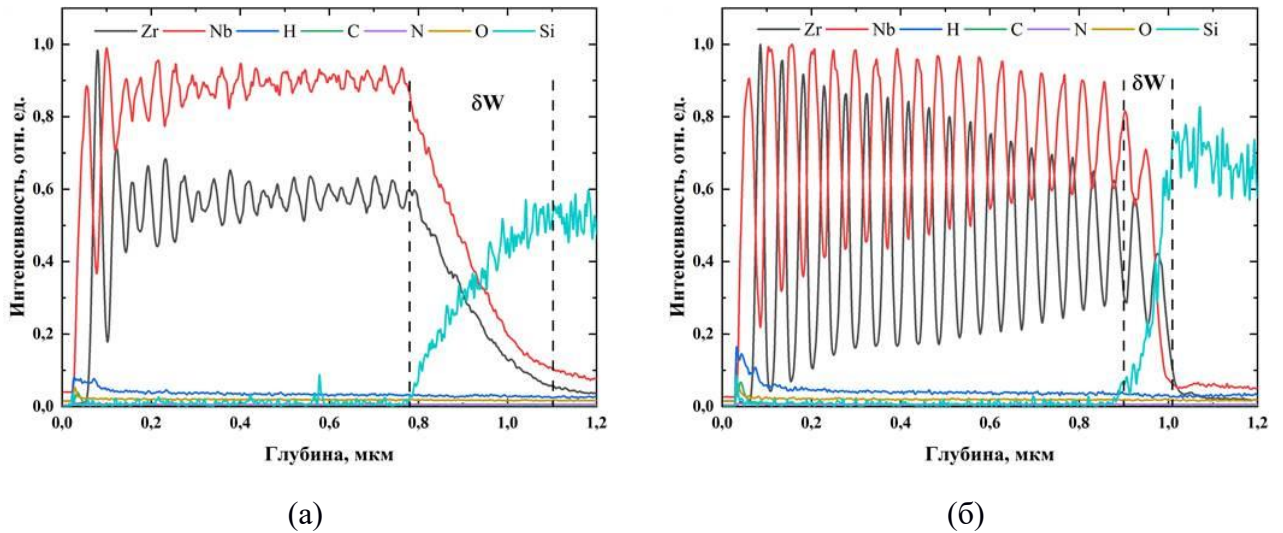


Рисунок 2.13 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для Nb/Zr25/Si: (а) образец № 18 с шириной переходной зоны пленка/подложка $\delta W = 320$ нм, (б) образец № 19 с шириной переходной зоны $\delta W = 120$ нм

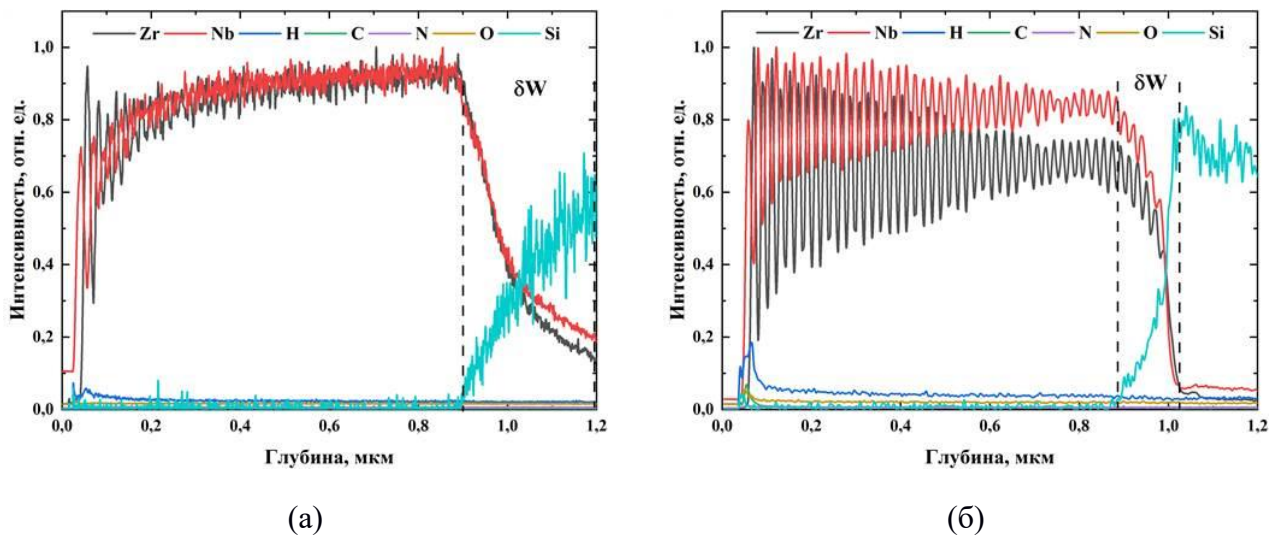


Рисунок 2.14 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для НЛС Nb/Zr10/Si: (а) образец № 24 с шириной переходной зоны пленка/подложка $\delta W = 300$ нм, (б) образец № 23 с шириной переходной зоны $\delta W = 150$ нм

Важным фактором, определяющим величину δW , оказалась толщина чередующихся слоёв. При уменьшении их размеров наблюдается систематический рост значения δW , что сопровождается снижением глубинного разрешения. Этот эффект связан с периодическими вариациями скорости распыления ниобия и циркония и отражает усложнение профилирования по мере уменьшения периода многослойной структуры. Дополнительно была исследована зависимость параметра δW от рабочего давления P в камере разряда [167]. Для систем Nb/Zr100/Si

и Nb/Zr50/Si получены характерные кривые (рисунок 2.15), демонстрирующие различную чувствительность переходной области к изменению давления, что указывает на необходимость индивидуального подбора режимов анализа для структур с разной архитектурой.

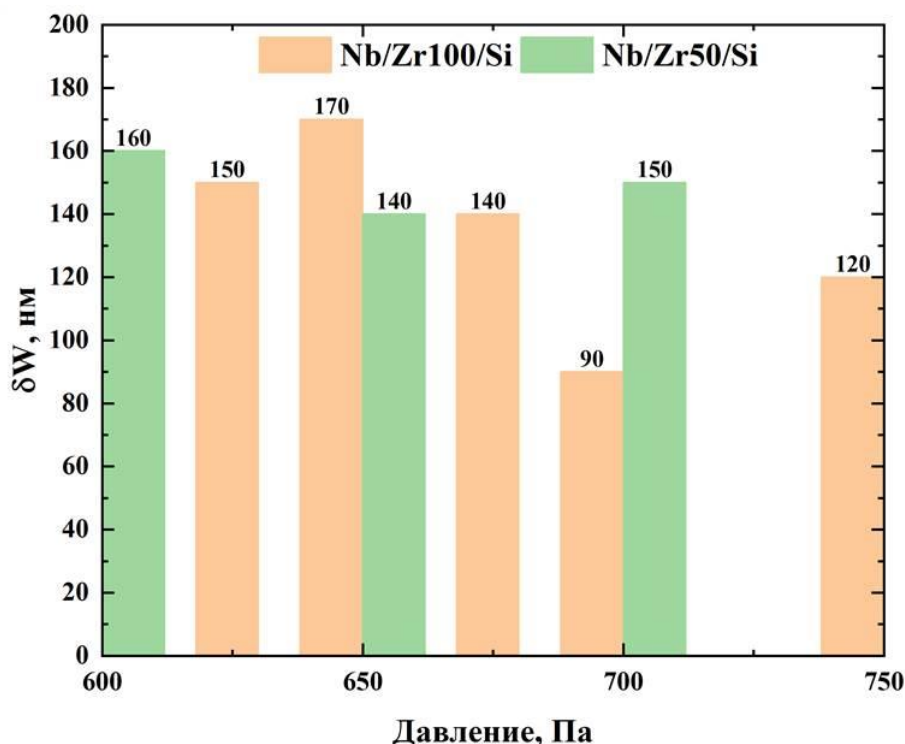


Рисунок 2.15 – Влияние давления распыления на ширину переходной области δW на границе раздела «плёнка-подложка» для НЛС Nb/Zr100/Si и Nb/Zr50/Si

В исследованных наноламинированных системах Nb/Zr установлена обратная зависимость между толщиной индивидуальных слоёв и величиной параметра δW . При уменьшении толщины чередующихся слоёв влияние внешних условий, в частности рабочего давления в разряде, на величину δW заметно ослабляется. Это свидетельствует о том, что для ультратонких архитектурных конфигураций формирование переходной области в большей степени определяется внутренними особенностями многослойной структуры, чем вариациями технологических параметров анализа.

Для подтверждения данного вывода была проведена серия экспериментов по изучению зависимости параметра δW от давления P [166]. Полученные результаты представлены на рисунке 2.16 для наноламинированных систем Nb/Zr25/Si и Nb/Zr10/Si. Видно, что уменьшение толщины отдельных слоёв приводит к снижению чувствительности δW к изменению давления, что согласуется с предположением о доминирующем влиянии морфологии на характер переходной области.

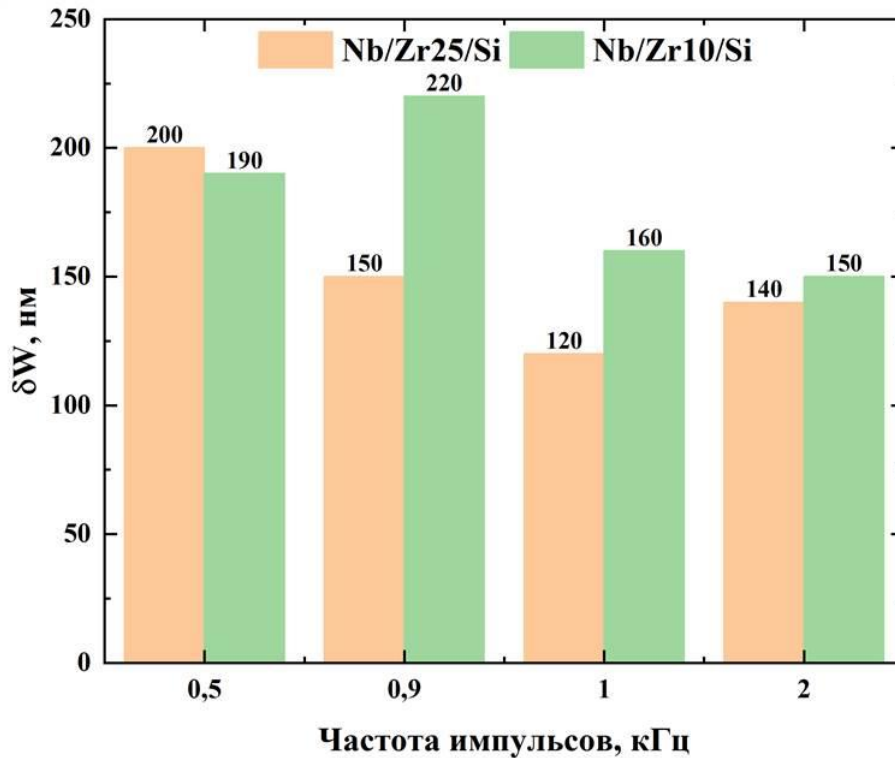


Рисунок 2.16 – Зависимость ширины переходной зоны δW от давления распыления на границе раздела «плёнка-подложка» для наноламинированных структур Nb/Zr25/Si и Nb/Zr10/Si

Для наноламинированных систем Nb/Zr25/Si и Nb/Zr10/Si установлено, что наилучшее глубинное разрешение на границе «плёнка-подложка» достигается при частоте радиочастотных импульсов 1 кГц. Параметр δW , характеризующий ширину переходной области, позволяет оценить качество профилирования исключительно вблизи границы раздела. При этом высокие значения δW указывают на ограниченность применения данного критерия для систем с периодичностью слоёв менее 100 нм. В этих случаях для описания глубинного разрешения отдельных слоёв используется дополнительный параметр δz [167]. Формальное определение δz базируется на выражении [168]:

$$\frac{I_s}{I_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{d}{\sqrt{2}\delta z}\right), \quad (2.5)$$

где d – толщина слоя НЛС Nb/Zr, I_0 – исходная интенсивность свечения выбранного элемента, I_s – интенсивность, полученная в ходе анализа, δz – глубинное разрешение для конкретного слоя. В качестве базового элемента для расчётов использовался цирконий, так как его линии оптической эмиссии обладают более высокой интенсивностью по сравнению с линиями ниобия. Это обеспечивало повышенную точность определения параметров. Процедура оптимизации включала два этапа. На первом этапе определялись исходные параметры: интенсивность свечения (I_0) принималась равной величине для первого слоя Zr, что использовалось в качестве эталонного значения при калибровке режимов распыления. На втором этапе проводился расчёт

глубинного разрешения δz , исследовалась его зависимость от глубины распыления и анализировались НЛС Nb/Zr с различной толщиной слоёв. Результаты расчётов показали выраженную зависимость параметра δz от архитектуры многослойной системы. В частности, уменьшение толщины индивидуальных слоёв сопровождалось увеличением ширины переходной области и, как следствие, снижением глубинного разрешения. Итоговые данные представлены на рисунке 2.17, где показана динамика изменения δz в зависимости от глубины распыления для НЛС Nb/Zr различной периодичности.

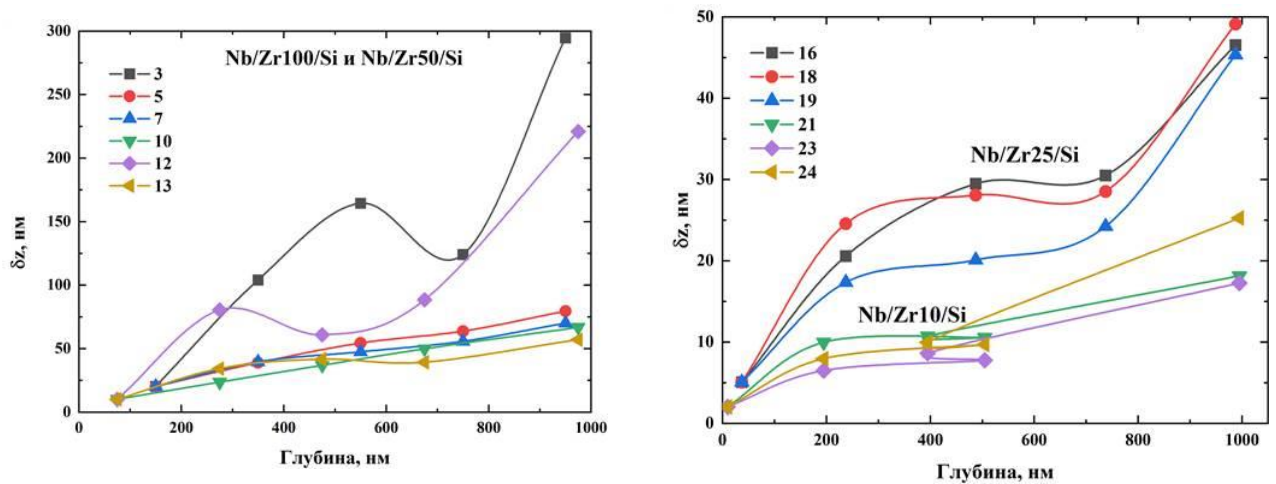


Рисунок 2.17 – Зависимость глубинного разрешения δz от толщины индивидуальных слоёв в наноламинированной структуре Nb/Zr

В результате проведённого анализа влияния параметров распыления на характеристики оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСР) для наноламинированных систем Nb/Zr с различной толщиной индивидуальных слоёв были определены оптимальные режимы работы установки. Для структур типа Nb/Zr100/Si оптимальные параметры составили: давление ~ 700 Па, мощность 40 Вт, частота 2 кГц, коэффициент заполнения плазмы 12,5%. Для систем с меньшей толщиной слоёв (Nb/Zr10/Si – Nb/Zr50/Si) оптимальными оказались условия: давление ~ 650 Па, мощность 40 Вт, частота 1 кГц и коэффициент заполнения плазмы 12,5%. Таким образом, для каждого типа наноламинированных покрытий удалось подобрать режимы, обеспечивающие наилучшее качество анализа.

Однако даже при использовании оптимальных параметров полностью исключить влияние «эффекта кратера» и вариаций скорости распыления не представляется возможным. Эти факторы приводят к искажению профилей распределения интенсивностей свечения элементов, особенно в области межфазных границ. Поэтому следующим шагом методической оптимизации становится корректировка полученных распределений с использованием математических аппроксимаций, позволяющих компенсировать остаточные систематические искажения и тем

самым повысить достоверность глубинного анализа. В частности, в данной работе применялась экспоненциальная аппроксимация вида [170]:

$$y = (y_0 + Ae^{R_0x}), \quad (2.6)$$

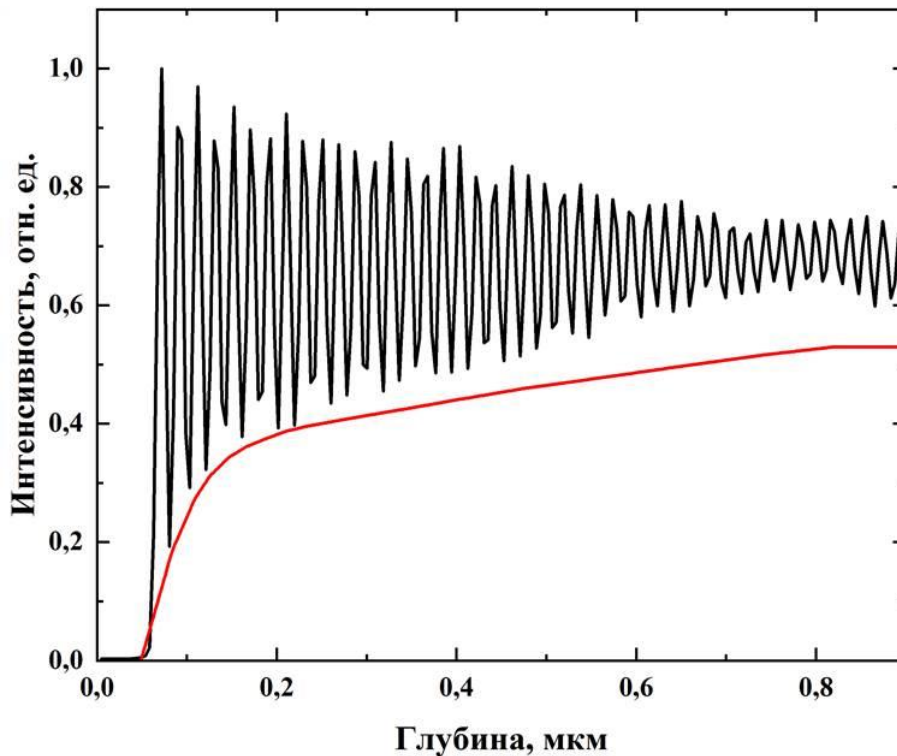


Рисунок 2.18 – Пример математической корректировки ОЭСТР-профилей

которая применялась для описания огибающей экспериментальной зависимости интенсивности. Пример соответствующей аппроксимирующей кривой представлен на рисунке 2.18. После подбора параметров y_0 , A и R_0 формировалась аппроксимация (кривая 2), наиболее точно соответствующая экспериментальным данным (кривая 1). Далее исходный профиль нормировался путём деления на полученную зависимость и умножения на корректирующий коэффициент K , подбираемый так, чтобы восстановленная интенсивность соответствовала первому распыленному слою. Эта процедура применялась ко всем исследованным элементам и обеспечивала повышение точности оценки глубинных распределений.

Таким образом, в данной работе использованы два последовательных подхода к оптимизации ОЭСТР-анализа: подбор оптимальных режимов распыления и математическая корректировка полученных спектров. Совместное использование этих методик позволило существенно повысить качество глубинного профилирования наноламинированных систем Nb/Zr.

2.7 Расчеты из первых принципов

Для теоретического анализа структурных и энергетических характеристик наноламинированных систем Nb/Zr, а также их взаимодействия с водородом, были выполнены расчёты в рамках теории функционала плотности. Взаимодействие валентных электронов с ионными ядрами описывалось с использованием нормосохраняющих псевдопотенциалов Вандербильта, а обменные и корреляционные эффекты учитывались в приближении обобщённого градиента в параметризации Пердью-Бурке-Эрнцерхофа. Такой подход обеспечивает корректное описание переходных металлов с локализованными d-электронами и широко применяется для исследования подобных систем. Для наглядности на рисунке 2.19 представлены расчётные суперячейки ГПУ-решётки циркония и ОЦК-решётки ниобия.

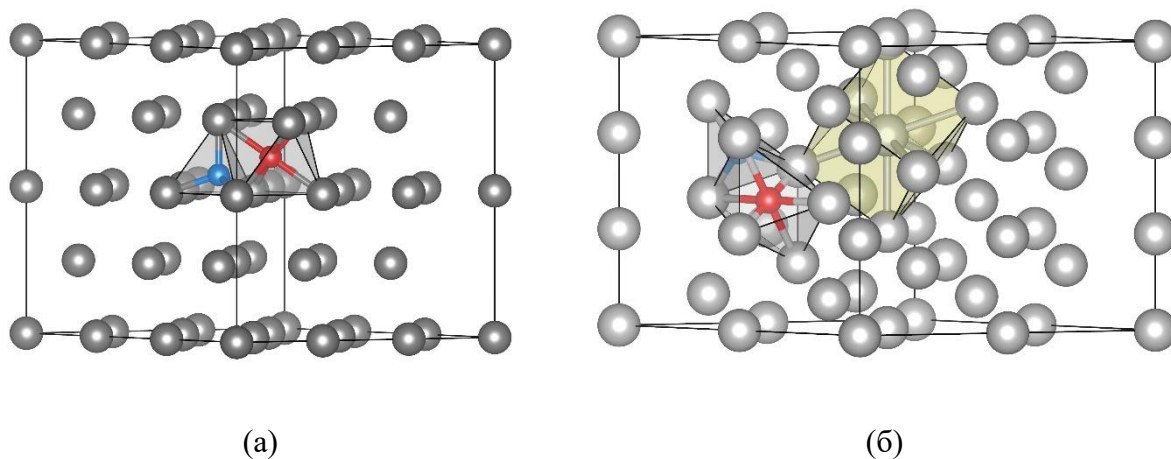


Рисунок 2.19 – Модели кристаллических решёток с выделенными позициями внедрения: (а) гексагональная плотноупакованная структура циркония, (б) объёмно-центрированная кубическая структура ниобия

Расчеты выполнялись в плосковолновом базисе с использованием программного пакета ABINIT при периодических граничных условиях. Энергия отсечки плоских волн была выбрана равной 820 эВ, что обеспечивало устойчивую сходимость полной энергии и сил. Для интегрирования по зоне Бриллюэна применялись сетки Монкхорста-Пака: $3 \times 3 \times 1$ для гексагональной плотноупакованной решетки циркония и $3 \times 3 \times 3$ для объёмно-центрированной кубической решетки ниобия. Сходимость достигалась при условии, что величина сил, действующих на атомы, не превышала 50 мэВ/Å. Были оптимизированы параметры кристаллических решеток чистых металлов. Полученные значения для циркония ($a = 3,228 \text{ Å}$, $c = 5,195 \text{ Å}$) и для ниобия ($a = 3,292 \text{ Å}$) хорошо согласуются с литературными данными, как теоретическими, так и экспериментальными [171–174].

Далее моделировалась граница раздела между слоями Nb и Zr. Для этого была построена суперячейка, включающая 40 атомов Nb (10 атомных слоев) и 63 атома Zr (7 атомных слоев), ориентированных соответственно по плоскостям (111)Nb и (002)Zr. Структура построенной суперячейки показана на рисунке 2.20.

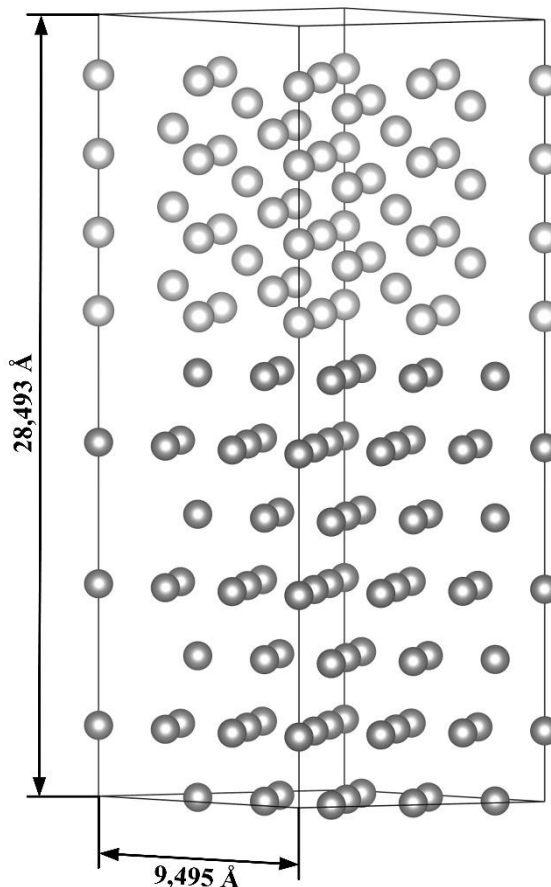


Рисунок 2.20 – Модель расчётной суперячейки плёнки $\text{Nb}_{40}\text{Zr}_{63}$, отображающая расположение атомов металлов в узлах их идеальных кристаллических решёток. Атомы циркония показаны зелёным цветом, атомы ниобия – розовым

Оптимизация атомных координат проводилась вблизи интерфейса: для трех ближайших слоев циркония и пяти слоев ниобия, что позволяло учесть релаксацию и возникающие локальные напряжения на границе. Дополнительно рассматривались системы с внедренными атомами водорода, как в объеме слоев Nb и Zr, так и в окрестности интерфейсов. Концентрация водорода принималась порядка 3 ат. %, что соответствовало условиям разреженного предела. Для оценки устойчивости различных конфигураций вычислялись энергии растворения и связывания водорода с дефектами. Полученные данные позволили определить, насколько выгодно термодинамически внедрение водорода в объем решетки и в области межфазных границ. Применение данного подхода позволило получить количественные характеристики устойчивости различных дефектных конфигураций, локализации атомов водорода в объеме

слоев и на межфазных границах. Совмещение этих данных с результатами экспериментальных исследований (позитронная аннигиляционная спектроскопия, ОЭСТР) обеспечивает возможность комплексного анализа механизмов радиационно-индуцированной и водородной деградации многослойных систем Nb/Zr.

Глава 3. Анализ микроструктуры и термической стабильности наноламинированных систем Nb/Zr

Наноламинированные системы Nb/Zr представляют собой многослойные структуры с толщиной отдельных слоёв в нанометровом диапазоне, свойства которых определяются не только природой компонентов, но и архитектурой интерфейсов. Межслойные границы выступают зонами с модифицированными термодинамическими и кинетическими характеристиками, что существенно влияет на процессы дефектообразования, атомной диффузии и стабильность многослойной архитектуры при внешних воздействиях. Именно поэтому исследование исходного структурно-фазового состояния и термостабильности Nb/Zr-наноламинатов является необходимой предпосылкой для понимания их радиационного и водородного поведения.

Для характеристики таких структур применяется комплекс методов, обеспечивающих разный уровень пространственного и физического разрешения. Рентгеновская дифракция позволяет определить фазовый состав, параметры кристаллической решётки и оценить текстурные особенности. Просвечивающая электронная микроскопия даёт возможность напрямую наблюдать многослойную архитектуру, морфологию границ и локальные дефекты. Энергодисперсионный анализ уточняет распределение элементов в отдельных слоях и на интерфейсах, а оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда обеспечивает глубинное профилирование химического состава. Дополняющим инструментом выступает позитронная аннигиляционная спектроскопия с использованием пучков переменной энергии, позволяющая выявлять дефекты открытого объёма и анализировать распределение вакансий и их комплексов по глубине, включая области межслойных границ.

Совокупное использование этих методов даёт целостное представление о многослойной системе: от фазового состава и кристаллографических параметров до морфологии интерфейсов и дефектной структуры. Это позволяет установить взаимосвязь между архитектурными параметрами Nb/Zr и их стабильностью при нагреве, облучении или наводороживании. В данной главе рассматриваются результаты анализа исходного структурно-фазового состояния и термостабильности Nb/Zr-наноламинатов.

3.1 Микроструктура наноламинированных систем Nb/Zr и их термическая стабильность

Микроструктура наноламинированных покрытий Nb/Zr формировалась при оптимальных режимах магнетронного распыления, подробно рассмотренных в разделе 2.1. Для ниобиевой мишени удельная мощность составляла около 264 кВт/м², для циркониевой – порядка 379 кВт/м².

При рабочем давлении аргона 0,5 Па и расстоянии «мишень-подложка» 100 мм данные параметры обеспечивали устойчивый процесс осаждения с контролируемой скоростью около 1 нм/с и однородностью по площади подложки. Анализ образцов Nb/Zr с периодичностью слоёв порядка 100 нм (Nb/Zr100/Si), выполненный методами просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного картирования, показал, что полученные покрытия обладают регулярной многослойной архитектурой. На микрофотографиях фиксируется чёткое чередование слоёв циркония и ниобия с резкими межфазными границами, сохраняющими линейность по всей толщине покрытия. Энергодисперсионный анализ подтверждает, что зоны контакта не содержат значимого взаимного проникновения элементов, что указывает на высокую чистоту процесса осаждения. Характерной особенностью полученной структуры является отсутствие крупных дефектов в области интерфейсов, что свидетельствует о правильном выборе параметров распыления и их способности воспроизводить многослойные покрытия с высокой степенью упорядоченности (рисунок 3.1).

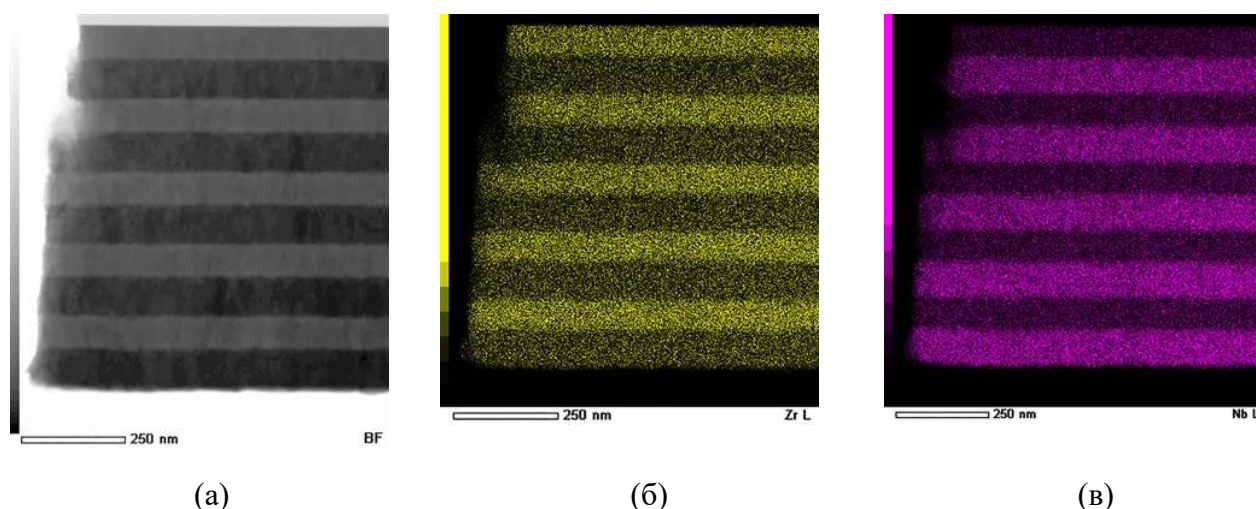


Рисунок 3.1 – Результаты микроструктурного исследования наноламинированной системы Nb/Zr100/Si, синтезированного методом магнетронного распыления: (а) – СПЭМ-микрофотография поперечного сечения; (б) – распределение циркония (жёлтый цвет) по данным энергодисперсионной спектроскопии; (в) – распределение ниобия (розовый цвет) по данным ЭДС

Результаты локальной электронной микродифракции свидетельствуют о том, что в многослойных покрытиях Nb/Zr фиксируются дифракционные максимумы, принадлежащие к различным кристаллографическим плоскостям гексагональной α -фазы циркония, а также рефлексы от плоскости (211), характерной для кубической β -фазы ниобия (рисунок 3.2). Это подтверждает сохранение исходной кристаллографической природы компонентов после осаждения. Анализ микроструктуры выявил, что каждый из слоёв формируется в виде нанокристаллических зерен столбчатого типа, ориентированных преимущественно

перпендикулярно поверхности подложки. Средний размер кристаллитов варьируется в пределах 35 ± 15 нм, что указывает на ультрамелкозернистую структуру, типичную для покрытий, полученных методом магнетронного распыления в наноламинированной архитектуре. Оптимальное сочетание параметров магнетронного распыления (давление, мощность) обеспечивало достаточно высокую энергию адсорбированных атомов для реализации направленного роста зёрен, но при этом ограничивало поверхностную диффузию, что и привело к образованию характерной столбчатой нанокристаллической структуры с чёткой слоистой архитектурой.

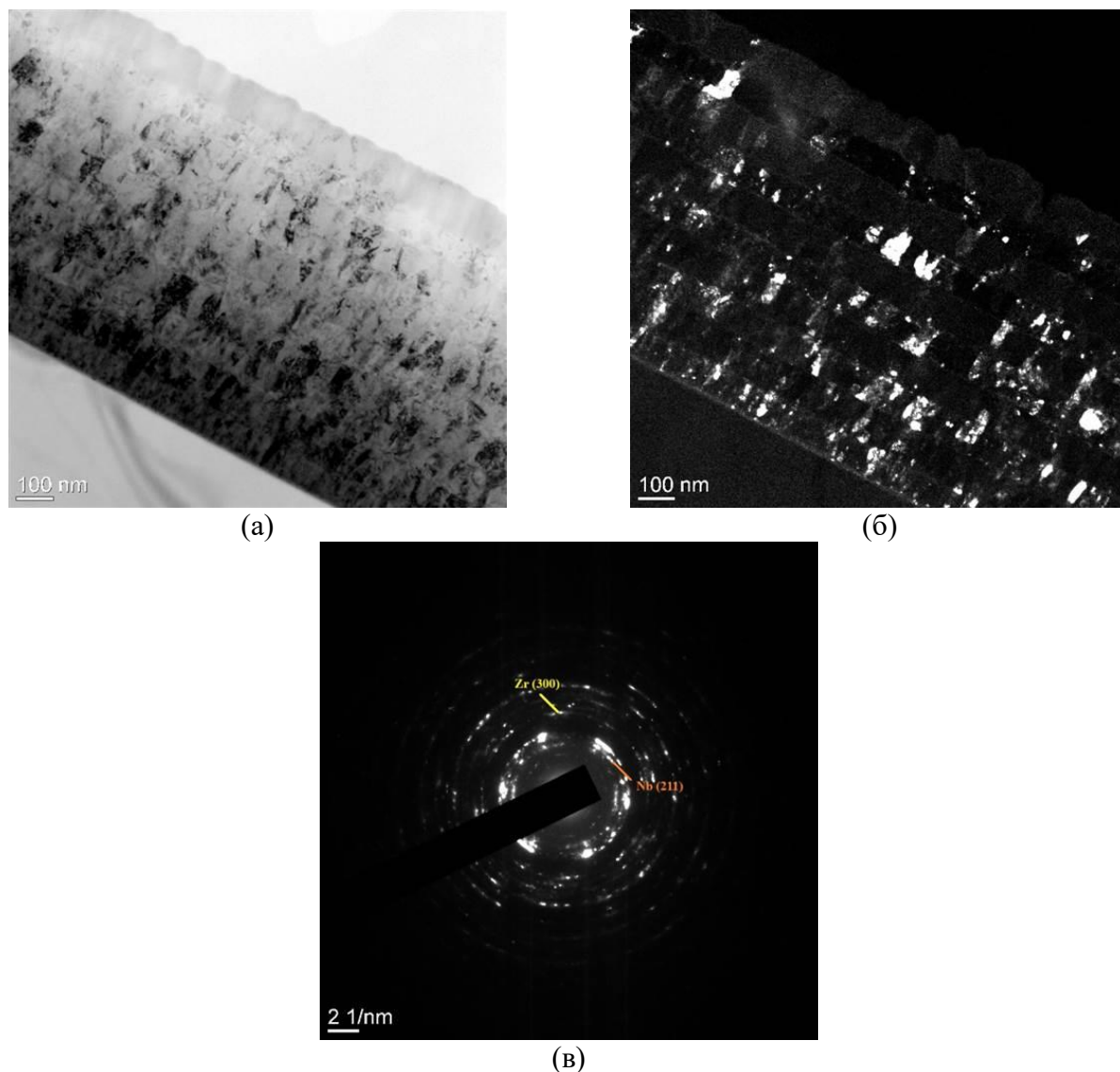


Рисунок 3.2 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения наноламинированной системы Nb/Zr100/Si: (а) — светлое светлопольное изображение; (б) - темнопольное изображение в отражении (300) Zr_α; (в) - микродифракция

В таких условиях рост зёрен происходит преимущественно в направлении нормали к подложке, что определяет выраженную текстурированность слоёв. Анализ с использованием высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии показал, что на границах

раздела между слоями циркония и ниобия формируются некогерентные межфазные интерфейсы, не демонстрирующие признаков упорядоченного сопряжения кристаллических решёток (рисунок 3.3).

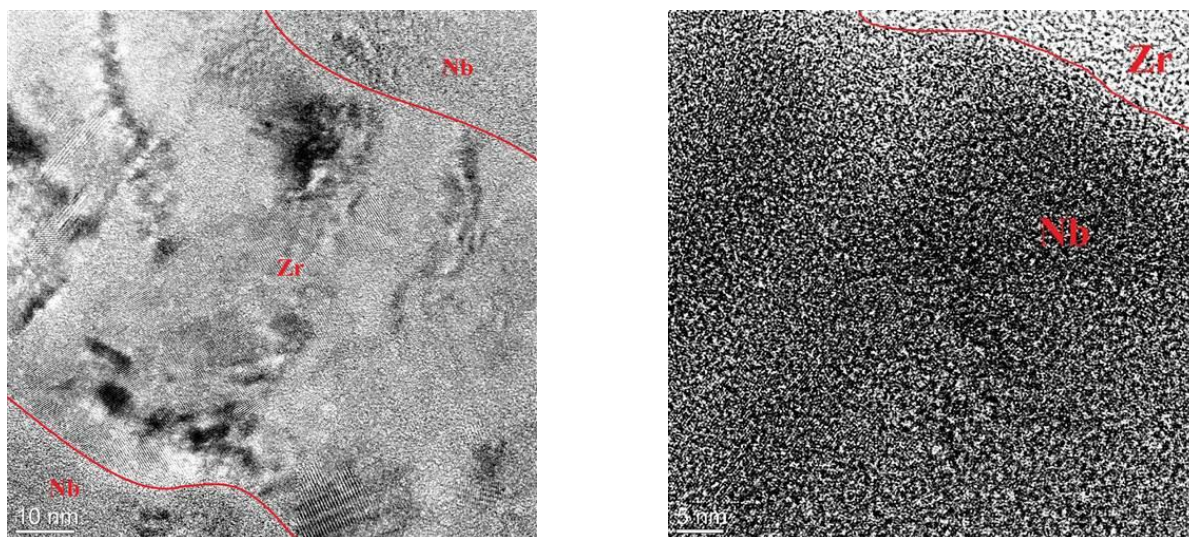


Рисунок 3.3 – Микрофотографии поперечного сечения НЛС Nb/Zr100/Si, выполненные с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

На рисунке 3.4 представлены результаты комплексного анализа многослойного покрытия Nb/Zr25/Si, включающие микроструктурное изображение, а также данные энергодисперсионного спектрального анализа. Как видно из микроскопического изображения, покрытие характеризуется ярко выраженной наноламинированной архитектурой: слои циркония и ниобия формируют регулярное чередование с достаточно высокой однородностью толщины. Межслойные границы обладают резким контрастом, что указывает на ограниченное взаимное растворение компонентов в процессе осаждения и подтверждает эффективность выбранных условий напыления. Анализ элементного распределения, демонстрирует последовательное чередование сигналов от ниобия и циркония, соответствующее наблюдаемой морфологии покрытия.

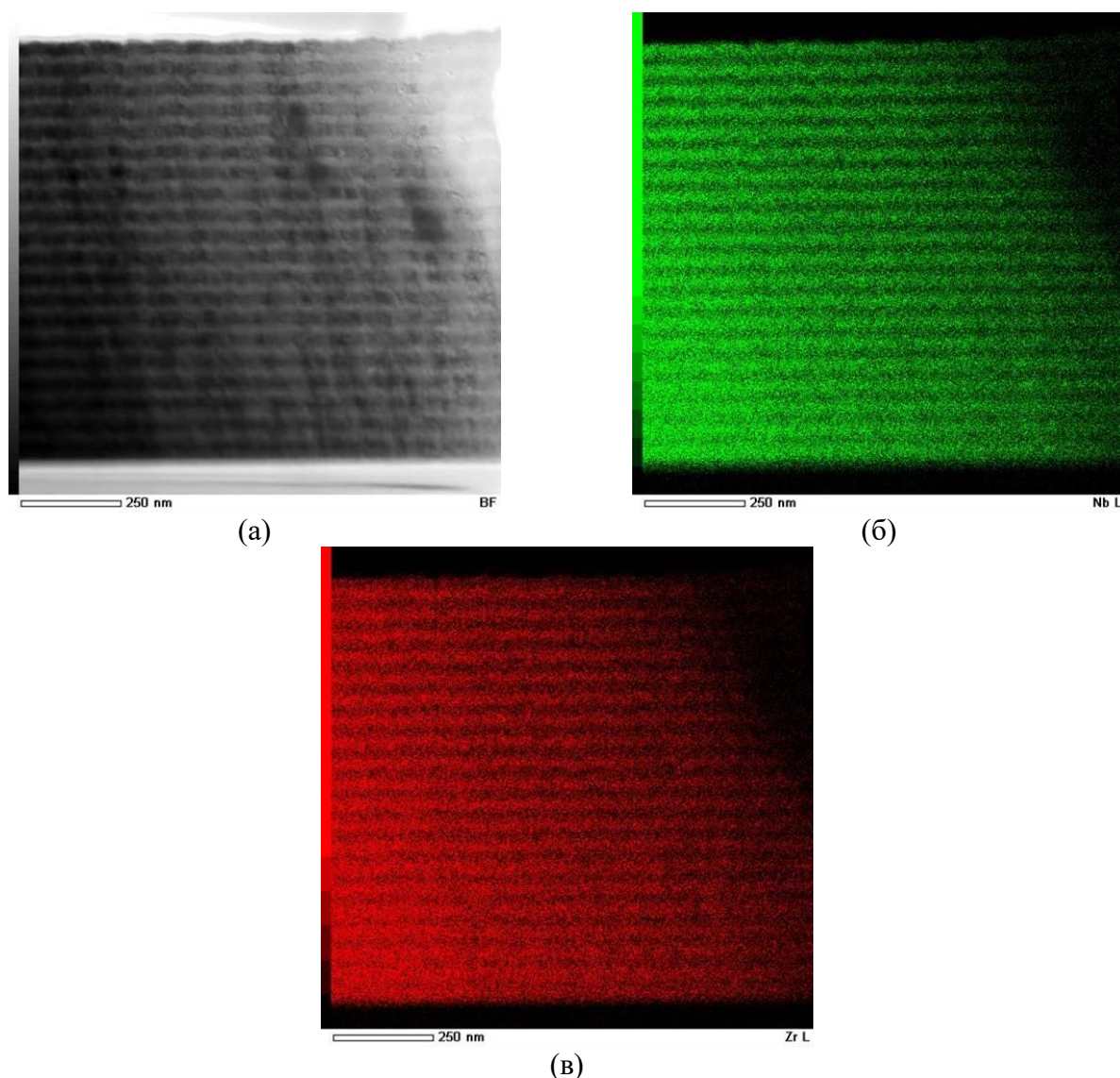


Рисунок 3.4 – Результаты сканирующей просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа наноламинированной системы Nb/Zr₂₅/Si: (а) – изображение поперечного сечения; (б) – распределение циркония (зеленый цвет) по данным ЭДС; (в) – распределение ниобия (красный цвет) по данным ЭДС

Данные спектрального анализа позволяют утверждать, что химическое разделение компонентов сохраняется на протяжении всего исследованного участка, а вариации интенсивности линий коррелируют с толщинами отдельных слоёв. Такая согласованность структурных и химических данных подтверждает стабильность многослойной архитектуры в исходном состоянии и указывает на то, что процесс формирования покрытия протекал в условиях, обеспечивающих воспроизводимое распределение материалов в поперечном направлении.

Проведенный анализ поперечных срезов методом ПЭМ выявил формирование наноструктурированных покрытий Nb/Zr с характерной слоистой архитектурой и вариабельной толщиной индивидуальных слоев. На рисунке 3.5 представлены репрезентативные электронно-

микроскопические изображения системы Nb/Zr25/Si, демонстрирующие типичную морфологию полученных покрытий.

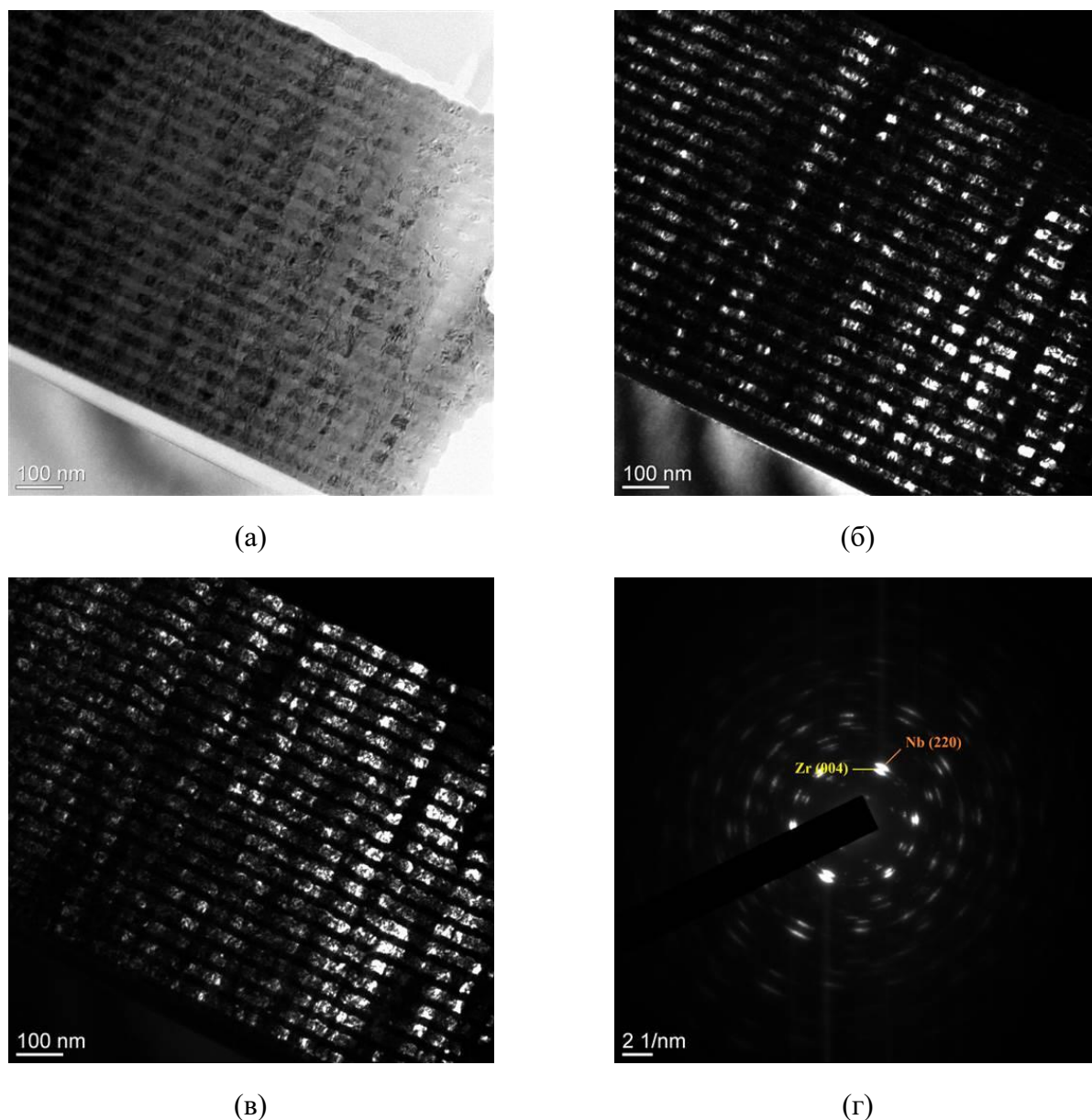


Рисунок 3.5 – Результаты ПЭМ-анализа микроструктуры поперечного сечения НЛС Nb/Zr25/Si: (а) светлопольное изображение; (б, в) темнопольные изображения в отражениях (004) Zr_{α} и (220) Nb_{β} соответственно; (г) соответствующие картины микродифракции

Детальный структурный анализ подтвердил образование четко выраженной чередующейся слоистой структуры из циркония и ниобия со средней толщиной слоев 25 ± 5 нм. Микроструктурные исследования выявили наличие нанокристаллических зерен столбчатой морфологии в слоях обоих компонентов, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, с характерными размерами. Дифракционный анализ (рисунок 3.5, г) показал: наличие кольцевого распределения дифракционных рефлексов, свидетельствующего о

поликристаллической структуре; присутствие рефлексов от кристаллографических плоскостей α -фазы Zr; отражения от плоскости (220) β -фазы Nb.

Данные высокоразрешающей ПЭМ-микроскопии свидетельствуют о том, что в наноламинированной системе Nb/Zr25/Si на границах раздела циркония и ниобия формируются некогерентные межфазные границы, для которых характерно отсутствие дальнего порядка в ориентационном сопряжении кристаллических решеток соседних слоев (рисунок 3.6).

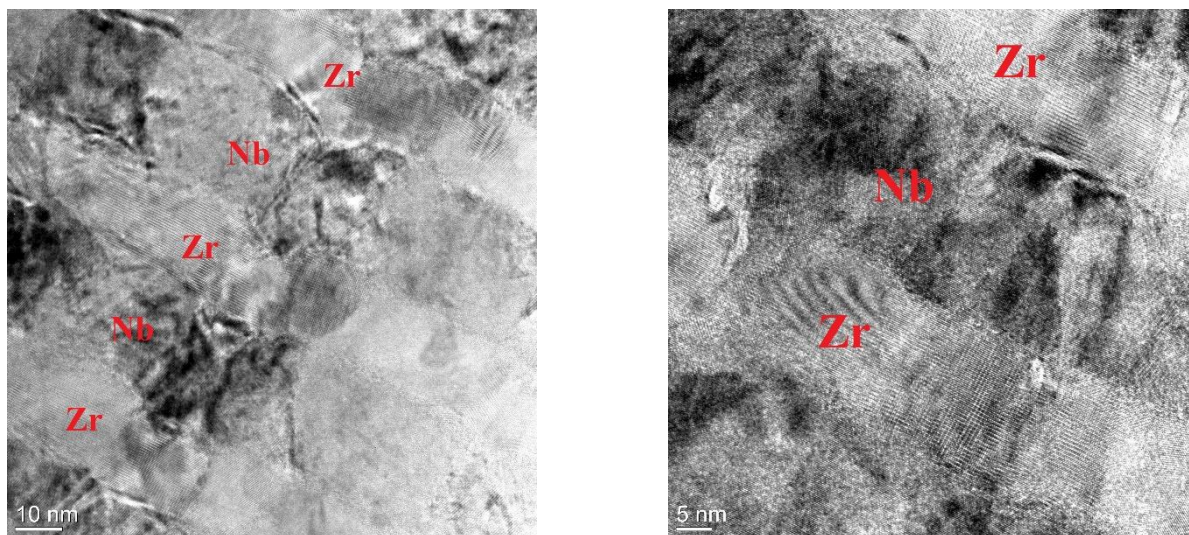


Рисунок 3.6 – Микрофотографии поперечного сечения НЛС Nb/Zr25/Si, выполненные с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

Метод просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов подтвердил формирование наноструктурированных покрытий Nb/Zr со слоистой архитектурой. На репрезентативных ПЭМ-изображениях системы Nb/Zr50/Si, представленных на рисунке 3.7, наблюдается четко выраженная чередующаяся структура из слоев ниобия и циркония со средней толщиной индивидуальных слоев 35 ± 15 нм. Микроструктурный анализ выявил, что данные слои состоят из нанокристаллических зерен столбчатой морфологии, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки.

Микроструктура высокого разрешения поперечного сечения наноламинированной системы Nb/Zr50/Si представлена на рисунке 3.7, б. Проведенный анализ с применением обратного быстрого преобразования Фурье (рисунок 3.7, в) показал, что межплоскостные расстояния в нанослоях циркония и ниобия составляют $d_{(100)} = 0,272$ нм и $d_{(110)} = 0,250$ нм, соответственно. Стоит отметить наличие муаровых узоров в каждом металлическом слое, что свидетельствует о разориентации кристаллических плоскостей и формировании некогерентных границ.

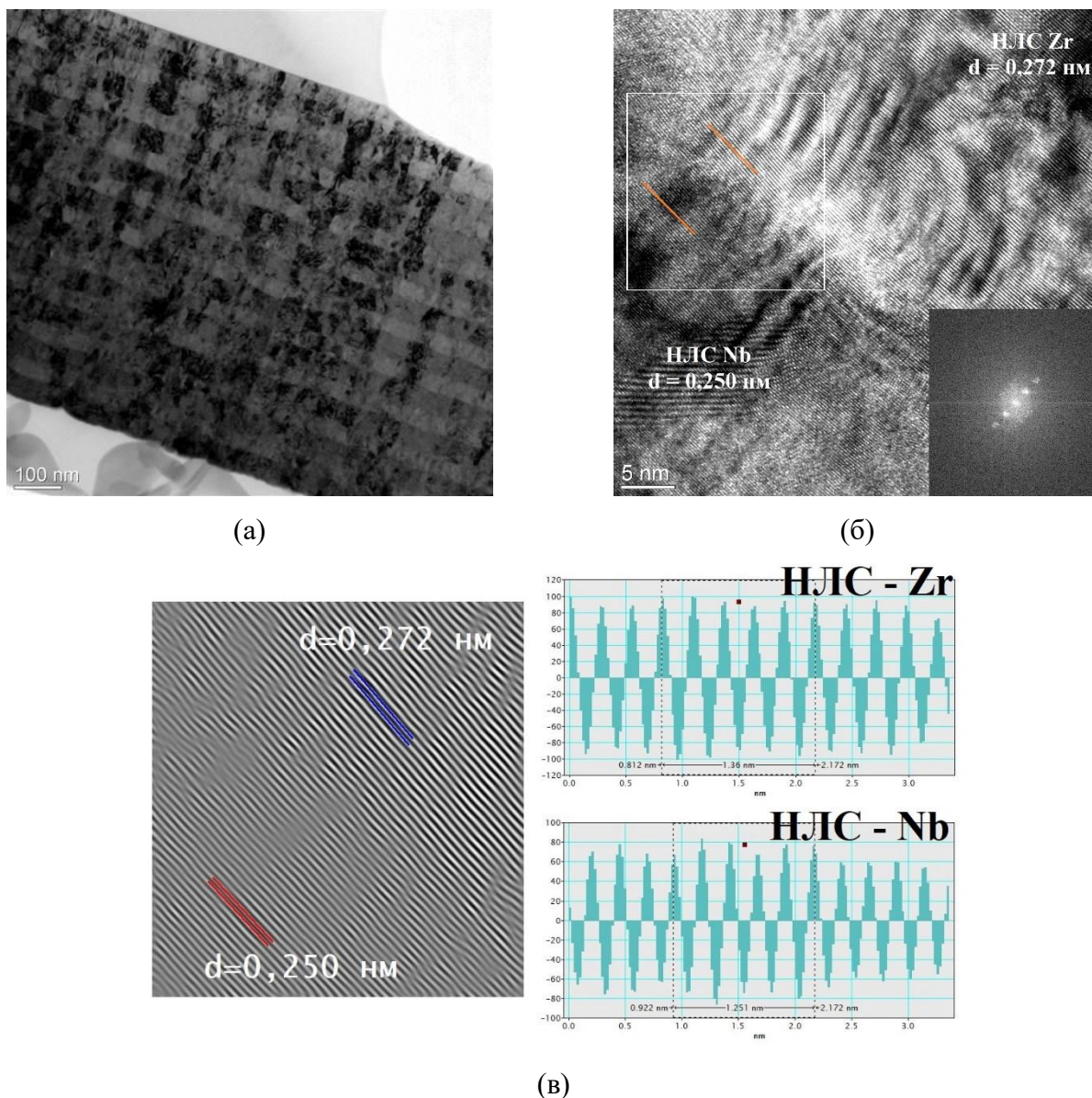


Рисунок 3.7 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения наноламинированной системы Nb/Zr50/Si: (а) — светлое светлопольное изображение; (б) изображения поперечных сечений границ наноламинированной системы Nb/Zr50/Si выполненные с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения; (в) обратное БПФ, фильтрованное по рефлексу (100) Zr_{α} , и сечение обратных решеток выделенной области поперечного сечения границы нанослоев Nb/Zr в исходном НЛС Nb/Zr50/Si

Результаты локальной электронной микродифракции свидетельствуют о том, что в многослойных покрытиях Nb/Zr10/Si фиксируются дифракционные максимумы, принадлежащие к различным кристаллографическим плоскостям гексагональной α -фазы циркония, а также рефлексы от плоскости (220), характерной для кубической β -фазы ниобия (рисунок 3.8). Это

подтверждает сохранение исходной кристаллографической природы компонентов после осаждения.

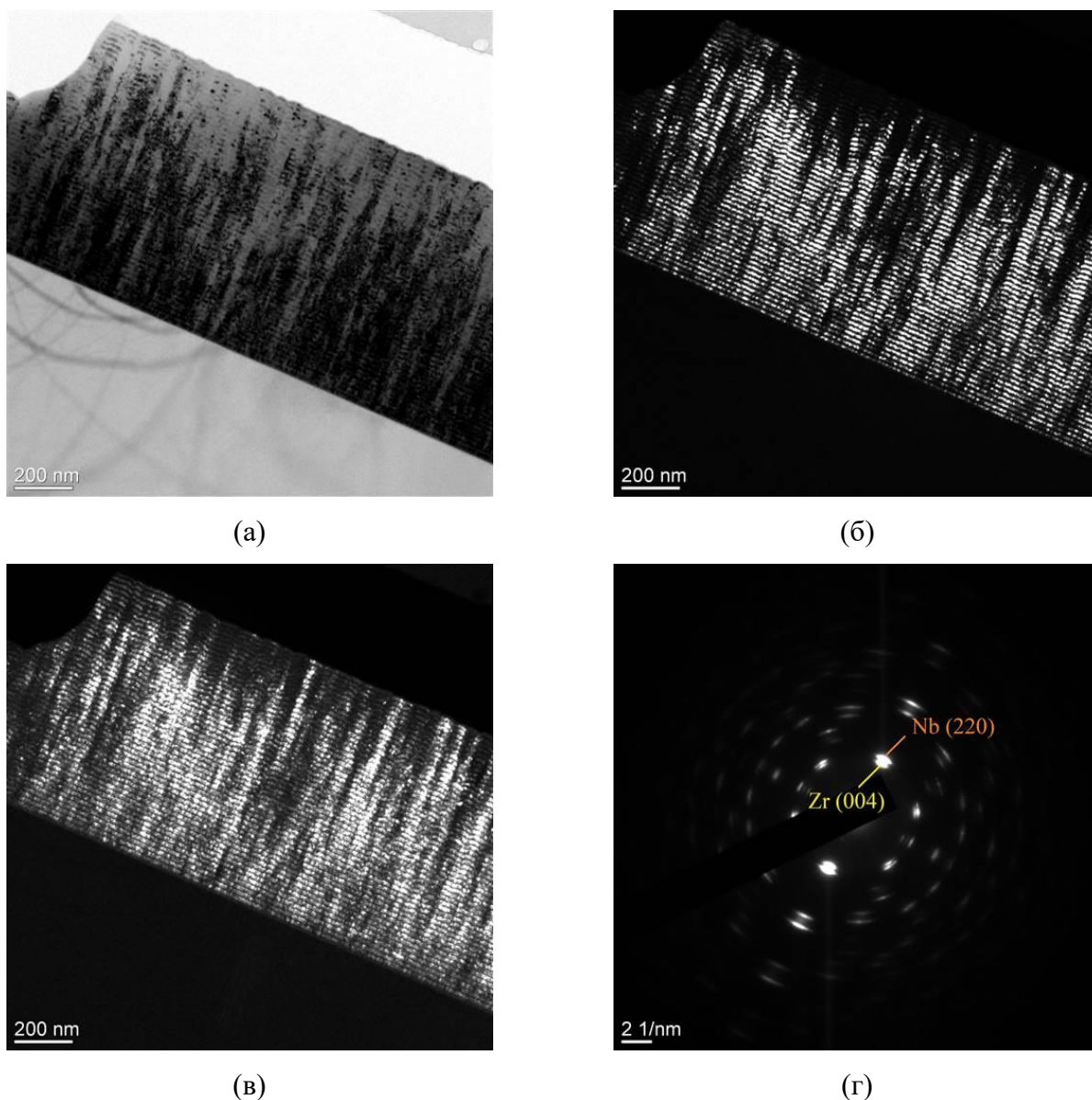


Рисунок 3.8 – Результаты ПЭМ-анализа микроструктуры поперечного сечения НЛС Nb/Zr10/Si:

(а) светлопольное изображение; (б, в) темнопольные изображения в отражениях (004) Zr_{α} и (220) Nb_{β} соответственно; (г) соответствующие картины микродифракции

Анализ микроструктуры выявил, что каждый из слоёв формируется в виде нанокристаллических зерен столбчатого типа, ориентированных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки. Средний размер кристаллитов варьируется в пределах 8 ± 3 нм, что указывает на ультрамелкозернистую структуру, типичную для покрытий, полученных методом магнетронного распыления в наноламинированной архитектуре.

В результате исследований структуры пленочной системы Nb/Zr10/Si методом ВПЭМ установлено, что границы раздела между слоями циркония и ниобия являются некогерентными,

а их кристаллические решетки не находятся в упорядоченном ориентационном соотношении (рисунок 3.9).

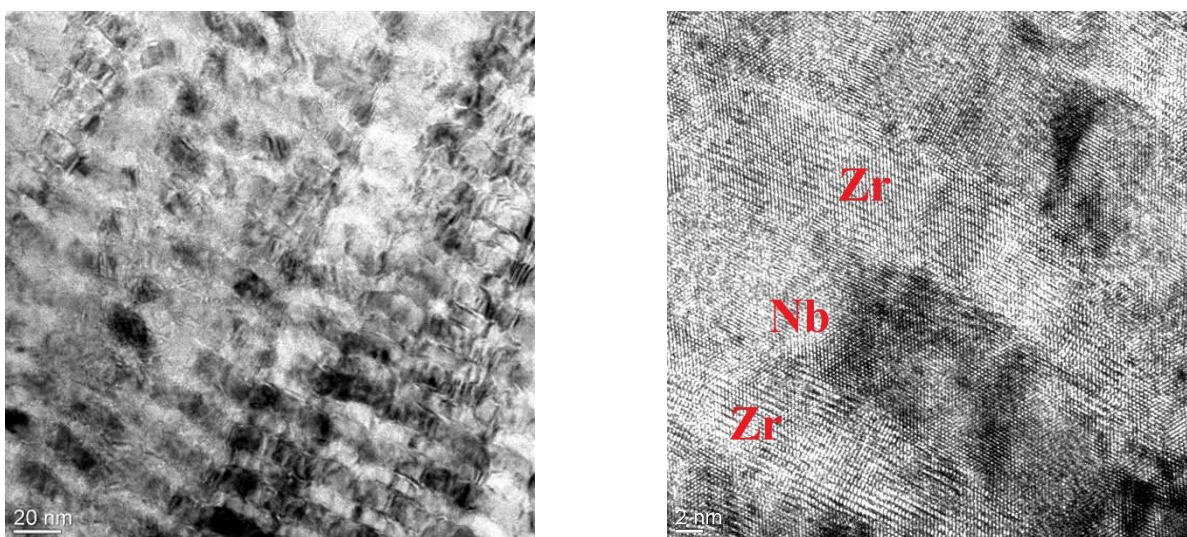


Рисунок 3.9 – Микрофотографии поперечного сечения НЛС Nb/Zr10/Si, выполненные с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

Установлена зависимость размеров зерен от толщины слоев НЛС Nb/Zr10/Si: 8 ± 3 нм, Nb/Zr25/Si: 25 ± 5 нм, Nb/Zr50/Si: 35 ± 15 нм, Nb/Zr100/Si: 35 ± 15 нм.

Дифракционный анализ показал, что все исследованные наноламинированные системы Nb/Zr обладают идентичным фазовым составом и близкой кристаллической структурой, что показано на рисунке 3.10.

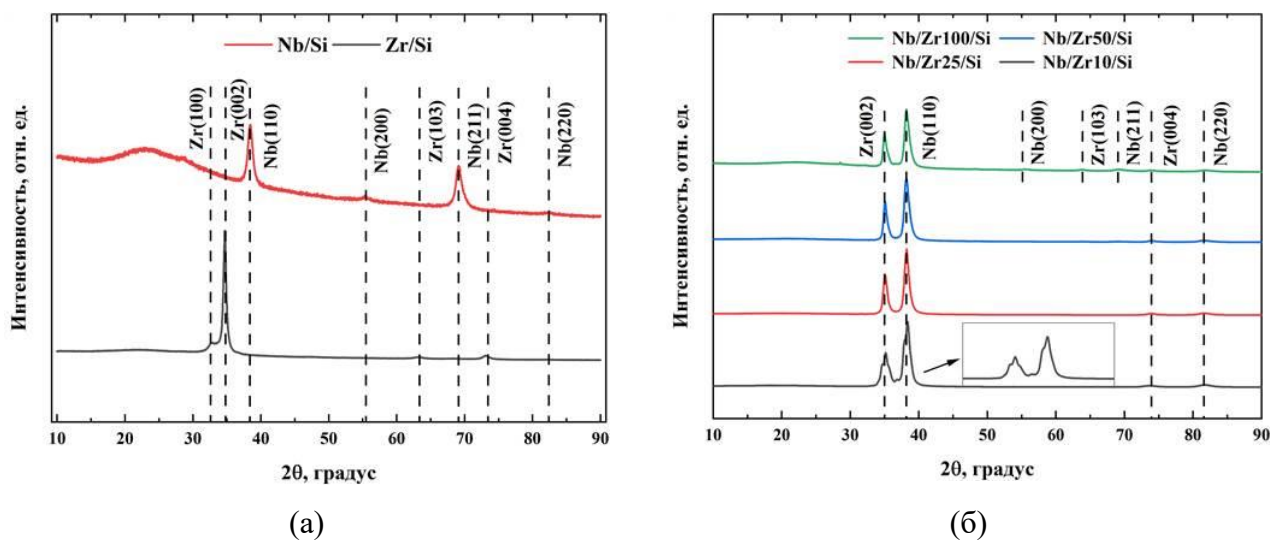


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы для монослойных покрытий Zr и Nb (а), а также для НЛС Nb/Zr различной толщиной отдельных слоев (б)

Для НЛС с толщиной отдельных слоев порядка 10 нм наблюдаются дополнительные спутные рефлексы. Их появление связано с высокой плотностью межфазных границ и, как

следствие, с формированием значительных градиентов механических напряжений в наномасштабе. Характерной особенностью всех полученных НЛС является сдвиг основных рефлексов Zr(002) и Nb(110) относительно положений, соответствующих ненапряженному состоянию согласно базы данных PDF-2 (№ 1–1147 для Zr_α и № 35–789 для Nb_β). Для циркония величина сдвига составила ~0,26° и для ниобия ~0,24° в сторону больших углов, свидетельствует об уменьшении межплоскостных расстояний в кристаллической решетке исследованных материалов. Данное явление может быть обусловлено действием остаточных напряжений сжимающего характера, возникших в процессе нанесения наноламинированных систем методом магнетронного распыления. Дополнительно фиксируется заметное уширение пиков на полувысоте (порядка 0,8°), что указывает на совместное влияние двух факторов: наличия микронапряжений и малых размеров областей когерентного рассеяния. Однако количественная декомпозиция вклада этих факторов осложняется выраженной текстурированностью исследованных структур.

Для более детальной оценки текстурных характеристик были рассчитаны коэффициенты T_c по стандартной методике [175, 176].

$$T_c(hkl) = \frac{N^{I(hkl)} / I_0(hkl)}{\sum N^{I(hkl)} / I_0(hkl)}, \quad 3.1$$

где N – количество отражений, I – интенсивность рентгеновского излучения для НЛС, I_0 – интенсивность излучения эталонного материала. Результаты приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. – Коэффициенты текстуры для НЛС Nb/Zr с различной толщиной индивидуальных слоев, а также монослойные покрытия Zr и Nb

Образец	$T_c(110)$	$T_c(200)$	$T_c(211)$	$T_c(220)$	$T_c(002)$	$T_c(100)$	$T_c(103)$	$T_c(004)$
	Nb				Zr			
Zr/Si	0	0	0	0	3,49	0,16	0,01	0,34
Nb/Si	0,76	0,29	2,61	0,34	0	0	0	0
Nb/Zr100/Si	2,53	0,10	0,31	1,06	3,66	0	0,09	0,25
Nb/Zr50/Si	2,76	0	0	1,24	3,67	0	0	0,33
Nb/Zr25/Si	2,78	0	0	1,22	3,66	0	0	0,34
Nb/Zr10/Si	2,70	0	0	1,30	3,60	0	0	0,40

Анализ дифрактограмм показал, что монослойное покрытие Zr толщиной 1 мкм имеет отражения Zr(002), Zr(100), Zr(103) и Zr(004). Необходимо отметить, что сформированное монослойное покрытие имеет преимущественную ориентацию в направлении $[002]_{Zr}$. Монослойное покрытие из Nb толщиной 1 мкм имеет отражения Nb(110), Nb(200), Nb(211) и Nb(220), при этом преимущественная ориентация наблюдается в направлении $[211]_{Nb}$. Во всех

НЛС Nb/Zr отсутствует отражение Zr(100). Также стоит отметить, что при уменьшении толщины индивидуального слоя количество отражений сокращается, и в конечном итоге остаются лишь четыре – Nb(110), Nb(220), Zr(002) и Zr(004). Однако во всех НЛС Nb/Zr преимущественно проявляется ориентация в направлении $[002]_{\text{Zr}}$ и $[110]_{\text{Nb}}$. В НЛС Nb/Zr50/Si, Nb/Zr25/Si и Nb/Zr10/Si, согласно расчётам, представленным в таблице 3.1, текстурные коэффициенты по направлениям $[110]_{\text{Nb}}$, $[220]_{\text{Nb}}$, $[002]_{\text{Zr}}$ и $[004]_{\text{Zr}}$ имеют сопоставимые значения. В НЛС Nb/Zr100/Si присутствуют отражения Nb(200), Nb(211) и Zr(103), из-за увеличенной толщины индивидуальных слоев по сравнению с другими НЛС Nb/Zr.

Экспериментальные данные свидетельствуют о существовании выраженной корреляции между толщиной слоев и нанотвердостью композитов Nb/Zr. Максимальное значение твердости (1200 HV) зарегистрировано для структур с толщиной отдельных слоев 10 нм. При возрастании толщины мультислоев до 50 нм наблюдается статистически незначительное уменьшение механических характеристик (таблица 3.2).

Исследования выявили существенное уменьшение твердости (до 600 HV) при увеличении толщины слоев до 100 нм. В отличие от нанотвердости, модуль Юнга показал минимальную зависимость от структурных параметров, указанных в таблице 3.2

Таблица 3.2 – Значения модуля Юнга и нанотвердости для НЛС Nb/Zr

Образец	Модуль Юнга (E), ГПа	Нанотвердость, HV
Nb/Zr10/Si	170±20	1200±100
Nb/Zr25/Si	160±10	1020±80
Nb/Zr50/Si	170±10	950±50
Nb/Zr100/Si	140±10	600±60

Полученные данные свидетельствуют о стабильности упругих характеристик в широком диапазоне толщин слоев. Наноламинированная архитектура формируется при выбранных оптимальных параметрах распыления и обеспечивает воспроизводимое получение структур с резкими межфазными границами и заданной периодичностью: в рассматриваемых экспериментах такой тип НЛС Nb/Zr стабильно образуется при мощности распыления 264 кВт·м⁻² для Nb и 379 кВт·м⁻² для Zr; при этих условиях наблюдаются минимальное взаимное растворение компонентов, высокая однородность толщины слоёв и чёткая периодичность по направлению толщины, что подтверждается микроскопическими и элементными данными. Полученные результаты демонстрируют, что ламинарная архитектура является основополагающим фактором, определяющим микроструктуру и механические характеристики покрытий. Регулярное чередование тонких слоёв Nb и Zr с резкими интерфейсами формирует

высокую плотность границ раздела и задаёт условия для реализации нескольких комплементарных механизмов упрочнения. Во-первых, ограничение размеров зерен вследствие пространственного ограничения внутри тонких слоёв приводит к классическому эффекту Холла-Петча: уменьшение среднего размера зерна повышает сопротивление движению дислокаций, что отражается в увеличении нанотвёрдости. Во-вторых, сама ламинация даёт существенный интерфейсный вклад: многочисленные Nb/Zr-интерфейсы служат эффективными барьерами для генерации и продвижения дислокаций; при тонких слоях реализуется механизм ограниченного скольжения слоя, когда пластическая деформация развивается в виде локализованных дислокационных потоков внутри каждого слоя и ограничивается интерфейсами. В-третьих, высокое отношение поверхности межфазных границ и несовпадение кристаллографических параметров между Nb и Zr порождают значительное напряжённое состояние, о чём свидетельствует появление сателлитных рефлексов и сдвигов основных рефлексов ($Zr(002) \approx 0,26^\circ$ и $Nb(110) \approx 0,24^\circ$) наряду с уширением рефлексов на полувысоте $\approx 0,8^\circ$; эти внутренние напряжения дополнительно повышают критический уровень напряжений для пластической деформации. В совокупности перечисленные факторы объясняют максимальную нанотвёрдость (1200 HV) при толщине отдельных слоёв 10 нм, когда одновременно малы размеры зерен (8 ± 3 нм), велика плотность интерфейсов и выражено напряжённое состояние. С увеличением толщины слоёв происходит снижение плотности интерфейсов на единицу объёма и укрупнение зерен (до 35 ± 15 нм при $t = 50\text{--}100$ нм), что приводит к ослаблению интерфейсного упрочнения, релаксации части остаточных напряжений и, как следствие, к уменьшению твёрдости (до 600 HV при $t = 100$ нм). Таким образом, зависимость твёрдости от толщины слоёв в рассматриваемой системе следует рассматривать как результат суммарного действия эффекта Холла-Петча, интерфейсного упрочнения и стресс-индуцированного усиления сопротивления пластической деформации: при тонких слоях все эти вклады складываются и приводят к заметному росту твердости, при увеличении толщины вклад интерфейсов и уровень внутренних напряжений снижаются – и твёрдость уменьшается. Данная интерпретация расширяет классическую картину, показывая, что в наноламинированных системах эффект Холла-Петча действует совместно с сильными интерфейсными и стрессовыми вкладами, причём в граничных диапазонах размеров (порядка нескольких нанометров) могут проявляться дополнительные наномасштабные механизмы, требующие аккуратной интерпретации. Одновременно с существенными изменениями твёрдости регистрируется относительная стабильность модуля Юнга ($E \approx 140\text{--}170$ ГПа для всех НЛС), что согласуется с тем, что модуль упругости определяется прежде всего межатомными взаимодействиями и объёмным соотношением фаз, а не барьерами для пластической деформации; при неизменном фазовом составе и кристаллической структуре (по данными РСА, представленными на рисунке 3.10) упругий отклик мультислоя остаётся

усреднённым и демонстрирует лишь незначительные вариации, обусловленные текстурой и экспериментальной погрешностью.

В развитии полученных результатов, отражающих связь структуры наноламинированной архитектуры Nb/Zr с её свойствами, представляет интерес оценка термической стабильности сформированных структур. Известно, что многослойные покрытия могут демонстрировать различную степень устойчивости к релаксации внутренних напряжений и изменению морфологии при нагреве, что непосредственно связано с сохранением либо ослаблением действующих упрочняющих механизмов. Для анализа данных процессов проведено исследование эволюции структуры и фазового состояния НЛС Nb/Zr при термическом воздействии. В рамках данной работы использованы методы *in-situ* рентгеноструктурного анализа и изохронных отжигов, а также оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда.

In-situ дифракционный анализ термической стабильности наноламинированных систем Nb/Zr показал отсутствие фазовых превращений в покрытиях с различной толщиной отдельных слоёв при нагреве до 900 °С. Характерные рефлексы Zr(002) и Nb(110) фиксировались на протяжении всего температурного диапазона (рисунок 3.11), что свидетельствует о сохранении исходной кристаллической структуры и фазового состава.

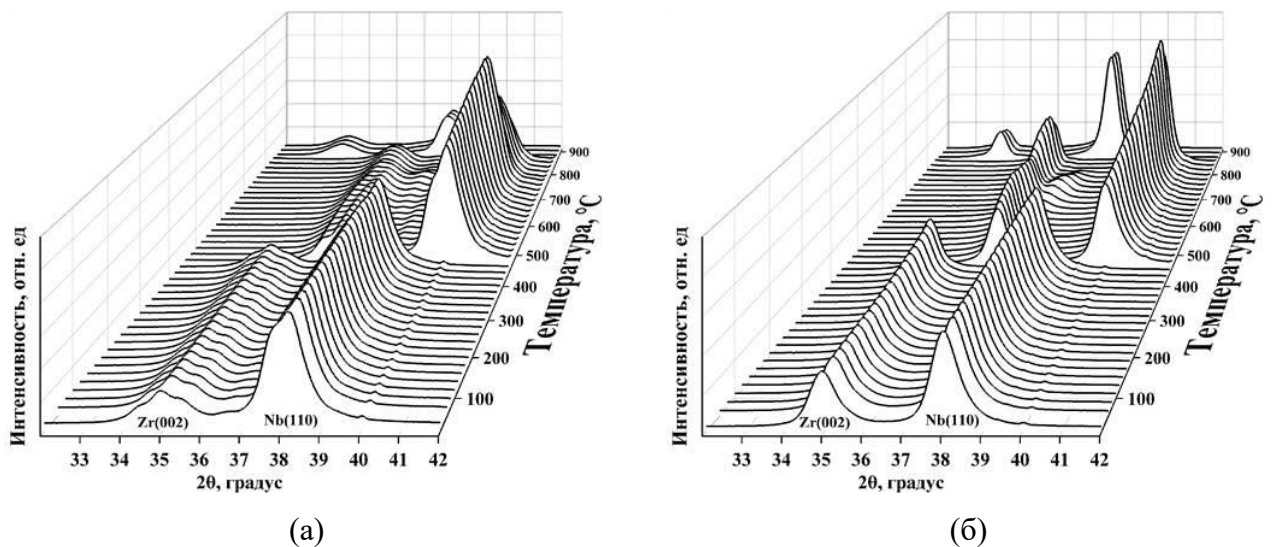


Рисунок 3.11 – Результаты *in situ* дифракционного анализа образцов Nb/Zr100/Si (а) и Nb/Zr25/Si (б) при линейном нагреве в вакууме

Вместе с тем критическим явлением является резкий ($\Delta 2\theta > 2^\circ$) синхронный сдвиг указанных дифракционных рефлексов, наблюдаемый при температуре $\approx 450^\circ\text{C}$ и коррелирующий с визуально регистрируемым отслоением покрытия от подложки (деламинация). Данный эффект объясняется термической несовместимостью компонентов гетеросистемы Nb/Zr/Si, возникающей вследствие различия коэффициентов термического расширения.

Результаты изохронного вакуумного отжига НЛС Nb/Zr100/Si подтвердили данные in-situ исследований. При температуре 100 °С существенных изменений в кристаллической структуре системы не наблюдалось, что указывает на стабильность исходной наноламинированной архитектуры (рисунок 3.12).

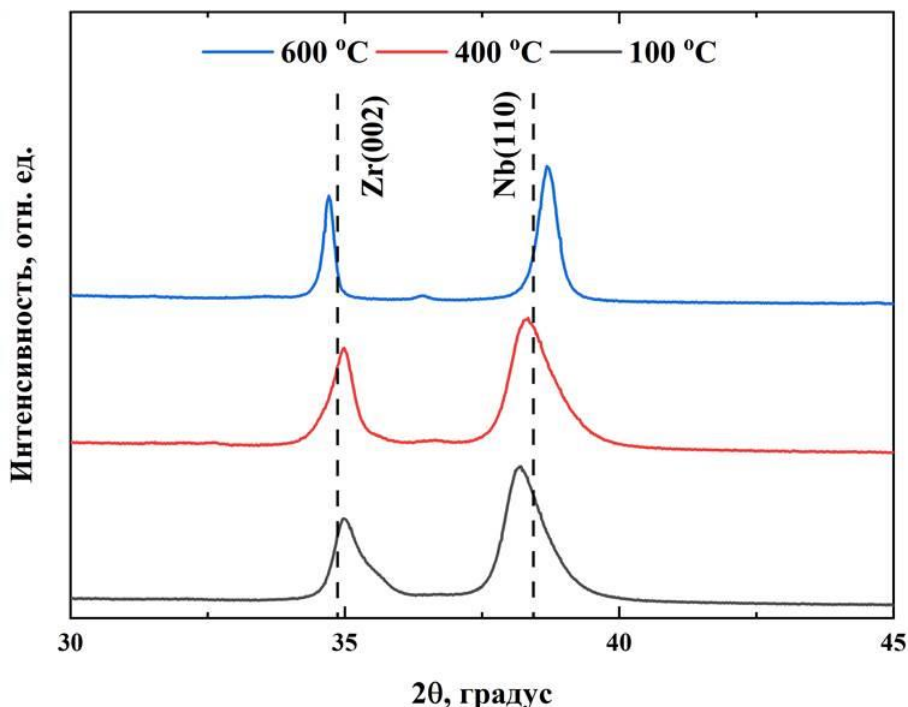


Рисунок 3.12 – Результаты рентгеноструктурного анализа НЛС Nb/Zr100/Si до и после отжига при различных температурах

Повышение температуры до 400 °С сопровождалось разнонаправленными сдвигами дифракционных рефлексов: смещение пика Nb(110) в область больших углов и одновременный сдвиг Zr(002) в сторону меньших углов. Данный эффект интерпретируется как релаксация внутренних напряжений в отдельных слоях. При дальнейшем увеличении температуры до 600 °С фиксировалось частичное отслоение покрытия, что выражалось в изменении формы и интенсивности дифракционных рефлексов. При 900 °С проведение дифракционных измерений оказалось невозможным из-за практически полного разрушения и отслаивания НЛС от кремниевой подложки.

По данным оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда распределение элементов в НЛС Nb/Zr100/Si после изохронного вакуумного отжига до 400 °С существенно не изменялось (рисунок 3.13). Это подтверждает сохранение химической и фазовой стабильности системы в данном температурном диапазоне, а также отсутствие заметной межслоевой диффузии между Nb и Zr. При отжиге при температурах выше 600 °С регистрировалось отслаивание

покрытия от кремниевой подложки, что делало невозможным дальнейший анализ методом ОЭСТР.

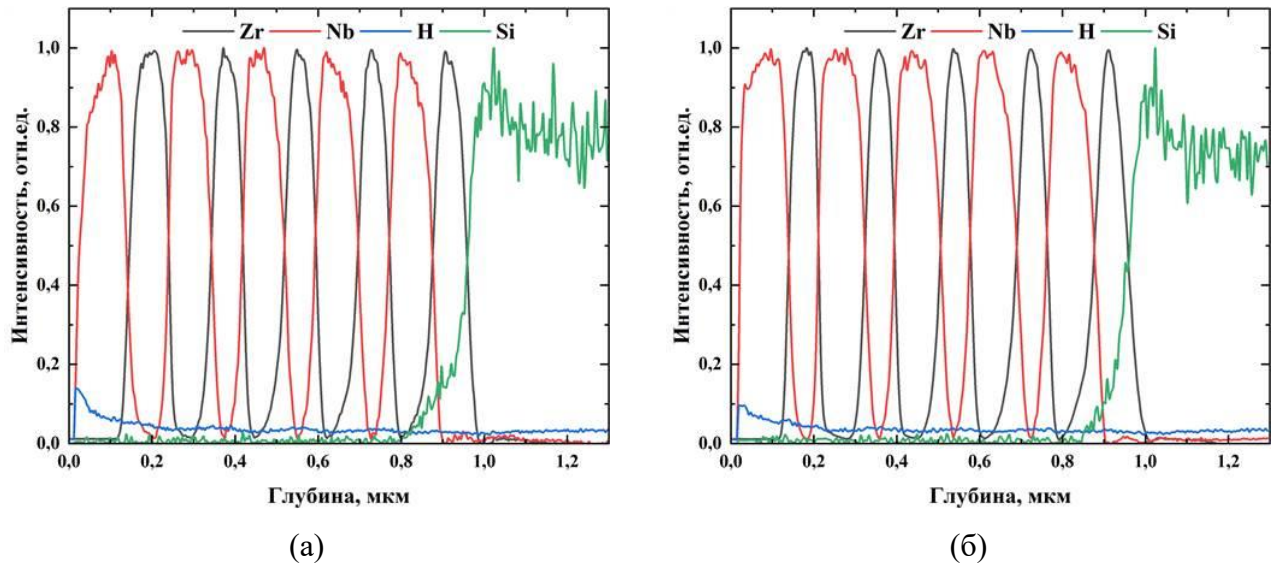


Рисунок 3.13 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для НЛС Nb/Zr100/Si после изохронного отжига в вакууме в течении 1 часа при температуре 400 °С (а) и 100 °С (б)

Таким образом, совокупность данных *in-situ* дифракционного анализа и изохронных отжигов свидетельствует о высокой термической стабильности наноламинированной структуры Nb/Zr: вплоть до 900 °С не фиксируется признаков фазовых превращений или разрушения периодичности многослойной архитектуры. Характерные рефлексы Zr(002) и Nb(110) сохраняются во всём исследованном температурном диапазоне, что подтверждает неизменность фазового состава. Зафиксированные при 400 °С разнонаправленные смещения дифракционных пиков – смещение Nb(110) в область больших углов и одновременный сдвиг Zr(002) в сторону меньших углов – отражают процесс частичной релаксации внутренних напряжений в циркониевых слоях. При нагреве напряжения сжатия в слоях Nb частично увеличиваются, тогда как напряжения растяжения в слоях Zr уменьшаются. Эти изменения не нарушают целостности слоистой архитектуры и носят обратимый характер на начальных стадиях термического воздействия. Обнаруженное при температурах выше 440 °С отслаивание покрытия связано не с деградацией внутренней структуры НЛС, а с потерей адгезии к кремниевой подложке вследствие значительного различия коэффициентов термического расширения Nb, Zr и Si. Следовательно, критическая температура, при которой регистрируется разрушение системы Nb/Zr/Si, не отражает реальный предел термостабильности самих многослойных покрытий. Можно предположить, что при использовании подложек с коэффициентами термического расширения, более близкими к значениям Nb и Zr, температурный диапазон эксплуатационной стабильности НЛС будет существенно шире.

Глава 4. Радиационная стойкость Nb/Zr при протонном облучении

Как показано в предыдущей главе, наноламинированные покрытия Nb/Zr, полученные методом магнетронного распыления при оптимальных условиях, обладают чёткой слоистой архитектурой, ультрамелкозернистой структурой и воспроизводимой толщиной индивидуальных слоёв. В исходном состоянии они демонстрируют стабильное структурно-фазовое состояние, что делает их удобной модельной системой для последующего анализа влияния различных внешних воздействий. Одним из ключевых факторов, определяющих перспективность применения подобных материалов в ядерных энергетических и радиационно-нагруженных установках, является их способность сохранять структуру и свойства в условиях интенсивного радиационного воздействия.

Известно, что облучение заряженными частицами приводит к каскадным процессам смещения атомов, формированию вакансий и межузельных дефектов, а также к изменению фазового состояния и механических характеристик материалов. Для традиционных однослойных металлов характерны процессы укрупнения дефектных кластеров, образование пор и радиационно-индуцированных превращений. Однако в многослойных архитектурах поведение под облучением может существенно отличаться: пространственное распределение границ раздела, особенности микроструктуры и различие атомных размеров компонентов оказывают прямое влияние на эволюцию дефектной структуры. Поэтому оценка радиационной стойкости Nb/Zr в условиях контролируемого протонного облучения является необходимым шагом для понимания потенциала таких систем в прикладных задачах.

В отличие от нейтронного облучения, которое характерно для ядерных реакторов, использование протонных пучков в экспериментальной практике позволяет воспроизводить аналогичные механизмы радиационного повреждения, но в существенно более контролируемых условиях. Протоны с энергией от сотен кэВ до нескольких МэВ обеспечивают варьирование глубины залегания брэгговского максимума, что делает возможным целенаправленное изменение пространственного положения области радиационных повреждений. В настоящей работе данный подход был реализован посредством использования нескольких ускорительных установок. Комбинация различных энергий протонного пучка и замедлителей позволила смещать область локализации повреждений как в приповерхностные слои, так и к интерфейсу «плёнка–подложка», а также в центральной части НЛС.

Таким образом, выбранная методология даёт возможность не только варьировать дозу облучения, но и исследовать, как глубинное распределение радиационных повреждений отражается на структурной стабильности и фазовой эволюции наноламинированных систем. Это

особенно важно для Nb/Zr, где межфазные границы и нанокристаллическая структура задают специфические условия для зарождения и эволюции радиационных дефектов.

4.1 Закономерности изменения свойств и структурно-фазового состояния Nb/Zr при протонном облучении с локализацией повреждений в субповерхностной зоне

Для оценки особенностей дефектообразования в наноламинированных системах Nb/Zr при протонном облучении был выполнен расчёт распределения внедрённых частиц и индуцированных повреждений методом Монте-Карло с использованием программы SRIM-2013 [177]. Рассмотрение охватывало как монослойные покрытия (Zr/Si и Nb/Si), так и многослойные структуры Nb/Zr с толщиной индивидуальных слоёв 10, 25, 50 и 100 нм. Общая толщина всех исследованных систем составляла около 1 мкм, что соответствовало условиям реальных образцов (рисунок 4.1). Моделирование проводилось для протонного пучка с энергией 1720 кэВ при нормальном падении на поверхность. Для формирования требуемого диапазона пробегов частиц использовался алюминиевый замедлитель толщиной 33 мкм. В расчётах использована статистика $5 \cdot 10^5$ протонов, что позволило воспроизвести пространственное распределение плотности внедрённых ионов и смещений в атомах (сна) по глубине покрытий.

Результаты моделирования показали, что выбранные параметры облучения приводят к формированию широкого брэгговского пика. Максимум распределения располагается на глубине порядка 100 ± 50 нм, то есть в субповерхностной зоне, при этом протонное облучение достигает даже области, близкой к границе «покрытие-подложка». Изменение времени экспозиции позволяло варьировать степень радиационных повреждений. Для монослойных Zr/Si они составили $2,3 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ и $2,3 \cdot 10^{-2}$ сна; для Nb/Si – $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ сна; для многослойных Nb/Zr10/Si, Nb/Zr25/Si, Nb/Zr50/Si и Nb/Zr100/Si – $3,6 \cdot 10^{-3}$, $8,9 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^{-2}$ сна. Такой диапазон доз позволил сопоставить эволюцию структуры покрытий от начальных стадий до режимов, при которых должна формироваться развитая дефектная структура. В этих условиях становится возможным проанализировать, насколько эффективно многослойная архитектура Nb/Zr способна сохранять упорядоченность межфазных границ и предотвращать деградацию слоистой структуры при радиационном воздействии.

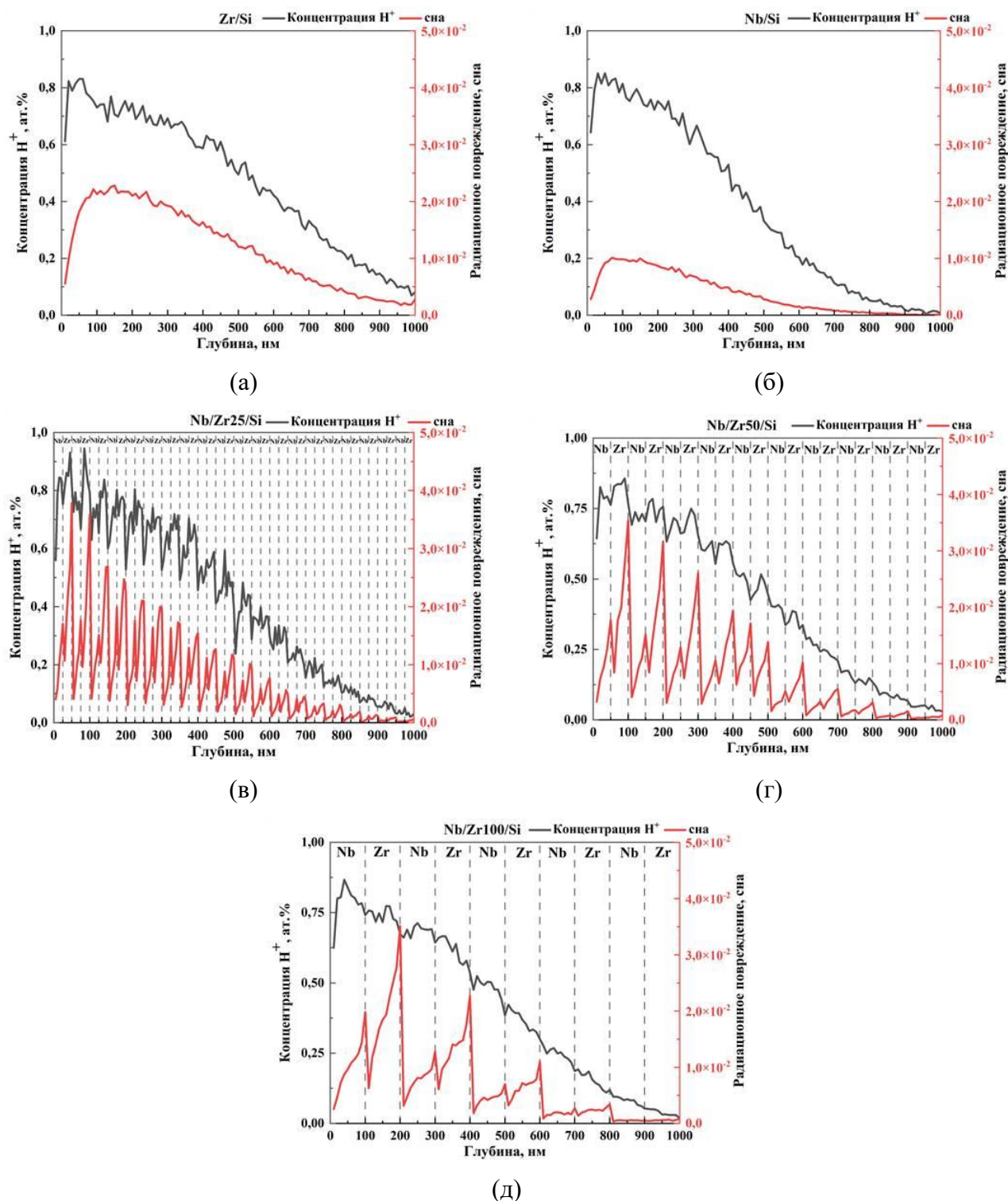
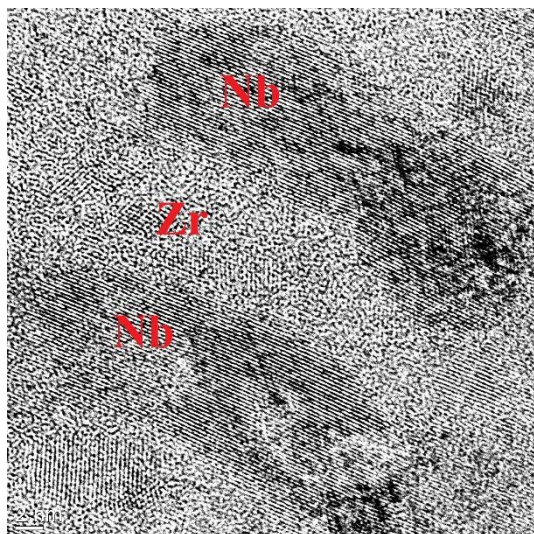


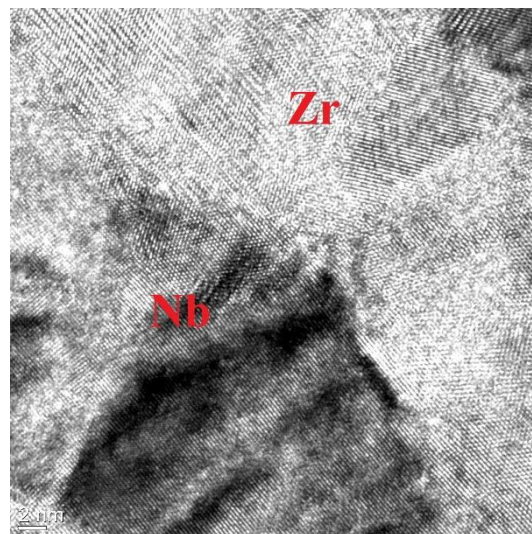
Рисунок 4.1 – Распределение радиационных повреждений и концентрации имплантированных протонов по глубине в образцах, облученных протонами с энергией 1720 кэВ с использованием 33 мкм алюминиевого поглотителя: (а) Zr, (б) Nb, (в) НЛС Nb/Zr25/Si, (г) НЛС Nb/Zr50/Si, (д) НЛС Nb/Zr100/Si

Экспериментальные данные (рисунок 4.2) подтверждают, что даже после облучения протонами с энергией 1720 кэВ в пределах указанного диапазона доз многослойные покрытия

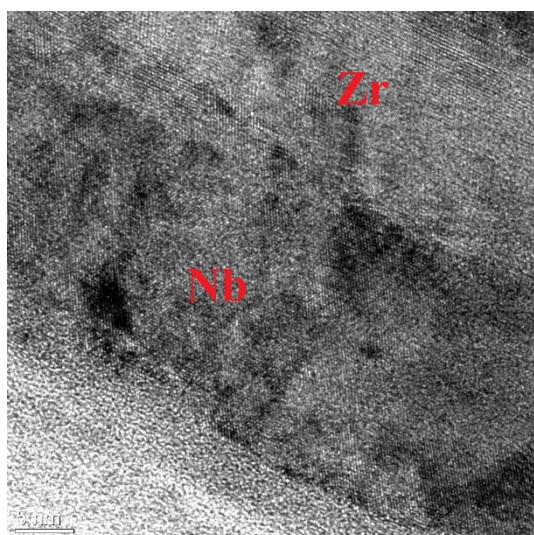
Nb/Zr25/Si, Nb/Zr50/Si и Nb/Zr100/Si сохраняют слоистую морфологию с чётко различимыми межфазными границами, без признаков размывания или существенного взаимного проникновения компонентов.



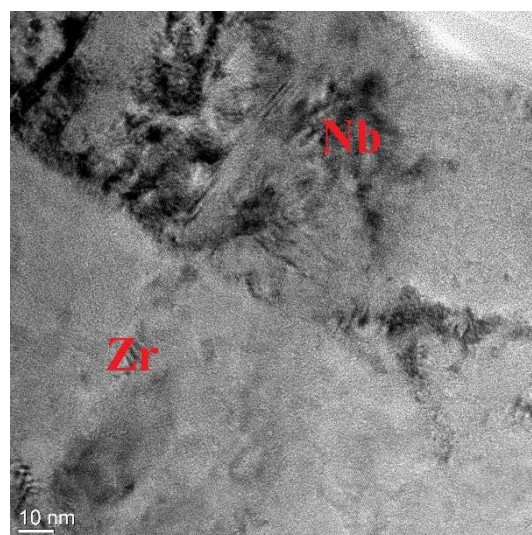
(a)



(б)



(в)



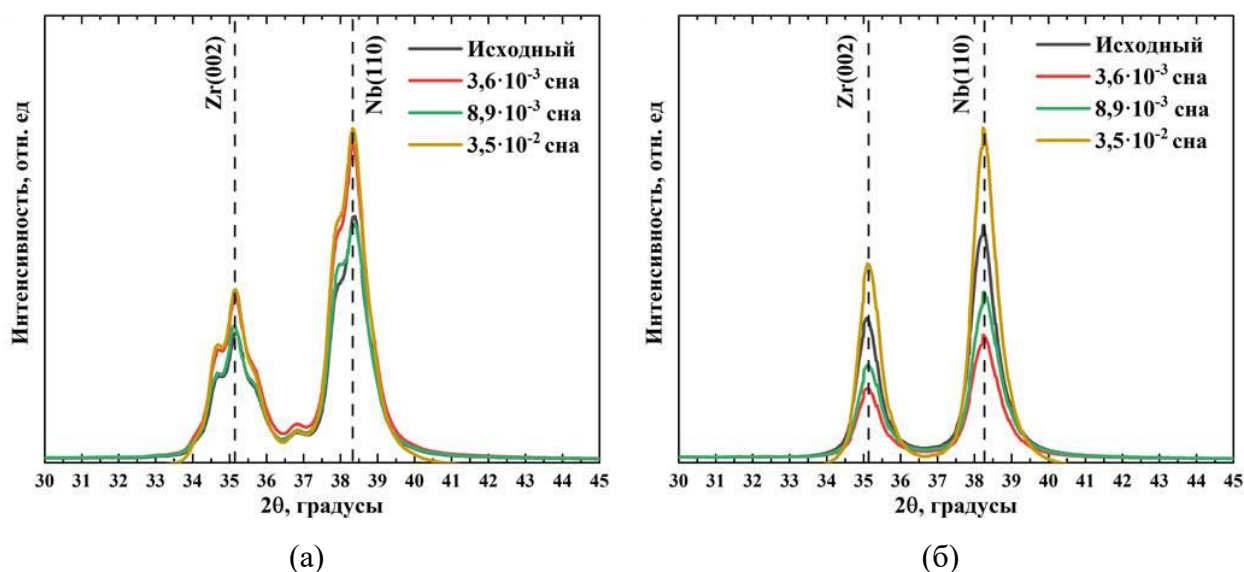
(г)

Рисунок 4.2 – Микрофотографии поперечного сечения НЛС Nb/Zr, выполненные с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения после воздействия протонного облучения: (а) Nb/Zr10/Si, (б) Nb/Zr25/Si, (в) Nb/Zr50/Si и (г) Nb/Zr100/Si

Микроструктурный анализ показал, что в большинстве исследованных наноламинированных систем Nb/Zr межфазные границы сохраняют некогерентный характер и после протонного облучения в рассматриваемом диапазоне доз. Вместе с тем в образцах с наименьшей толщиной индивидуальных слоёв (порядка 10 нм) обнаруживается заметная

тенденция к локальным изменениям сопряжения на границах: часть интерфейсов демонстрирует признаки перехода в полукристаллическое состояние и частичной аморфизации. Эти изменения фиксируются как в данных просвечивающей электронной микроскопии (появление участков с более упорядоченной кристаллической стыковкой), так и в анализе дифракционных картин (слабые смещения и изменение формы отдельных рефлексов). Одновременно в данной системе Nb/Zr10/Si регистрируется некоторое количество крупных вакансионных кластеров, преимущественно в объёме слоёв ниобия. Появление таких кластеров и связанное с ними перераспределение внутренних напряжений может рассматриваться как вероятный фактор, стимулирующий частичную координацию кристаллических решёток на отдельных участках интерфейсов. В условиях интенсивной релаксации дефектов и локальной пластической перестройки возможны процессы, способствующие улучшению согласованности различных слоёв. При этом для структур с большей толщиной отдельных слоёв (25–100 нм) преобладает устойчивая некогерентность границ: существенных изменений в характере интерфейсов не наблюдается, что указывает на их более высокую способность сохранять исходную архитектуру при заданных условиях облучения.

Полученные данные рентгеновской дифракции дополняют результаты просвечивающей электронной микроскопии, подтверждая отсутствие выраженной перестройки кристаллических решеток и перераспределение внутренних напряжений в наноламинированных покрытиях Nb/Zr при исследованных дозах протонного облучения. Анализ дифракционных картин (рисунок 4.3) показал, что в целом для всех исследованных систем сохраняется исходная ориентация кристаллических фаз и форма рефлексов, что указывает на стабильность многослойной архитектуры в условиях облучения. При этом наблюдаются некоторые вариации межплоскостных расстояний, проявляющиеся по-разному в зависимости от толщины индивидуальных слоёв.



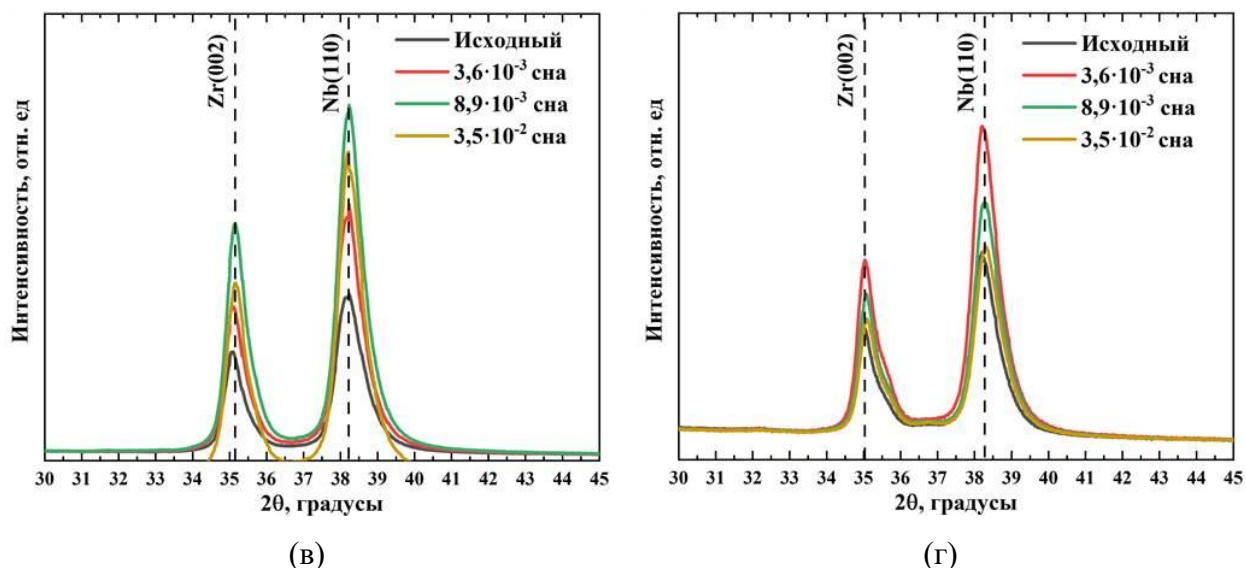


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы исходных НЛС Nb/Zr и облученных протонами с энергией 1720 кэВ и степенью радиационного повреждения $3,6 \cdot 10^{-3}$, $8,9 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^{-2}$ сна для образцов Nb/Zr10/Si (а), Nb/Zr25/Si (б), Nb/Zr50/Si (в) и Nb/Zr100/Si (г)

В частности, в системах с толщиной слоёв 10 и 25 нм (таблица 4.1) регистрируются лишь незначительные изменения параметров решётки. Для Nb/Zr50/Si отмечено уменьшение межплоскостного расстояния по плоскости Zr(002) при стабильности Nb(110). В системе Nb/Zr100/Si наблюдается снижение межплоскостных расстояний как для циркония, так и для ниобия (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Расчет изменений межплоскостных расстояний от исходного для НЛС Nb/Zr после облучения протонами

Образец	Плоскость отражения	$\Delta d, \text{\AA}$		
		$3,6 \cdot 10^{-3}$ сна	$8,9 \cdot 10^{-3}$ сна	$3,5 \cdot 10^{-2}$ сна
Nb/Zr10/Si	Zr(002)	0,0019	0,0038	0,0000
	Nb(110)	0,0024	0	0,0031
Nb/Zr25/Si	Zr(002)	-0,0019	-0,0010	-0,0019
	Nb(110)	0	-0,0016	0
Nb/Zr50/Si	Zr(002)	0	-0,0057	-0,0067
	Nb(110)	0	0,0000	0,0016
Nb/Zr100/Si	Zr(002)	-0,0019	-0,0048	-0,0057
	Nb(110)	0	-0,0039	-0,0039

Таким образом, наибольшая чувствительность к облучению проявляется преимущественно в циркониевых слоях НЛС, тогда как ниобиевые демонстрируют более высокую устойчивость к накоплению радиационно-индуцированных искажений.

Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции показал, что даже при максимальной дозе протонного облучения (до $3,5 \cdot 10^{-2}$ сна) многослойные

покрытия Nb/Zr сохраняют слоистую архитектуру и исходную кристаллографическую ориентацию. Однако сохранение микроструктуры и архитектуры не означает неизменности эксплуатационных характеристик. Для оценки функциональной стабильности наноламинированных систем была исследована эволюция их механических свойств – в частности, нанотвёрдости и модуля Юнга – при воздействии протонного облучения. Установлено, что изменение дозы облучения в исследованном диапазоне приводит к снижению нанотвёрдости образцов Nb/Zr с толщиной индивидуальных слоёв 10–50 нм, тогда как в системе Nb/Zr100/Si наблюдается обратная тенденция (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Нанотвердость НЛС Nb/Zr с различной толщиной слоев до и после облучения протонами до $3,5 \cdot 10^{-2}$ с/на

Образец	Нанотвердость до облучения, HV	Нанотвердость после облучения, HV
НЛС Nb/Zr10/Si	1150±100	850±80
НЛС Nb/Zr25/Si	1050±90	850±80
НЛС Nb/Zr50/Si	950±80	680±70
НЛС Nb/Zr100/Si	600±60	620±60

Для Nb/Zr10/Si нанотвёрдость снижается примерно на 32 %, для Nb/Zr25/Si – на 30 %, для Nb/Zr50/Si – на 25 %. В отличие от этого, в системе Nb/Zr100/Si фиксируется незначительное повышение твёрдости (около 3 %), что может быть связано с радиационно-индуцированным упрочнением. При этом измерения модуля Юнга методом наноиндентирования показали его относительную стабильность в исследованном диапазоне доз: после облучения значения составили 182±20 ГПа (Nb/Zr10/Si), 170±20 ГПа (Nb/Zr25/Si), 180±20 ГПа (Nb/Zr50/Si) и 154±10 ГПа (Nb/Zr100/Si). Таким образом, радиационное воздействие в большей степени отражается на пластических характеристиках (твёрдости), нежели на упругих свойствах (модуле Юнга).

Анализ распределения водорода после протонного облучения (рисунок 4.4) показал, что характер его локализации существенно зависит от толщины индивидуальных слоёв в наноламинированных покрытиях Nb/Zr.

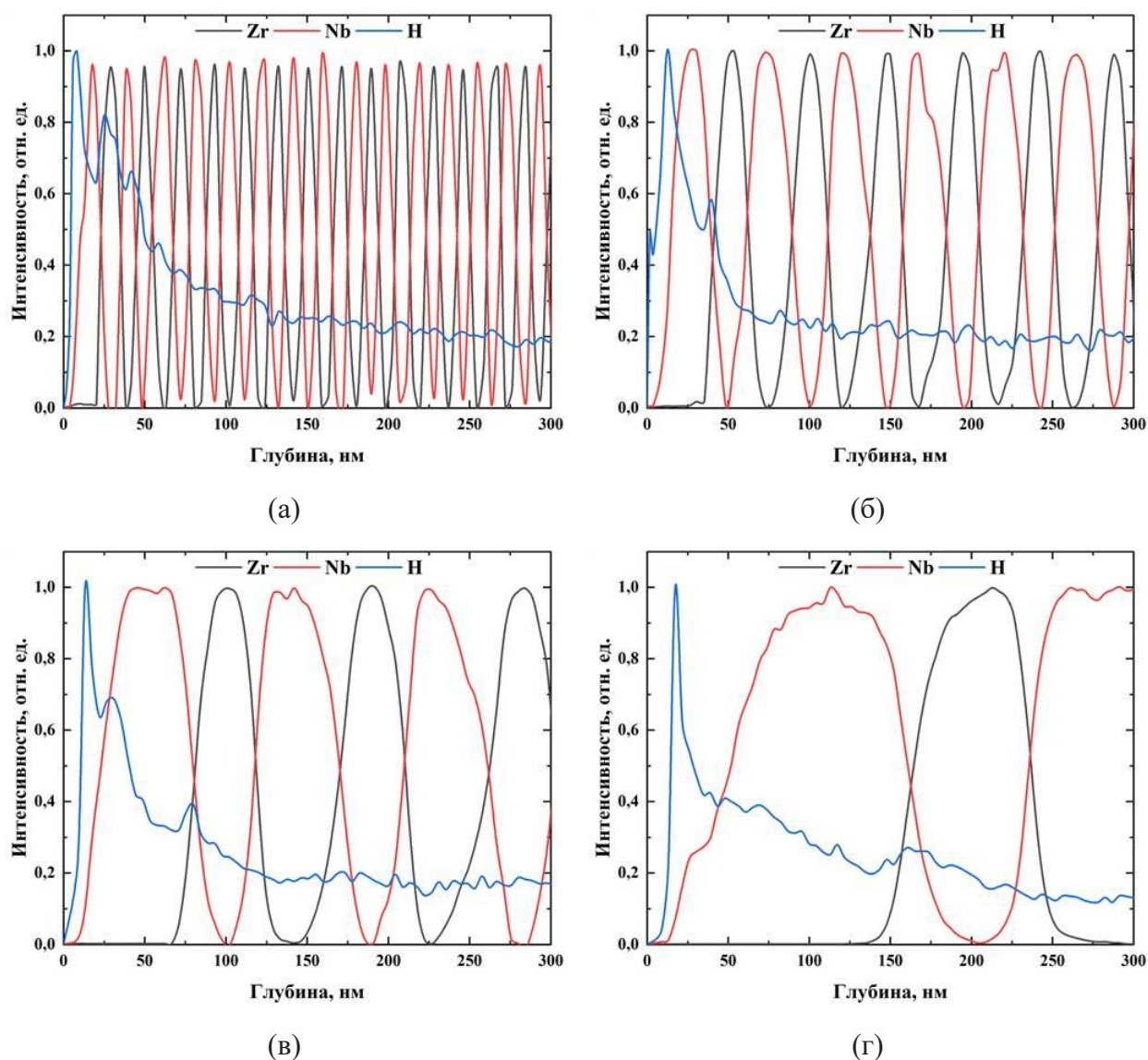


Рисунок 4.4 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для НЛС Nb/Zr с различной толщиной слоев после протонного облучения $3,5 \cdot 10^{-2}$ сна для: Nb/Zr10/Si (а), Nb/Zr25/Si (б), Nb/Zr50/Si (в) и Nb/Zr100/Si (г)

Анализ рисунка 4.4 выявил следующие закономерности для систем с толщиной слоев 25 – 100 нм характерна локализация водорода на границах Nb/Zr. На границах Zr/Nb концентрация водорода соответствует уровню пика Брэгга. В НЛС Nb/Zr10/Si наблюдается принципиально иное распределение, первые три слоя характеризуются преимущественно объемным накоплением водорода, а последующие слои частичным восстановлением интерфейсного накопления. Эти различия могут быть обусловлены тремя факторами: радиационным повреждением границ раздела в тонких слоях, изменением диффузионных характеристик системы и особенностями миграции протонов вблизи межфазных границ.

Для анализа взаимодействия внедрённого водорода с атомной структурой Nb/Zr использовался подход из первых принципов, позволивший смоделировать возможные позиции

атомов Н в циркониевых и ниобиевых слоях, а также на границах раздела. На рисунке 4.5 представлены примеры модельных конфигураций: суперячейка $Zr_{36}Nb_{36}$, атомные структуры α -циркония и β -ниобия с выделенными междоузлиями и направлениями потенциальных диффузионных переходов.

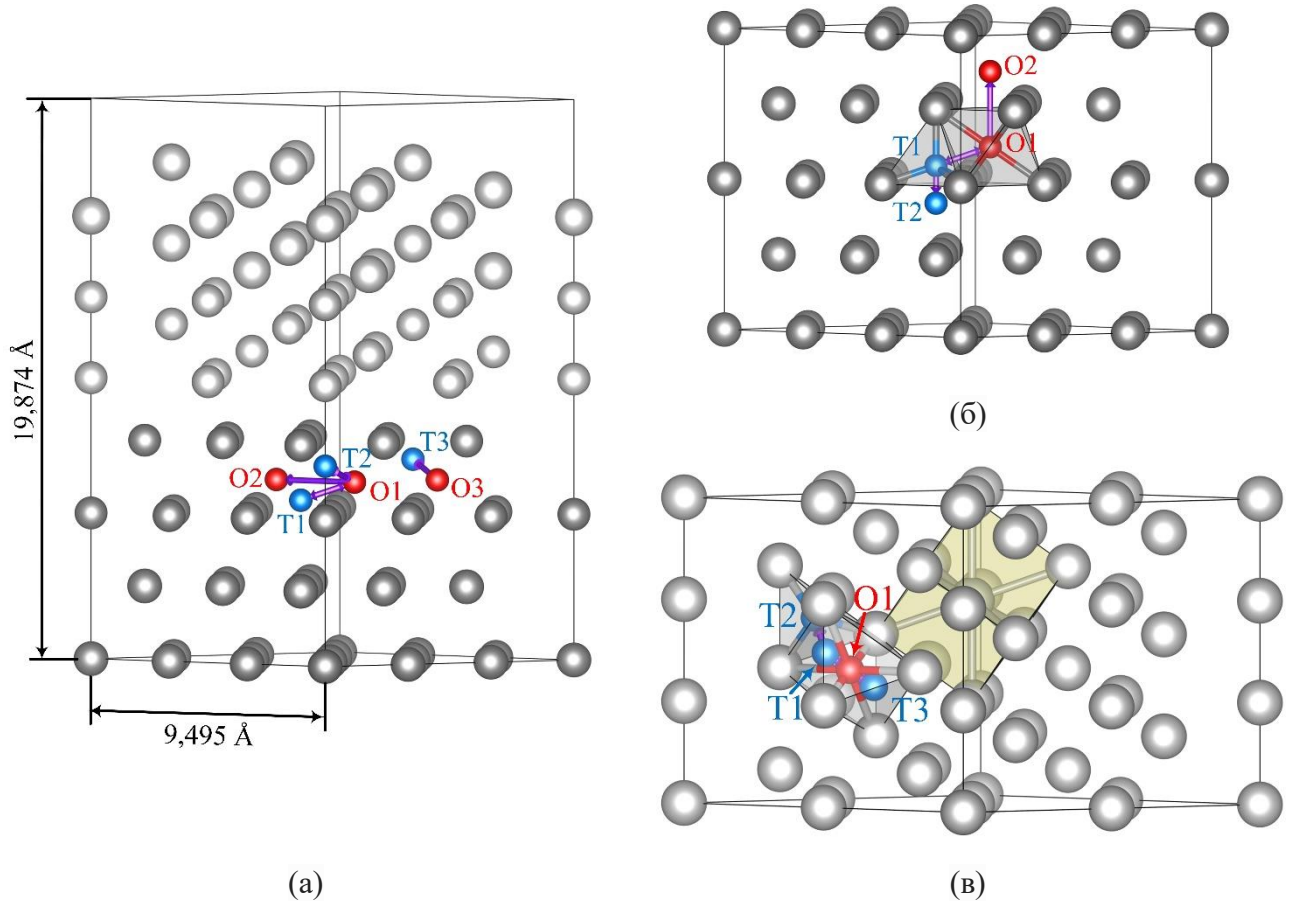


Рисунок 4.5 – Модельные атомные конфигурации: (а) многослойная суперячейка $Zr_{36}Nb_{36}$, (б) кристаллическая решётка α -Zr, (в) атомная структура Nb. Обозначения: серый – Zr, красный – Nb, зелёный – октаэдрические позиции, синий – тетраэдрические позиции. Стрелками показаны возможные пути диффузии водорода [178]

Для проверки корректности выбранной модели были рассчитаны параметры кристаллической решётки для чистых металлов Zr и Nb, а также их твёрдых растворов с водородом. Для гексагонального α -циркония получены значения параметров $a = 3,228 \text{ \AA}$ и $c = 5,195 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [179, 180]. Для объёмно-центрированного кубического ниобия расчёты показали параметр, $a = 3,292 \text{ \AA}$. Введение атомов водорода в междоузлия привело к незначительным изменениям параметров решётки: для циркония в случае тетраэдрического внедрения значения составили, $a = 3,229 \text{ \AA}$ и $c = 5,203 \text{ \AA}$, а для октаэдрического внедрения – $a = 3,228 \text{ \AA}$ и $c \approx 5,195 \text{ \AA}$. Для ниобия влияние водорода выражается в увеличении параметра решётки до, $a = 3,294 \text{ \AA}$ как при размещении атома в

тетраэдрической, так и в октаэдрической позиции. Эти данные указывают, что присутствие водорода вызывает лишь минимальное расширение кристаллической решётки, при этом характер деформаций различается для циркониевых и ниобиевых слоёв.

Для построения модельной суперячейки, описывающей наноламинированную систему Nb/Zr, были модифицированы параметры решётки таким образом, чтобы обеспечить некогерентное сопряжение границ раздела без выхода на глобальный энергетический минимум. В частности, параметр решётки Nb был уменьшен до $a = 3,341 \text{ \AA}$, тогда как для циркония наблюдалось некоторое увеличение значений ($a = 3,165 \text{ \AA}$ и $c = 5,160 \text{ \AA}$). Такой подход позволил адекватно описать характер сопряжения на границе Zr(002)/Nb(111). Оптимизация структуры показала, что межатомное расстояние в области раздела составляет $2,215 \text{ \AA}$, что несколько меньше ранее опубликованных значений [61], однако находится в пределах, ожидаемых для сильно искажённых интерфейсов. Дальнейший анализ локальной атомной конфигурации выявил выраженные смещения узловых атомов, возникающие в приграничных слоях. В частности, для циркония величина смещений достигала $1,090 \text{ \AA}$ в пределах первых трёх слоёв от интерфейса, тогда как в ниобии аналогичные искажения ограничивались пятью слоями и имели меньшую амплитуду (до $0,348 \text{ \AA}$). В более удалённых от границы областях ($< 0,2 \text{ \AA}$) амплитуда деформаций постепенно затухала, что указывает на их локальный характер. Такая асимметрия распределения напряжений свидетельствует о большей подверженности циркониевых слоёв релаксации и искажению кристаллической решётки, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.3). Результаты моделирования тем самым подтверждают, что именно слои циркония в наибольшей степени определяют структурную гибкость и способность к локальной перестройке в многослойных покрытиях Nb/Zr.

Результаты расчёта энергии связи водорода в твёрдых растворах Nb, Zr и в многослойной системе Nb/Zr показывают существенное различие в стабильности различных междоузлий. Для объёмных фаз значения энергии связи сравнительно невелики: в цирконии (Zr_{36}H) она составляет $0,459 \text{ эВ}$ для тетраэдрических и $0,409 \text{ эВ}$ для октаэдрических позиций, а в ниобии (Nb_{36}H) – ещё ниже, $0,380 \text{ эВ}$ и $0,160 \text{ эВ}$ соответственно. Это свидетельствует о том, что в чистых металлах водород не образует устойчивых конфигураций и легко мигрирует по кристаллической решётке.

Принципиально иная картина наблюдается в наноламинированной системе Nb/Zr (модель $\text{Zr}_{63}\text{Nb}_{40}\text{H}$). Здесь значения энергии связи охватывают широкий диапазон от $0,349$ до $1,035 \text{ эВ}$, что указывает на выраженное влияние межфазных границ на поведение водорода. В циркониевых слоях наиболее энергетически выгодными являются тетраэдрические позиции: максимальное значение ($1,035 \text{ эВ}$) зафиксировано для T6, близкие величины характерны также для T1 ($1,007 \text{ эВ}$), T11 ($0,963 \text{ эВ}$) и ряда других положений (T5, T8, T12, T14 – в пределах $0,760$ – $0,832 \text{ эВ}$). Несколько ниже значения для октаэдрических междоузлий в Zr (от $0,758$ до $0,970 \text{ эВ}$),

однако и они заметно превышают уровень объёмного циркония (0,409 эВ). Таким образом, вблизи границ раздела водород устойчиво фиксируется преимущественно в циркониевых слоях.

В то же время в ниобиевых слоях значения энергии связи оказываются ниже и варьируются в диапазоне 0,498–0,768 эВ, при этом октаэдрические позиции демонстрируют тенденцию к неустойчивости: даже небольшие смещения атома Н из центра междоузлия сопровождаются переходом к тетраэдрическим конфигурациям. Это согласуется с выводами предыдущих исследований и указывает на то, что ниобиевые слои играют роль каналов для быстрой миграции водорода, тогда как цирконий выполняет функцию его эффективного захвата. Особенностью многослойной системы является наличие значительного числа локально энергетически выгодных позиций вблизи межфазных границ. В частности, первые три - четыре атомных слоя со стороны циркония характеризуются энергией связи от 0,822 до 1,035 эВ для тетраэдрических и от 0,758 до 0,970 эВ для октаэдрических позиций. По мере удаления от интерфейса значения постепенно снижаются, и в глубине слоёв достигают уровня 0,486–0,554 эВ, что близко к значениям для чистого Nb.

Проведённое сравнение энергетических характеристик показало, что диффузия водорода в приграничных слоях циркония в системе Nb/Zr имеет выраженную специфику по сравнению с объёмным материалом. Для модельной системы $Zr_{36}Nb_{36}$ установлено уменьшение длины диффузионных скачков в циркониевых слоях вблизи интерфейса, а также снижение высоты диффузионных барьеров примерно на 44 %. Такой эффект объясняется значительной релаксационной деформацией решётки циркония и смещением атомов Zr в сторону межфазной границы, что облегчает перемещение атомов водорода вдоль интерфейсов. В результате скорость диффузии водорода вблизи границы Nb/Zr возрастает и становится сопоставимой с его подвижностью в объёме ниобия, оставаясь при этом заметно выше, чем в объёме циркония. Дополнительно выявлено, что средняя энергия связи водорода с атомной решёткой убывает по мере удаления от межфазной границы. Это свидетельствует о доминирующем влиянии интерфейсов на поведение внедрённых атомов: приграничные области являются наиболее энергетически выгодными позициями для локализации водорода, тогда как в глубинных слоях энергия связи постепенно снижается.

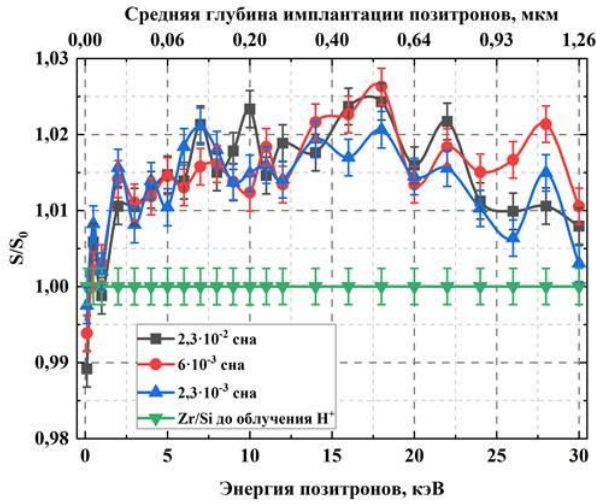
Различия в характере распределения водорода по слоям Nb и Zr также носят принципиальный характер. В цирконии уменьшение концентрации водорода происходит относительно медленно, что связано с низкой диффузионной подвижностью в α -Zr. В то же время в ниобии высокая скорость диффузии способствует активной миграции атомов водорода к межфазным границам. В итоге формируется неравномерное распределение внедрённых атомов: водород аккумулируется преимущественно вблизи интерфейсов со стороны циркония, тогда как

в объёме слоёв Zr его концентрация ближе к профилю, определяемому брэгговским распределением энергии протонного пучка.

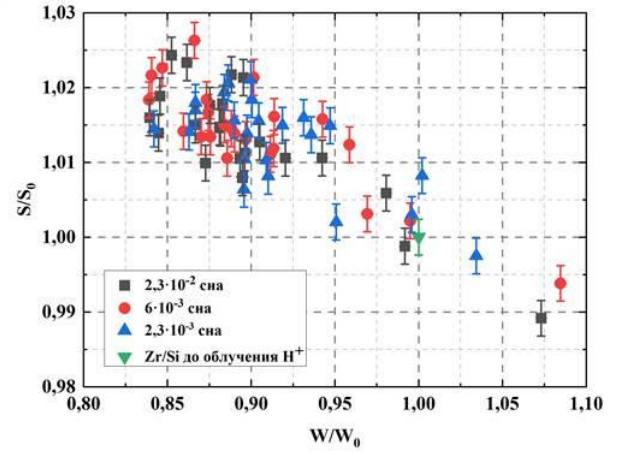
Таким образом, комплексный анализ показал, что распределение водорода в наноламинированных покрытиях Nb/Zr носит выражено неоднородный характер, формируясь под влиянием как радиационно-индуцированных повреждений, так и специфики межфазных границ. Данные ОЭСТР свидетельствуют о локализации внедрённых атомов преимущественно в приграничных областях, что согласуется с результатами ПЭМ и РСА, фиксирующих сохранение слоистой морфологии и наличие дефектных скоплений вблизи интерфейсов. Квантово-механические расчёты подтверждают, что межфазные границы обладают пониженной энергетической барьерностью для диффузии и повышенной способностью к удержанию водорода, что объясняет наблюдаемую концентрацию протонов в этих зонах. Сопоставление экспериментальных и расчётных данных позволяет заключить, что многослойная архитектура Nb/Zr способствует перераспределению и частичной стабилизации водорода на границах раздела, снижая вероятность разрушения слоистой структуры при облучении. Однако для количественной оценки характера дефектной подсистемы, её эволюции при облучении и роли межфазных границ в захвате вакансий требуется привлечение методов, чувствительных к дефектам атомного масштаба. Наиболее информативным в этом контексте является анализ с использованием позитронной аннигиляционной спектроскопии.

На рисунках 4.6–4.7 приведены зависимости параметров импульсного распределения аннигиляции позитронов для монослойных покрытий Zr и Nb в исходном состоянии и после протонного облучения. Для циркониевых покрытий (рисунок 4.6) характерно увеличение значения S-параметра по мере роста дозы во всём диапазоне энергий имплантированных позитронов. Это свидетельствует о накоплении дефектов вакансионного типа, служащих эффективными ловушками для позитронов.

Сопоставление зависимости $S(E)$ до и после облучения указывает, что с увеличением дозы протонного воздействия возрастает концентрация данных дефектов, что отражается в росте S-параметра. Дополнительный анализ диаграмм $S = f(W)$ подтверждает, что в цирконии формируется преимущественно один тип дефектов: все экспериментальные точки располагаются на одной линии в пределах статистических погрешностей. Следует подчеркнуть, что уже в исходном состоянии покрытие Zr демонстрирует повышенный уровень S-параметра, что указывает на наличие дефектов вакансионной природы, образовавшихся в процессе осаждения.



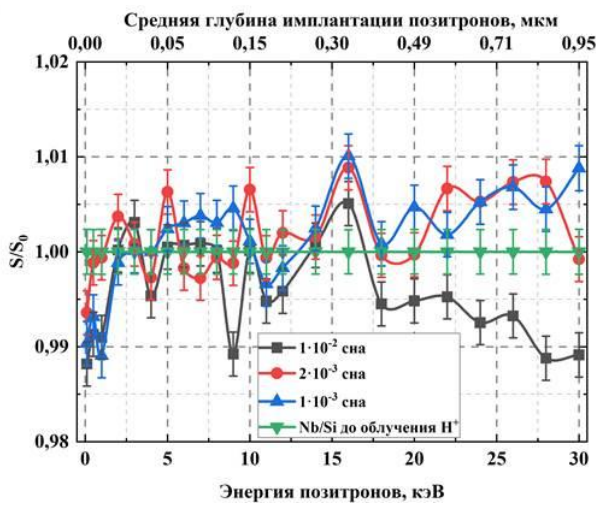
(а)



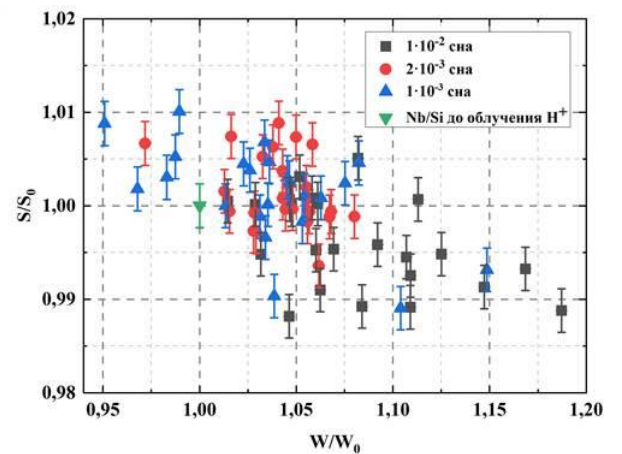
(б)

Рисунок 4.6 – Корреляционные зависимости параметра S (а) и функции $S(W)$ (б) для циркониевого покрытия толщиной ~ 1 мкм при различных уровнях радиационного повреждения

Аналогичные закономерности наблюдаются и для монослойных Nb-покрытий (рисунок 4.7). После облучения регистрируется возрастание S -параметра и незначительное смещение кривых $S(E)$ вверх относительно исходного уровня, при этом все экспериментальные точки на зависимости $S = f(W)$ также группируются вдоль одной прямой. Это позволяет заключить, что в Nb, как и в Zr, основным видом радиационно-индуцированных дефектов являются вакансии и их комплексы, концентрация которых возрастает при протонном облучении. Таким образом, проведённые исследования показали, что в монослойных покрытиях Zr и Nb под действием протонов формируются преимущественно дефекты вакансионного типа. Их накопление проявляется в увеличении S -параметра при возрастании дозы от $1 \cdot 10^{-3}$ до $2,3 \cdot 10^{-2}$ сна.



(а)



(б)

Рисунок 4.7 – Корреляционные зависимости параметра S (а) и функции $S(W)$ (б) для ниобиевого покрытия толщиной ~ 1 мкм при различных уровнях радиационного повреждения

Следует отметить, что для наноламинированных систем Nb/Zr характер радиационно-индуцированных изменений существенно отличается от монослойных покрытий. На рисунках 4.8–4.11 представлены зависимости параметров импульсного распределения аннигиляции позитронов для НЛС Nb/Zr с толщиной индивидуальных слоёв в исходном состоянии и после протонного облучения в субповерхностной области. В наноламинированных покрытиях Nb/Zr с толщиной слоёв порядка 10 нм (рисунок 4.8) наблюдается характерное поведение аннигиляционных характеристик, которое тесно связано с микроструктурными особенностями, выявленными ранее.

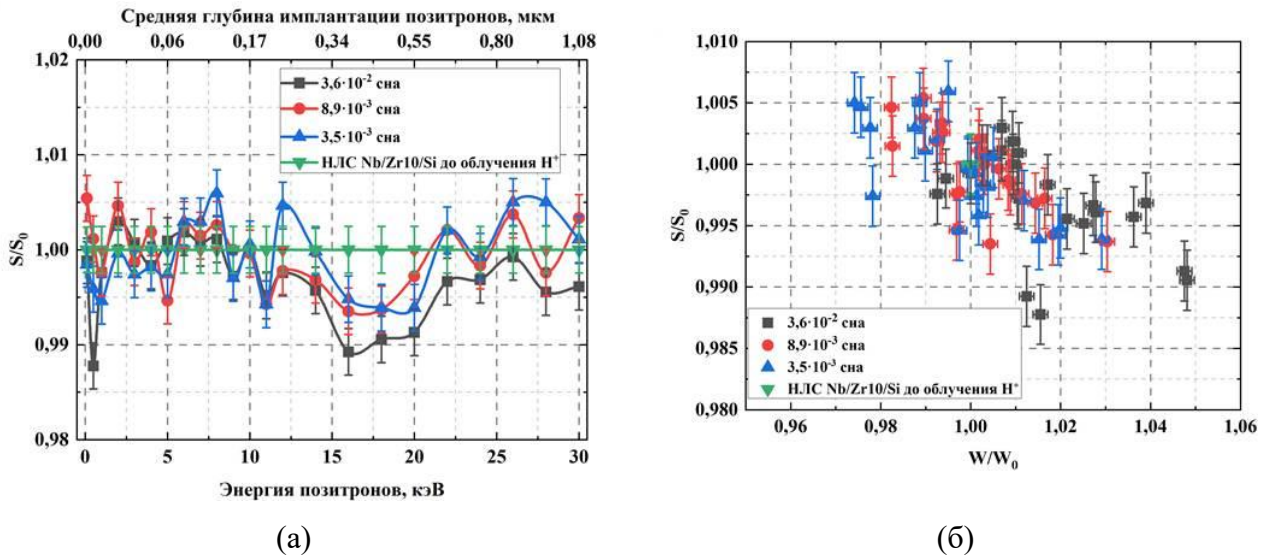
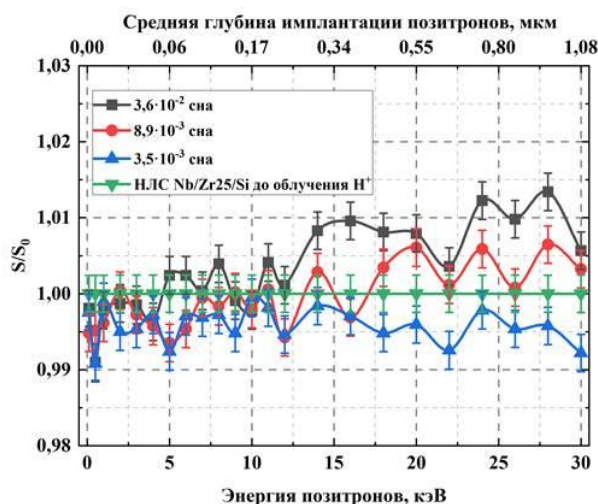


Рисунок 4.8 – Корреляционные зависимости параметра S (а) и функции $S(W)$ (б) для многослойного покрытия Nb/Zr10/Si при различных уровнях радиационного повреждения

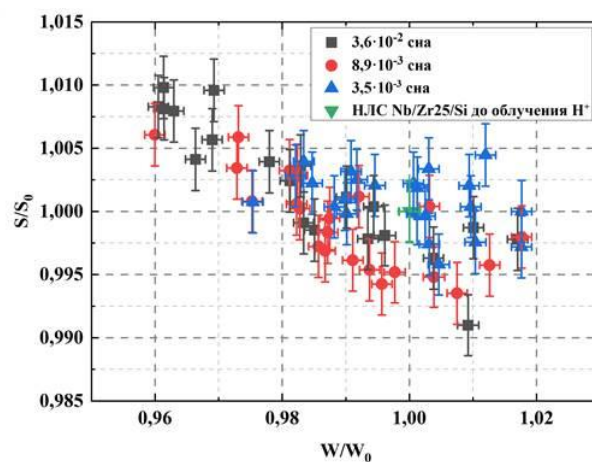
Для этих систем был установлен средний размер кристаллитов около 8 ± 3 нм, а результаты ОЭСТР и первопринципных расчетов выявили наравномерное накопление протонов и некоторые особенности аннигиляции позитронов в НЛС Nb/Zr. Такая конфигурация создает условия, при которых позитроны, обладающие средней длиной диффузии (~ 100 нм), превышающей размеры зёрен и слоев в системе, преимущественно локализируются в окружении циркония. Этому способствует как большее сродство позитронов к цирконию, так и возможное наличие у интерфейсов областей пониженной электронной плотности. В результате значения S - и W -параметров для Nb/Zr10/Si уже при энергиях имплантации выше 0,1 кэВ близки к тем, что характерны для монослойных циркониевых покрытий. Однако, в отличие от последних, в многослойные признаки радиационного накопления дефектов значительно меньше: даже при дозах облучения до $3,5 \cdot 10^{-2}$ снэ фиксируется лишь слабые колебания S -параметра относительно базового значения, который указывает на ограниченного накопление вакансионных комплексов, что хорошо согласуется с результатами ПЭМ для этой системы (появление вакансионных комплексов – рисунок 4.2). Изменения параметров ДУАЛ в целом остаются в пределах

статистической погрешности, что согласуется с ранее отмеченной стабильностью межфазных границ и ограниченной деградацией механических свойств (нанотвердость после облучения снижается незначительно по сравнению с Nb/Zr25/Si и Nb/Zr50/Si). Однако флуктуация относительных изменений параметров ДУАЛ, также может быть связана с частичной деградацией микроструктуры системы Nb/Zr10/Si, выявленное по результатам ПЭМ (признаки перехода в полукоргерентное состояние и частичная аморфизация). Другая зависимость проявляется на глубине порядка 300–500 нм, которая соответствует центральной области НЛС. Здесь фиксируется обратная тенденция: уменьшение S- и рост W-параметра относительно исходного уровня. Такое поведение можно интерпретировать как локальное снижение дефектности, вызванное перераспределением микронапряжений и релаксацией радиационно-индуцированных повреждений и дефектов. Учитывая малую толщину слоёв и высокую плотность межфазных границ, система Nb/Zr10/Si демонстрирует способность перераспределять возникающие дефекты, однако проявляет признаки микроструктурной деградации.

В наноламинированных покрытиях Nb/Zr25/Si поведение аннигиляционных характеристик во многом схоже с системой Nb/Zr10/Si при низких дозах облучения (около $3,5 \cdot 10^{-3}$ сна): существенных изменений параметров формы ДУАЛ не фиксируется, а все экспериментальные значения зависимости $S = f(W)$ располагаются вдоль одной прямой (рисунок 4.9).



(а)

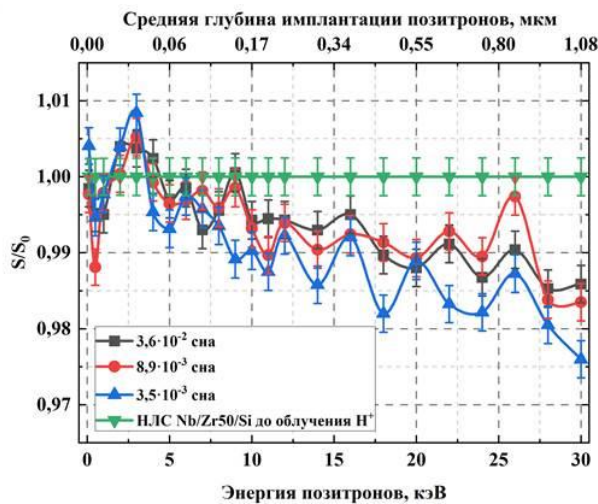


(б)

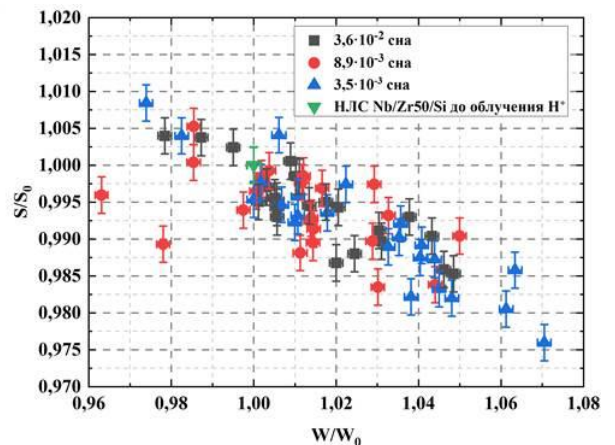
Рисунок 4.9 – Корреляционные зависимости параметра S (а) и функции S(W) (б) для многослойного покрытия Nb/Zr25/Si при различных уровнях радиационного повреждения

Это указывает на сохранение доминирующего типа дефектных ловушек и стабильность основных центров аннигиляции позитронов, что хорошо согласуется с ранее показанной устойчивостью межфазных границ в таких системах. Однако при увеличении дозы облучения до максимальных значений ($3,5 \cdot 10^{-2}$ сна) наблюдается заметное, хотя и умеренное, повышение S-

параметра и снижение W -параметра в области энергий внедряемых позитронов 13–30 кэВ. Эта область соответствует глубинам порядка 300–900 нанометров, то есть центральной зоне покрытия. Повышение S и снижение W отражает рост концентрации вакансий и их кластеров, что согласуется с общей картиной дефектообразования, выявленной для систем Nb/Zr малой толщины методом ПЭМ. Особенностью образцов Nb/Zr25/Si является то, что при высоких дозах облучения фиксируются также внешние изменения – в ряде случаев отмечались признаки механического повреждения и частичного отслоения покрытия. Этот эффект можно связать с изменением радиационно-индуцированных напряжений и их релаксацией вблизи границы «покрытие - подложка». В то же время, анализ зависимости $S = f(W)$ показывает, что даже в этих условиях преобладающие центры захвата позитронов сохраняют свою природу: все экспериментальные точки продолжают укладываться на одну прямую, что указывает на отсутствие смены доминирующего типа дефектов. В наноламинированных покрытиях Nb/Zr50/Si аннигиляционные измерения демонстрируют выраженную особенность, отличающую эту систему от Nb/Zr10/Si и Nb/Zr25/Si (рисунок 4.10).



(а)



(б)

Рисунок 4.10 – Корреляционные зависимости параметра S (а) и функции $S(W)$ (б) для многослойного покрытия Nb/Zr50/Si при различных уровнях радиационного повреждения

При имплантации позитронов глубже ~ 150 нм фиксируется существенное снижение S -параметра при одновременном росте W -параметра, что указывает на уменьшение доли вакансий и вакансионных комплексов. Такой результат можно интерпретировать как проявление эффективной релаксации радиационно-индуцированных дефектов в данной конфигурации многослойной архитектуры. Микроструктурные исследования показали, что Nb/Zr50/Si характеризуется стабильной столбчатой морфологией с размером кристаллитов порядка 35 ± 15 нм и четко выраженными некогерентными границами раздела. Эти границы выступают в роли стоков для точечных дефектов и способствуют перераспределению внутренних напряжений. В

отличие от систем с меньшей толщиной слоёв (10–25 нм), где ограниченное и локальное накопление дефектов проявляется уже при средних дозах облучения, для Nb/Zr50/Si влияние протонного воздействия оказывается менее разрушительным: аннигиляционные параметры после облучения остаются в пределах экспериментальной погрешности, что указывает на отсутствие значимых изменений в концентрации дефектов с увеличением дозы.

Снижение S-параметра на глубинах, соответствующих центральной зоне покрытия согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа, где для Nb/Zr50/Si фиксировалось уменьшение межплоскостного расстояния для Zr(002) при сохранении стабильности Nb(110). Это свидетельствует о перераспределении напряжений и частичной релаксации повреждений, возникающих в слоях циркония, за счет аннигиляции дефектов. Дополнительное подтверждение этому дают данные по механическим свойствам: нанотвердость Nb/Zr50/Si после облучения снижается лишь на ~25 %, что меньше, чем для Nb/Zr10/Si и Nb/Zr25/Si, указывая на более высокую устойчивость данной конфигурации. Важным результатом является и то, что при любых степенях радиационного повреждения зависимость $S = f(W)$ остаётся линейной, а значит, преобладающий тип дефектов сохраняется неизменным. Таким образом, в системе Nb/Zr50/Si не происходит перехода к другому механизму аннигиляции позитронов, что ещё раз подтверждает её стабильность.

Таким образом, становится возможным обсуждать проявление эффекта самозалечивания радиационных дефектов. Снижение S-параметра при облучении указывает на то, что часть точечных дефектов не накапливается, а эффективно рекомбинирует за счёт взаимодействия с межфазными границами. Последние, выступая в роли активных стоков, обеспечивают не только захват дефектов, но и создают условия для их аннигиляции, что согласуется с результатами *ab initio* расчетов. В результате многослойная архитектура с толщиной слоёв порядка 50 нм демонстрирует способность к саморегуляции: повреждения, возникающие под воздействием протонов, перераспределяются и частично устраняются в процессе облучения.

В многослойной системе Nb/Zr100/Si при различных степенях радиационного повреждения фиксируется устойчивая картина поведения аннигиляционных характеристик, однако наиболее заметные изменения параметров S и W наблюдаются в диапазоне энергий внедрения позитронов ~0,1–20 кэВ, что соответствует глубине около 50–550 нм (рисунок 4.11). В этой области регистрируется снижение параметра S при одновременном росте параметра W по сравнению с исходным состоянием. Такое поведение указывает не на накопление, а на частичное самозалечивание радиационно-индуцированных дефектов: формирующиеся вакансии и смещения атомов не фиксируются в системе в устойчивом виде, а перераспределяются или аннигилируют вблизи межфазных границ. Этот вывод хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа, согласно которым в системе Nb/Zr100/Si после облучения

фиксируется уменьшение межплоскостных расстояний как в циркониевых, так и в ниобиевых слоях, что отражает перераспределение внутренних напряжений по толщине покрытия.

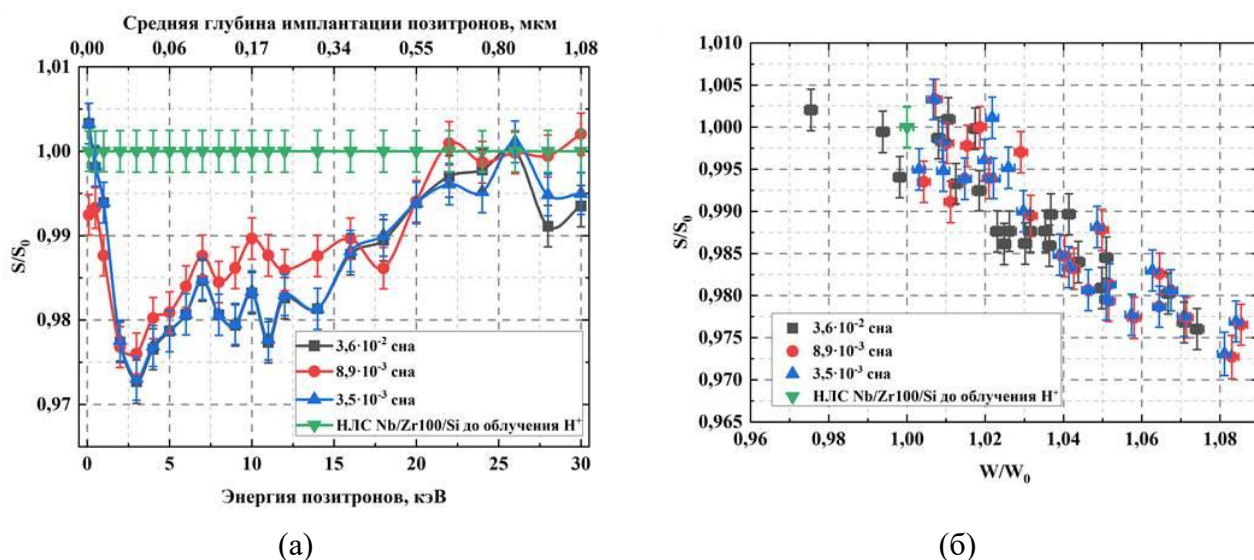


Рисунок 4.11 – Корреляционные зависимости параметра S (а) и функции S(W) (б) для многослойного покрытия Nb/Zr100/Si при различных уровнях радиационного повреждения

Возможные механизмы этого эффекта могут быть как минимум двух типов. Первый связан с прямой аннигиляцией радиационно-индуцированных вакансий и их кластеров, которая сопровождается последующей релаксацией внутренних напряжений. Такой сценарий согласуется с наблюдаемым снижением S-параметра, стабильностью формы дифракционных рефлексов и минимальными изменениями механических свойств после облучения. Второй механизм опирается на напряжённо-управляемую миграцию дефектов и внедрённых протонов: локальные поля деформаций у межфазных границ снижают барьеры диффузии и способствуют захвату дефектов на интерфейсах. Подтверждением этого являются расчёты, показавшие уменьшение диффузионных барьеров в приграничных слоях Zr, а также рентгеноструктурные данные, свидетельствующие о перераспределении напряжений. В реальной системе оба механизма могут действовать совместно: часть дефектов аннигилирует напрямую, а оставшиеся перераспределяются благодаря напряжённому состоянию и высокой плотности межфазных границ. Следует подчеркнуть, что имеющийся комплекс данных не позволяет однозначно разделить вклад каждого механизма, и для окончательного вывода необходимы дополнительные эксперименты, включая *in-situ* исследования аннигиляционных характеристик и прямые измерения напряжённого состояния покрытий при облучении.

В отличие от систем с меньшей толщиной слоёв (10 и 25 нм), где фиксировались признаки деградации межфазных границ и локальной аморфизации, в Nb/Zr100/Si интерфейсы сохраняют устойчивость, а дефекты эффективно компенсируются на уровне локальной перестройки кристаллической решётки. Дополнительным подтверждением служат механические испытания:

после облучения нанотвёрдость этой системы практически не изменяется, также, как и модуль Юнга (154 ± 10 ГПа). Эти результаты подчёркивают способность Nb/Zr100/Si сохранять исходные механические свойства даже при дозах до $3,5 \cdot 10^{-2}$ сна. Таким образом, система Nb/Zr100/Si демонстрирует ярко выраженный эффект самозалечивания радиационных дефектов, который обусловлен сочетанием перераспределения внутренних напряжений и высокой структурной стабильности слоистой архитектуры.

Проведённые исследования показали, что наноламинированные системы Nb/Zr в целом демонстрируют высокую устойчивость к протонному облучению с локализацией радиационных повреждений в субповерхностной области в диапазоне доз до $3,5 \cdot 10^{-2}$ сна. Для всех исследованных конфигураций сохраняется исходная многослойная архитектура, что подтверждается методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Для всех НЛС наблюдаются эффекты самозалечивания радиационных дефектов. Эти эффекты проявляются в снижении концентрации вакансионных комплексов и перераспределении внутренних напряжений, что приводит к сохранению или даже локальному улучшению структурного состояния без значимой деградации механических свойств. Однако в системах с малой толщиной слоёв (10 и 25 нм) эти процессы, по-видимому, приводят к локальной деградации интерфейсов и частичной аморфизации, тогда как покрытия с толщиной слоёв 50 и 100 нм сохраняют более высокую стабильность.

Таким образом, закономерности, выявленные в разделе 4.1, указывают на то, что радиационно-индуцированные изменения в наноламинированных покрытиях Nb/Zr определяются как размерами индивидуальных слоёв, так и их способностью перераспределять напряжения и дефекты. Однако остаётся открытым вопрос о природе центров, ответственных за захват позитронов. Для более глубокого понимания механизмов формирования и самозалечивания радиационных дефектов необходимо провести расчёты электронной структуры из первых принципов. Они позволяют выявить особенности распределения электронной плотности в окрестности межфазных границ и оценить влияние локальных изменений структуры на процессы аннигиляции позитронов. При этом полученные результаты также указывают на необходимость расширения изучения поведения радиационных дефектов в зоне «покрытие-подложка», а также при более высокой дозовой нагрузке, чтобы оценить устойчивость НЛС в условиях, приближённых к реальным эксплуатационным.

4.2 Закономерности изменения свойств и структурно-фазового состояния Nb/Zr при протонном облучении с локализацией повреждений вблизи границы «покрытие-подложка»

Расчёты атомной релаксации показали, что вблизи межфазной границы смещения атомов циркония значительно превышают смещения атомов ниобия. Максимальные сдвиги в первых атомных слоях составляют 1,090 Å для Zr и 0,348 Å для Nb, во втором атомном слое – 0,869 Å и 0,229 Å соответственно. В более удалённых слоях значения смещений уменьшаются и не превышают 0,2 Å, что указывает на локализованный характер структурных искажений. Эти результаты хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, где было зафиксировано, что накопление микродеформаций в циркониевых слоях заметно выше, чем в ниобиевых. Анализ распределения электронной плотности в окрестности межфазной границы плёнки $Zr_{63}Nb_{40}$ показал выраженную асимметрию между слоями Nb и Zr (рисунок 4.12).

В циркониевых слоях, непосредственно примыкающих к границе, формируются характерные зоны разреженной электронной плотности, обусловленные смещением атомов Zr в сторону интерфейса. По мере удаления от границы число таких зон возрастает, но их размер уменьшается, а уже в четвёртом атомном слое, где структура близка к идеальной гексагональной решётке, они полностью исчезают. В слоях ниобия подобные зоны практически отсутствуют, что указывает на более стабильное кристаллическое окружение. Таким образом, основным центром захвата позитронов в наноламинированных системах Nb/Zr являются именно эти локальные зоны разрежения электронной плотности в циркониевых слоях на межфазных границах. Их происхождение напрямую связано с неравномерными атомными смещениями и накоплением микродеформаций вблизи интерфейсов, что согласуется с данными ПЭМ, РСА и аннигиляционной спектроскопии. Таким образом, для наноламинированных систем Nb/Zr как в исходном состоянии, так и после протонного облучения характерным и устойчивым центром захвата позитронов выступают локальные зоны разреженной электронной плотности в циркониевых слоях вблизи межфазных границ.

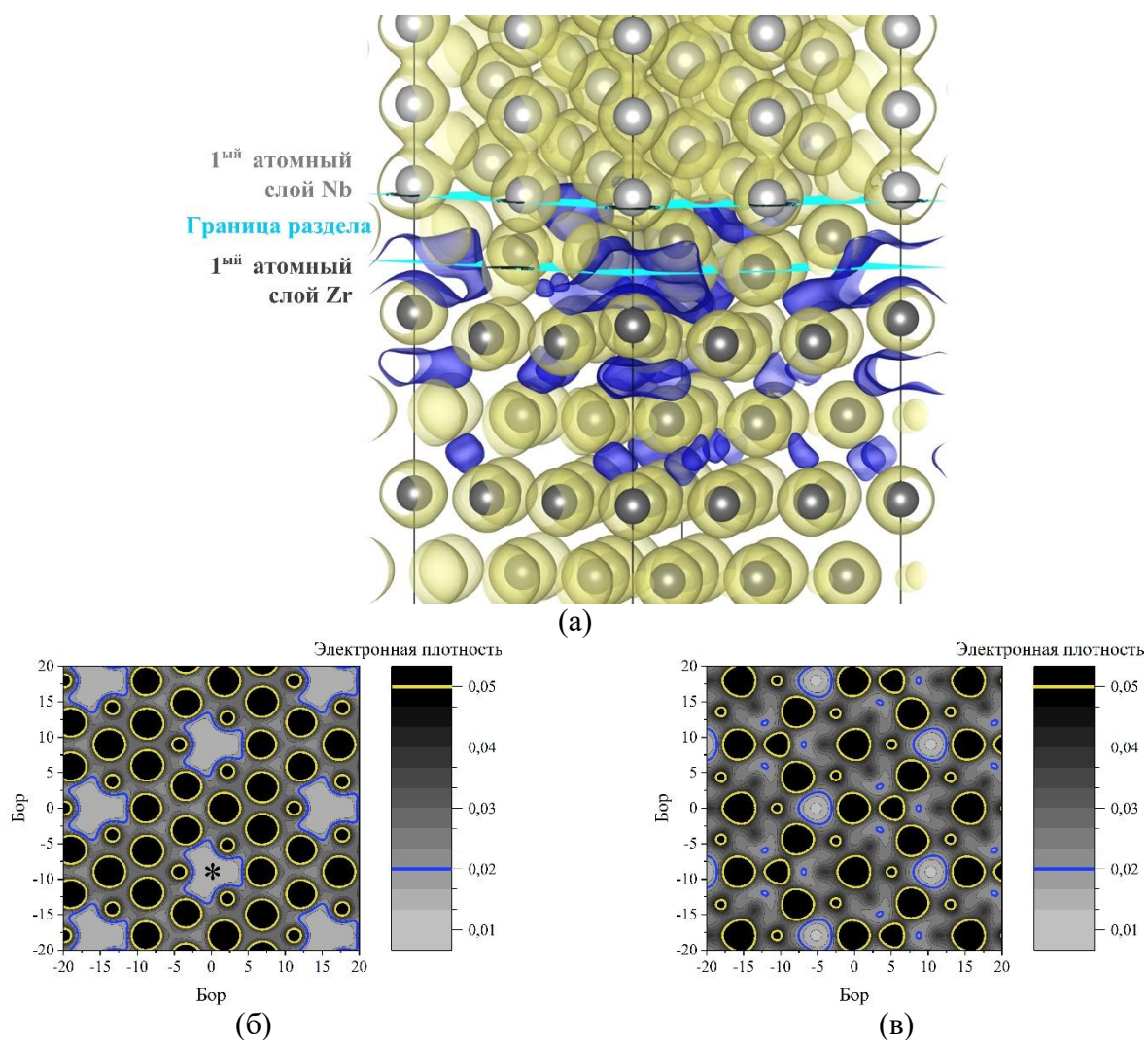


Рисунок 4.12 – Распределение электронной плотности в интерфейсных областях системы $Zr_{63}Nb_{40}$: (а) граница раздела, (б) приповерхностные слои Zr, (в) приповерхностные слои Nb. Синяя и серая изоповерхности (а) соответствуют плотностям заряда 0,02 и 0,05 электрон/Бор³ соответственно. Зоны пониженной электронной плотности отмечены (*). Цветовая шкала (б, в) в единицах электрон/Бор³

Аналогично подходу, описанному в разделе 4.1, для оценки пространственного распределения имплантированных протонов в НЛС Nb/Zr выполнено дополнительное моделирование методом Монте-Карло в пакете SRIM-2013 [177].

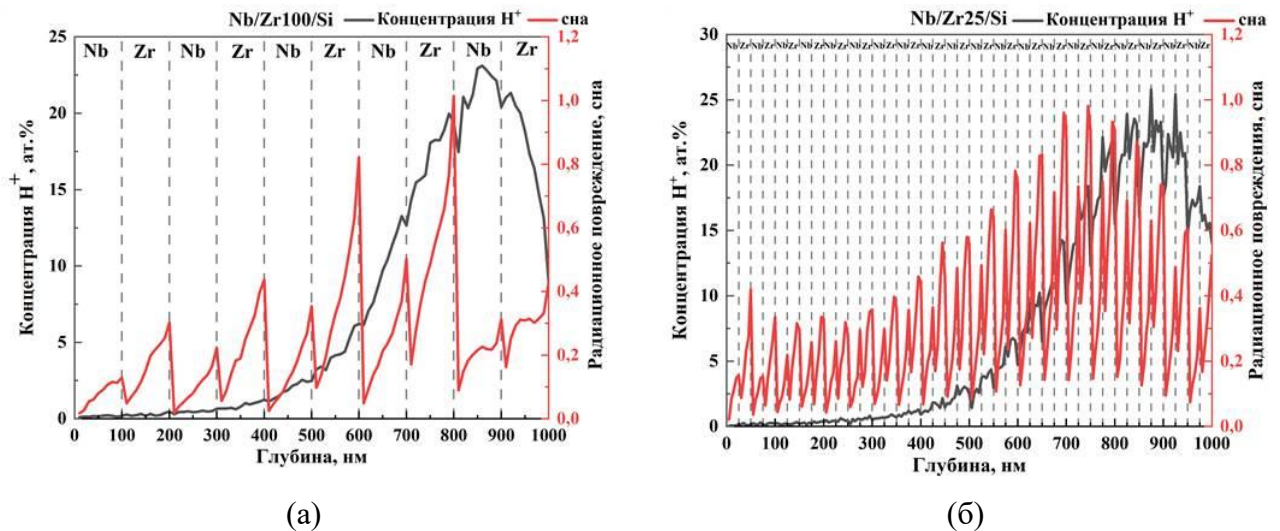


Рисунок 4.13 – Распределение радиационных повреждений и концентрации имплантированных протонов по глубине в образцах, облученных протонами с энергией 900 кэВ с использованием 11 мкм алюминиевого поглотителя: (а) Nb/Zr100/Si, (б) Nb/Zr25/Si

Моделирование охватывало системы Nb/Zr25/Si и Nb/Zr100/Si с суммарной толщиной покрытия $\approx 1 \pm 0,1$ мкм (рисунок 4.13). Для воспроизведения условий эксперимента в расчётах использовался нормально падающий пучок протонов с энергией 900 кэВ; для формирования требуемого профиля пробега частиц в пучке включён алюминиевый поглотитель толщиной 11 мкм. Статистика расчёта составляла $5 \cdot 10^5$ падающих протонов, что обеспечивает сглаживание стохастических флуктуаций и получение надёжных распределений по глубине для внедренных протонов и профиля радиационных повреждений.

Моделирование методом SRIM для режима с алюминиевым поглотителем 11 мкм показало, что при энергии пучка 900 кэВ основная часть протонов теряет энергию и останавливается внутри многослойного покрытия, тогда как доля частиц, достигающих кремниевой подложки, остаётся незначительной. На рассчитанных профилях чётко видна периодическая модуляция плотности внедрения и смещений по глубине, обусловленная попеременным чередованием слоёв Zr и Nb с различной останавливающей способностью: эти колебания коррелируют с положением интерфейсов. Максимум брэгговского пика при выбранных параметрах локализуется на глубине ≈ 800 нм, то есть ближе к границе «покрытие–подложка». На основании принятых флюенсов и времени экспозиций для серий облучений были получены приведённые эквивалентные уровни повреждений: при 60, 90 и 120 мин экспозиции – соответственно примерно 0,5; 0,75 и 1,0 сна, что для стандартных материалов охватывает те уровни повреждений, при которых микроструктурные процессы переходят от локального накопления дефектов к их агрегации и потенциальному влиянию на макроскопические свойства.

Результаты рентгеноструктурного анализа НЛС Nb/Zr до и после протонного облучения с локализацией радиационных повреждений вблизи границы «покрытие-подложка» представлены на рисунке 4.14.

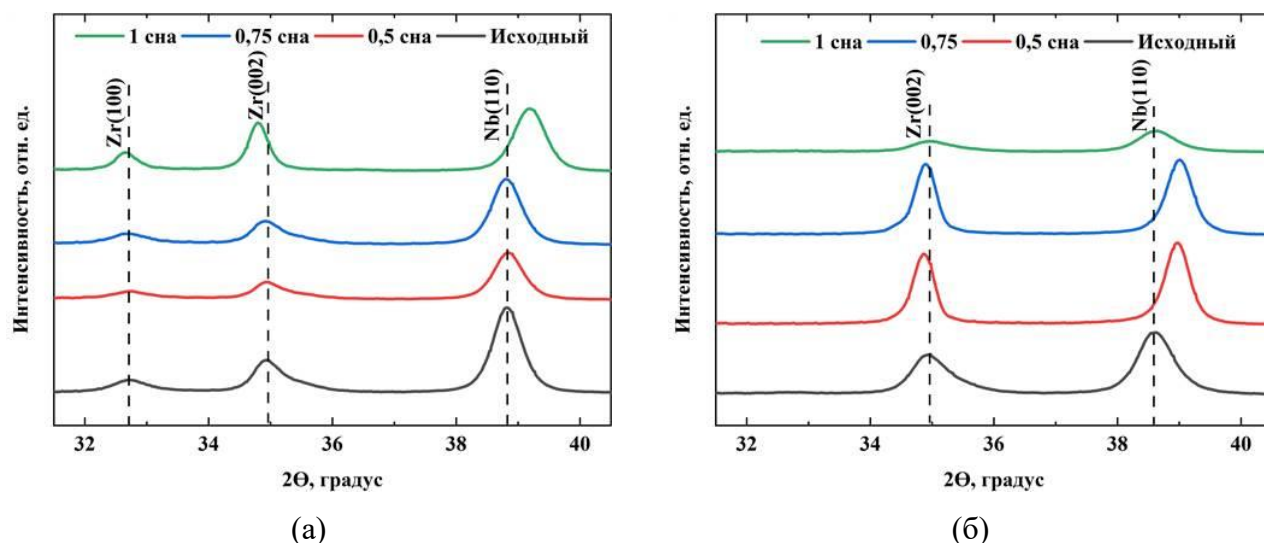


Рисунок 4.14 – Результаты PCA НЛС Nb/Zr100/Si (а) и НЛС Nb/Zr25/Si (б) в исходном состоянии и после облучения протонами

Для рассматриваемых конфигураций набор дифракционных рефлексов зависит от периодичности слоёв: для Nb/Zr100/Si отчётливо видны рефлексы Zr(100), Zr(002) и Nb(110), тогда как у Nb/Zr25/Si сохраняются в основном Zr(002) и Nb(110). В таблице 4.3 представлены изменения межплоскостного расстояния Δd , вызванные протонным облучением с локализацией вблизи границы «пленка-подложка».

Таблица 4.3 – Изменение межплоскостного расстояния Δd под воздействием протонного облучения НЛС Nb/Zr100/Si и НЛС Nb/Zr25/Si

Образец	Плоскость отражения	Δd , Å		
		0.5 сна	0.75 сна	1 сна
Nb/Zr25/Si	Zr(002)	0,0040	0,0021	-0,0030
	Nb(110)	-0,0191	-0,0212	0
Nb/Zr100/Si	Zr(002)	-0,0012	0,0006	0,0107
	Nb(110)	-0,0011	-0,0003	-0,0220
	Zr(100)	-0,0011	0,0048	0,0067

В исходном состоянии соответствующие значения для эталонных недеформированных кристаллитов составляют: $d(\text{Zr}100) = 3,232 \text{ Å}$, $d(\text{Zr}002) = 2,574 \text{ Å}$, $d(\text{Nb}110) = 2,334 \text{ Å}$. В слоях НЛС эти величины смещены: для Nb/Zr100/Si $d(\text{Zr}100) = 2,735 \text{ Å}$, $d(\text{Zr}002) = 2,566 \text{ Å}$, $d(\text{Nb}110) = 2,319 \text{ Å}$; для Nb/Zr25/Si $d(\text{Zr}002) = 2,567 \text{ Å}$ и $d(\text{Nb}110) = 2,328 \text{ Å}$. Уже эти числовые сдвиги указывают на наличие преобладающих латеральных сжимающих напряжений в исследованных покрытиях. При увеличении степени радиационных повреждений наблюдаются качественно

разные отклики у НЛС с различной толщиной слоёв. В Nb/Zr100/Si при уровне повреждений 0,75 сна существенных смещений рефлексов не фиксируется; при дальнейшем нарастании дозы до 1 сна проявляется раздельное смещение: рефлексы циркония смещаются в сторону меньших углов, что говорит о наличии растягивающих напряжений, тогда как рефлексы ниобия – в сторону больших, то есть о наличии сжимающих напряжений. Для Nb/Zr25/Si поведение иное: положение рефлексов Zr остаётся практически неизменным в исследованном диапазоне доз, тогда как рефлексы Nb демонстрируют заметные вариации (смещение к большим углам при $\sim 0,75$ сна и возвращение к исходным позициям при ~ 1 сна). Эти изменения интерпретируются как свидетельство опосредованных изменений межплоскостных расстояний и, следовательно, как признак возникновения и эволюции остаточных макро- и микронапряжений в слоях.

Уширение и снижение интенсивности дифракционных максимумов после облучения отражают изменение дисперсии параметров решётки в масштабе зерна (микронапряжения) и/или уменьшение размера областей когерентного рассеяния. Для количественной оценки этих эффектов построена зависимость отношения полной ширины на полувысоте облучённого и исходного состояния ($\text{FWHM}/\text{FWHM}_0$) для ключевых рефлексов (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Соотношение полной ширины на полувысоте специфических дифракционных рефлексов облученных (FWHM) и исходных (FWHM_0) образцов НЛС Nb/Zr100/Si и НЛС Nb/Zr25/Si

Образец	Плоскость отражения	$\text{FWHM}/\text{FWHM}_0$		
		0,5 сна	0,75 сна	1 сна
Nb/Zr25/Si	Zr(002)	0,555	0,553	1,265
	Nb(110)	0,701	0,845	1,108
Nb/Zr100/Si	Zr(002)	1,047	1,030	0,586
	Nb(110)	0,985	1	1,061
	Zr(100)	1,355	1,171	0,540

Для Nb/Zr100/Si при 0,75 сна наблюдается уширение рефлекса Zr(100) при практически неизменных параметрах Zr(002) и Nb(110); повышение дозы до 1 сна сопровождается дополнительно уширением Nb(110) и одновременным сокращением ширины Zr(100) и Zr(002). В Nb/Zr25/Si изменения FWHM выражены более явно: сначала (при переходе $0,5 \rightarrow 0,75$ сна) наблюдается уменьшение ширины рефлексов, а при дальнейшем увеличении дозы до 1 сна происходит обратный рост FWHM с одновременным снижением интенсивности. На основании совокупности смещений и уширений можно выделить два наблюдаемых режима реагирования НЛС на протонное облучение. В одних образцах преобладают макроскопические матричные смещения (смещение пиков), в других – растут микронапряжения и структурная разупорядоченность (уширение и потеря интенсивности). Интересно, что эти режимы в практических измерениях оказываются в значительной мере взаимоисключающими: то есть для

конкретного рефлекса либо наблюдается преимущественно изменение позиции (макронапряжение), либо – увеличение ширины (микронапряжение/локальная дефектность). Такое взаимоисключение легко соотнести с двумя взаимосвязанными процессами: (i) движением и перераспределением дефектов к эффективным стокам (интерфейсам), что может приводить к релаксации микроструктурных напряжений и сжатию локально деформированных слоев (уменьшение FWHM); и (ii) накоплением/перераспределением упругих деформаций и интерфейсных смещений при интенсивной миграции дефектов и дислокаций, что проявляется как сдвиг пиков (рост макронапряжения) и падение интенсивности.

Рентгеноструктурный анализ наноламинированных систем Nb/Zr при протонном облучении с брэгговским максимумом, смещённым в область, близкую к границе «покрытие-подложка», выявил качественно отличную от субповерхностной картину эволюции кристаллической структуры. Важнейшей особенностью этого режима является значительно большая максимальная доза: при облучении с брэгговским пиком, локализованным возле подложки, величины приведённого уровня повреждений достигали порядка 0,5–1,0 сна, тогда как при субповерхностной локализации максимальные дозы ограничивались величиной $\sim 3,5 \cdot 10^{-2}$ сна. Эта разница по порядку величины детерминирует как амплитуду изменений рентгеновских параметров, так и преобладающий механизм структурной реакции. Анализ набора дифракционных рефлексов показывает устойчивую зависимость спектра от периодичности слоёв: в образцах с крупной периодикой (Nb/Zr100/Si) сохраняется более широкий набор рефлексов (включая Zr(100), Zr(002) и Nb(110)), тогда как в системах с уменьшенной толщиной слоёв (Nb/Zr25/Si и тоньше) спектр сужается до наиболее интенсивных максимумов Zr(002) и Nb(110). Это отражает уменьшение объёма когерентного рассеяния и усиленную ориентированную текстуру при уменьшении толщины слоёв и остаётся устойчивым признаком исходной архитектуры до момента облучения.

При облучении с глубокой локализацией брэгговского пика (вблизи границы «плёнка-подложка») по мере нарастания дозы до 1 сна наблюдаются систематические и разнонаправленные смещения позиций пиков: рефлексы циркония в ряде случаев смещаются в сторону меньших дифракционных углов (что эквивалентно увеличению межплоскостного расстояния d), тогда как рефлексы ниобия демонстрируют смещение в сторону больших углов (уменьшение d). Такое разнонаправленное поведение указывает на возникновение контрастных макронапряжений в компонентах многослойного покрытия и на различный отклик слоёв Zr и Nb на аккумулированные дефекты и релаксацию структуры при высоких дозах.

Параллельно изменениям позиций рефлексов наблюдаются дозозависимые преобразования их ширины и интенсивности. Для ряда НЛС фиксируется увеличение FWHM и снижение интенсивности при переходе к высоким уровням повреждений – это традиционно

интерпретируется как признак роста микронапряжений и/или уменьшения размера областей когерентного рассеяния вследствие укрупнения дефектных скоплений или уменьшения областей когерентного рассеяния. Вместе с тем в ряде режимов наблюдается противоположная картина: на начальных стадиях нарастания доз (переход от низких значений к $\sim 0,5\text{--}0,75$ сна) для некоторых рефлексов фиксируется уменьшение ширины (снижение локальных микронапряжений), а при дальнейшем увеличении до ~ 1 сна опять происходит их уширение. Такая нелинейная, дозозависимая динамика FWHM указывает на наличие конкурентных процессов – временной релаксации локальных напряжений на ранних стадиях и последующей структурной деградации при более высокой аккумуляции смещений.

Сопоставление данных для двух сценариев локализации повреждений подчёркивает ключевую роль глубины энерговыведения. При субповерхностной локализации (максимальная доза $\leq 3,5 \cdot 10^{-2}$ сна) изменения позиций и ширин рефлексов в основном малы и зачастую укладываются в рамки статистической неопределённости; в этом режиме многослойная архитектура сохраняет свою слоистость и порядок. При глубоких облучениях (до 1 сна) спектр реакций становится более выраженным: возрастают амплитуды смещений d , усиливается анизотропия откликов разных фаз и отчетливее проявляются эффекты как макро-, так и микронапряжений. Кроме того, для тонкопериодических систем (толщины слоёв ≤ 25 нм) влияние глубокой локализации оказывается более существенным – наблюдаются более значимые изменения FWHM и падение интенсивности рефлексов, что свидетельствует о большей уязвимости систем с малой толщиной слоев к накоплению дефектной неоднородности при высоких дозах.

Важным наблюдением является взаимоисключающая природа доминирующих эффектов: либо смещение пиков (макронапряжение/интерфейсные смещения), либо расширение пиков (микронапряжение/локальная дефектность) доминирует для конкретного рефлекса и конкретного режима облучения. Эта картина согласуется с идеей о том, что при радиационной нагрузке система может перераспределять накопившиеся смещения несколькими путями – либо локальной аннигиляцией и релаксацией (уменьшение FWHM на некоторой стадии), либо перераспределением дефектов и пластической перестройкой интерфейсов (сдвиги пиков и уменьшение их интенсивности).

Таким образом, рентгеноструктурный анализ при облучении, локализованном вблизи границы «покрытие-подложка», показал более выраженные и многокомпонентные реакции Nb/Zr, чем при субповерхностной локализации, главным образом вследствие существенно большей максимальной дозы (до ~ 1 сна против $\sim 3,5 \cdot 10^{-2}$ сна). Толщина индивидуальных слоёв выступает дополнительным управляющим параметром: тонкие слои легче переходят в режимы

локальной дефектной деградации, тогда как толстые слои демонстрируют большую устойчивость и склонность к частичной релаксации напряжений.

Анализ распределения элементов в НЛС Nb/Zr100/Si после протонного облучения выполнялся по методике, изложенной в разделе 2.8. Полученные профили представлены на рисунке 4.15.

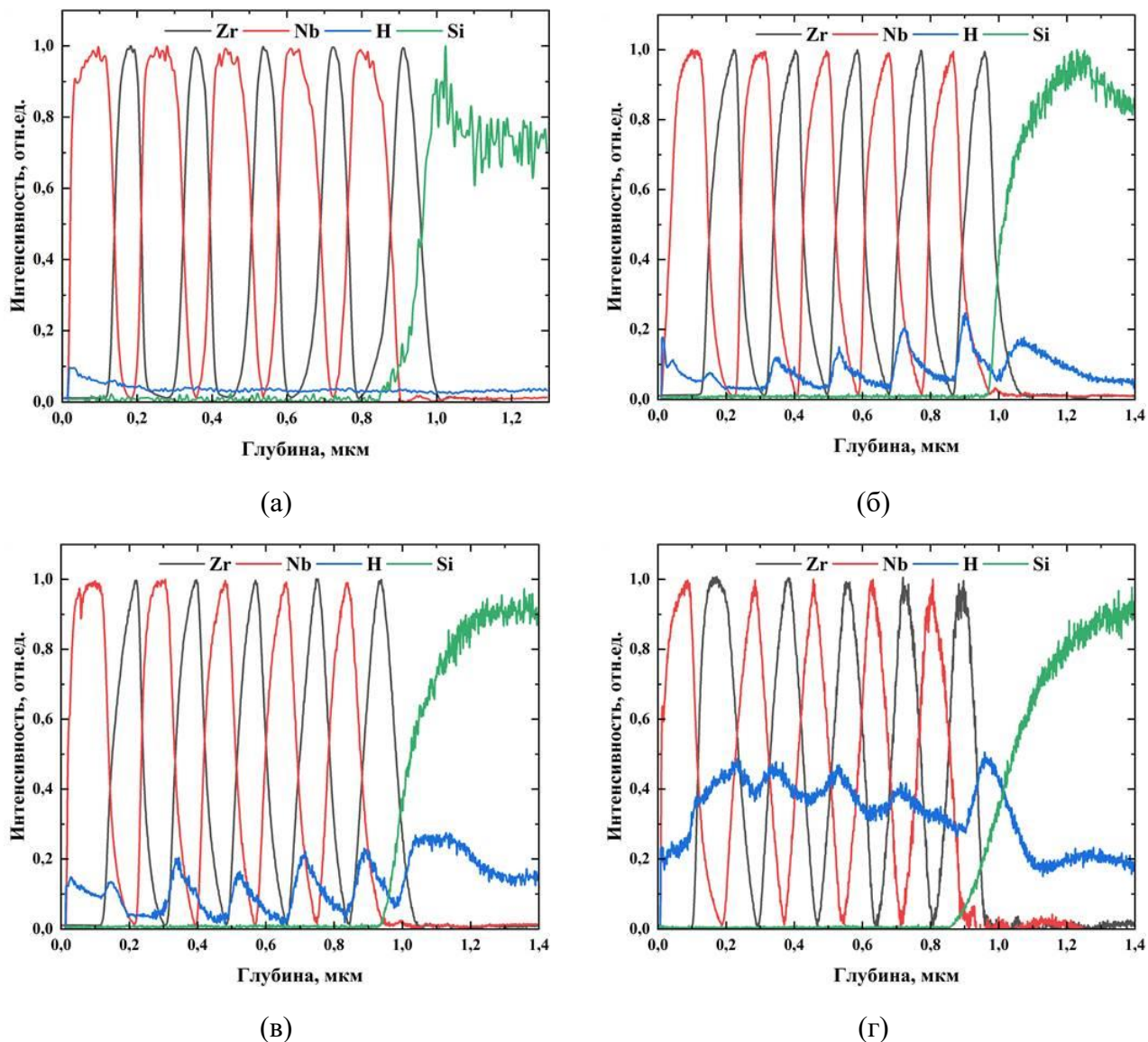


Рисунок 4.15 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для НЛС Nb/Zr100/Si с различной после протонного облучения с локализацией повреждений вблизи границы «пленка-подложка» (а), 0,5 сна (б), 0,75 сна (в), 1 сна (г)

Анализ распределения элементов в НЛС Nb/Zr100/Si после протонного облучения (рисунок 4.15) показал, что внедрённый водород локализуется преимущественно вблизи межфазных границ, формируя сегрегационный асимметричный профиль. Под этим понимается пространственно неравномерное распределение с выраженными максимумами концентрации на

границах Nb/Zr и существенно меньшими значениями на границах Zr/Nb. При этом заметная часть водорода сосредоточена в циркониевых слоях у интерфейсов, тогда как в объёме ниобиевых слоёв накопление ограничивается растворимостью. Такое распределение хорошо объясняется результатами расчётов диффузии: в циркониевых слоях вблизи интерфейсов наблюдается уменьшение длины диффузионных скачков и снижение высоты барьеров примерно на 40–45 % по сравнению с объёмным цирконием. Эти эффекты обусловлены релаксационной деформацией решётки и смещением атомов Zr в сторону межфазной границы, что облегчает перемещение атомов водорода вдоль интерфейсов. В результате подвижность водорода у границы Nb/Zr возрастает и становится сопоставимой с его диффузией в объёме ниобия, оставаясь при этом выше, чем в объёме циркония. Дополнительно средняя энергия связи водорода с атомной решёткой уменьшается при приближении к интерфейсу, что способствует его захвату именно в этих областях.

Сравнение с результатами субповерхностного облучения (раздел 4.1) показывает, что характер распределения водорода сохраняется в обоих случаях, однако различается выраженность эффекта. При малых дозах ($\leq 3,5 \cdot 10^{-2}$ сна) накопление водорода было более равномерным, а интерфейсы проявляли себя как стоки лишь умеренно. В условиях же более высоких доз (до 1 сна) и локализации повреждений вблизи границы «плёнка-подложка» роль интерфейсов усиливается, что приводит к формированию более отчётливого асимметричного профиля. Таким образом, поведение водорода подтверждает доминирующее влияние интерфейсов на процессы диффузии и сегрегации при облучении, а также их ключевую роль в эволюции дефектно-примесного состояния НЛС Nb/Zr.

На рисунке 4.16 представлена зависимость параметра S от энергии позитронов для НЛС Nb/Zr100/Si и Nb/Zr25/Si до и после протонного облучения с дозой до 1 сна с локализацией радиационных повреждений вблизи границы «пленка-подложка».

Зависимости $S(E)$ для Nb/Zr25/Si и Nb/Zr100/Si следует рассматривать в контексте трёх ключевых обстоятельств, выявленных ранее: (i) наличие доминирующего центра захвата позитронов – локальных зон разреженной электронной плотности в циркониевых слоях у интерфейсов; (ii) соотношение длины диффузии термализованных позитронов (порядка 100 нм) с размерами кристаллитов и толщиной слоёв; (iii) пространственное распределение протонных повреждений. В исходном состоянии для Nb/Zr25/Si фиксируется немонотонное изменение S при энергиях позитронов до ≈ 9 кэВ. Этот эффект отражает преимущественную аннигиляцию в циркониевых подсистемах у интерфейсов: позитроны с малой энергией задерживаются на интерфейсах и захватываются в окрестности Zr, где, согласно расчётам из первых принципов, формируются зоны разреженной электронной плотности. При энергиях ≈ 30 –32 кэВ (глубина порядка 800 нм) наблюдается вторичное изменение S , связанное с аннигиляцией вблизи границы

«плёнка-подложка» и подложке. В случае Nb/Zr100/Si тенденция сохраняется, однако амплитуда вариаций отличается: при меньшей плотности интерфейсов позитроны легче диффундируют сквозь слои, и спектральный отклик усредняется по всей толщине НЛС, что снижает чувствительность $S(E)$ к локальным особенностям структуры.

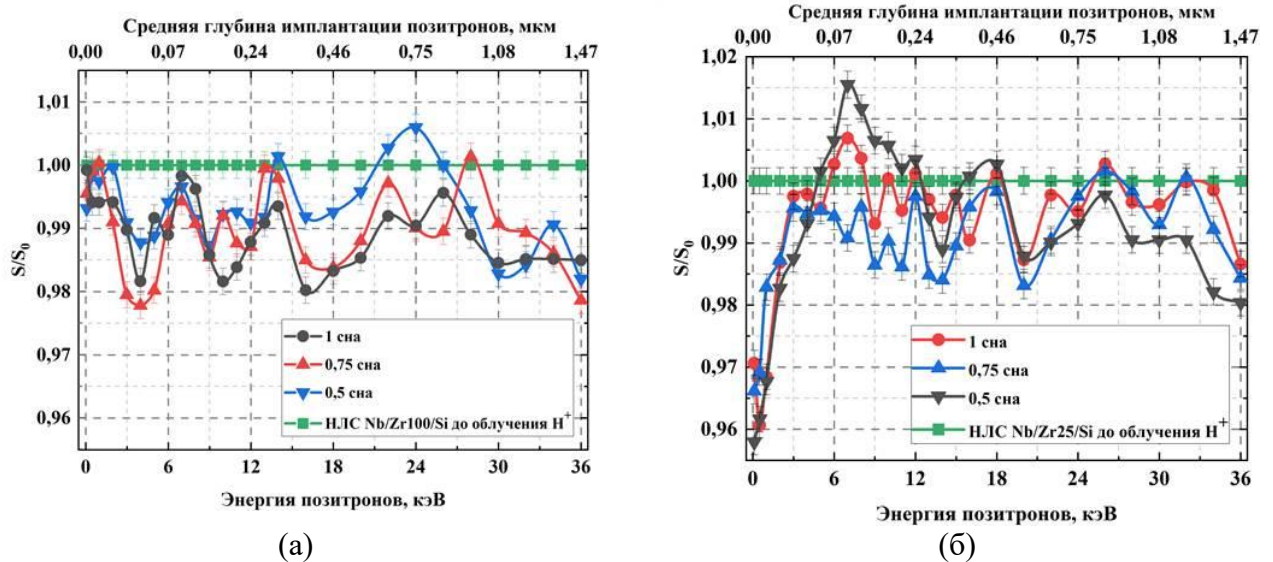


Рисунок 4.16 – Зависимость S параметра от энергии позитронов для НЛС Nb/Zr100/Si (а) и НЛС Nb/Zr25/Si (б) до и после протонного облучения с дозой до 1 снa с локализацией радиационных повреждений вблизи границы «пленка-подложка»

После протонного облучения характер зависимостей $S(E)$ меняется и определяется периодичностью слоёв. Для Nb/Zr100/Si наблюдается систематическое уменьшение S по всему диапазону энергий, включая область, совпадающую с брэгговским максимумом (~ 800 нм). Снижение S указывает на уменьшение эффективной концентрации или размеров дефектов вакансионного типа. Этот результат согласуется с данными РСА, фиксирующими перераспределение межплоскостных расстояний (разнонаправленные сдвиги рефлексов Zr и Nb) и дозозависимые изменения FWHM, а также с механическими испытаниями, демонстрирующими стабильность или небольшое изменение нанотвёрдости. Совокупность этих факторов свидетельствует о том, что при глубокой локализации энергии и высокой дозовой нагрузке часть радиационно-индуцированных вакансий рекомбинирует либо мигрирует к эффективным стокам, т.е. реализуется частичное самозалечивание.

Для Nb/Zr25/Si снижение S выражено слабее; кроме того, в диапазоне глубин 60–200 нм фиксируется небольшой рост параметра. Такое поведение объясняется, с одной стороны, большей толщиной слоёв, вследствие чего позитроны усредняют отклик по всей структуре, а локальные изменения оказываются менее заметными; с другой – повышенной устойчивостью интерфейсов, что ограничивает их деградацию и обеспечивает сохранение исходной

архитектуры. В результате дозозависимая динамика $S(E)$ в этих системах проявляется значительно слабее.

Особенно важно, что уменьшение S в центральной зоне Nb/Zr100/Si коррелирует с данными РСА, фиксирующими снижение микронапряжений, а также с сохранением макроскопических свойств. Это подтверждает сценарий, при котором образование и миграция радиационных дефектов сопровождаются их аннигиляцией на межфазных границах. Вместе с тем при дозах порядка 1 сна начинают проявляться обратные тенденции – рост макронапряжений и увеличение FWHM отдельных рефлексов, что свидетельствует о конкуренции процессов: релаксации и рекомбинации дефектов с одной стороны, и накопления пластических деформаций и смещений интерфейсов – с другой.

Таким образом, зависимости $S(E)$ при глубокой локализации повреждений следует рассматривать не как прямой показатель концентрации вакансий, а как интегральный индикатор баланса между генерацией, миграцией и рекомбинацией дефектов. Для систем с толщиной 100 нм этот баланс смещён в сторону стабилизации интерфейсов и сохранения исходной структуры, тогда как для НЛС с толщиной ≤ 25 нм более значимую роль играют процессы перераспределения и деградации, что приводит к сложному и менее однозначному дозозависимому отклику.

4.3 Влияние температурного отжига на изменение свойств и структурно-фазового состояния наноламинированных систем Nb/Zr после протонного облучения

Как показано выше, в НЛС Nb/Zr самозалечивание радиационно-индуцированных дефектов может реализовываться по крайней мере через два механизма: прямую аннигиляцию вакансий и их кластеров, а также напряжённо-управляемую миграцию дефектов и протонов к межфазным границам. Оба сценария связаны с перераспределением дефектов и релаксацией локальных напряжений, однако эффективность этих процессов в значительной мере определяется внешними условиями. Одним из ключевых факторов, способных существенно изменить кинетику дефектообразования и их эволюцию, является температура. Повышение температуры даже в относительно низком диапазоне (200–400 °C) заметно снижает барьеры диффузии как для вакансий, так и для внедрённых атомов, создавая условия для их более интенсивной миграции и последующей аннигиляции на межфазных границах. Таким образом, температура выступает в роли катализатора уже действующих механизмов самозалечивания, усиливая как прямую рекомбинацию дефектов, так и их перераспределение под действием внутренних напряжений. Кроме того, протонно-индуцированные напряжённые поля в сочетании с термическим воздействием могут оказывать синергетическое действие: локальные искажения

кристаллической решётки снижают энергетические барьеры миграции, а нагрев обеспечивает необходимую подвижность атомов и дефектов.

Для оценки влияния пространственного распределения имплантированных протонов на дефектную подсистему НЛС было проведено моделирование методом Монте-Карло с использованием программного комплекса SRIM-2013 [177]. Численные расчёты выполнялись для НЛС Nb/Zr50/Si суммарной толщиной $\sim 1 \pm 0,1$ мкм (рисунок 4.17).

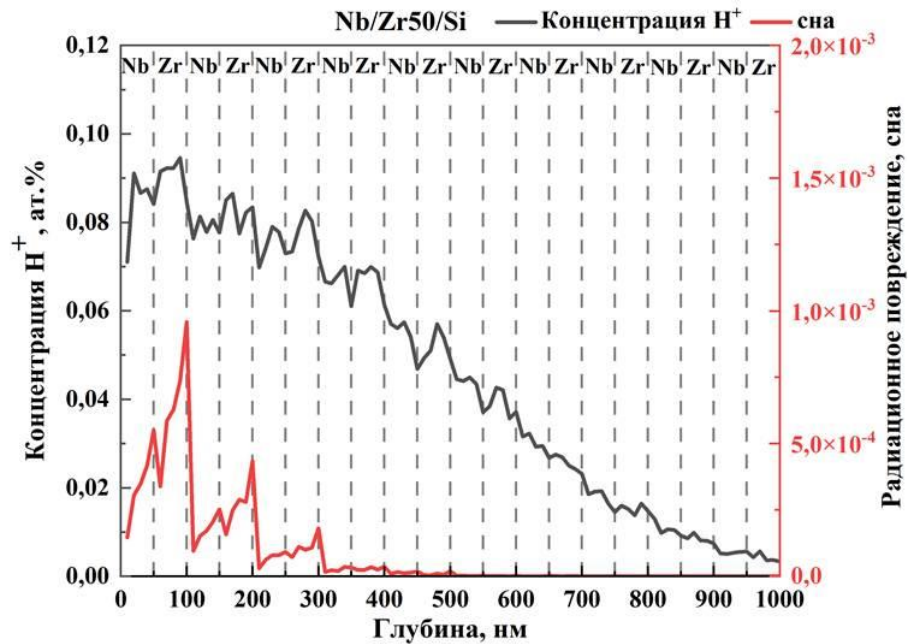


Рисунок 4.17 – Зависимости радиационного повреждения и концентрации протонов от глубины проникновения пучка протонов с энергией 1220 кэВ для НЛС Nb/Zr50/Si

В моделировании использовался протонный пучок с энергией 1220 кэВ (общая статистика $5 \cdot 10^5$ частиц), коллимированный перпендикулярно поверхности через алюминиевый поглотитель толщиной 20 мкм. Согласно расчётам, формируется брэгговский пик с максимумом на глубине $\sim 80 \pm 20$ нм. Таким образом, область максимального энергосвечения и связанного радиационного повреждения локализуется в приповерхностной зоне покрытия. Выбор параметров облучения был обусловлен рядом факторов. Во-первых, в отличие от режимов глубокой локализации (раздел 4.2), данный режим обеспечивает селективное повреждение верхних слоёв НЛС, что позволяет изучить ранние стадии накопления дефектов и роль межфазных границ в их эволюции. Во-вторых, благодаря относительно низкой дозе (расчётная степень радиационного повреждения $\sim 0,001$ сна), исключается значительное структурное разупорядочение, и сохраняется исходная многослойная архитектура покрытия. Это критически важно для корректного анализа механизмов самозалечивания, поскольку при более высоких дозах (0,5–1 сна, см. раздел 4.2) фиксируется конкуренция процессов релаксации напряжений и пластической перестройки интерфейсов. Наконец, приповерхностная локализация протонов

обеспечивает высокую чувствительность позитронной аннигиляционной спектроскопии, поскольку соответствующий диапазон глубин перекрывается длиной термализации и диффузии позитронов переменной энергии.

При этом диапазон температур термического воздействия определялся результатами, представленными в разделе 3.1. Было показано, что для НЛС Nb/Zr, осаждённых на кремниевую подложку, предельной рабочей температурой является 400 °С. В этом диапазоне сохраняется исходный фазовый состав и стабильная многослойная архитектура покрытий. При превышении данной температуры начинают проявляться процессы деляминации, вызванные различием коэффициентов термического расширения в системе Nb/Zr/Si. Таким образом, температурный интервал до 400 °С представляет собой область, в которой возможно исследовать влияние нагрева на дефектную структуру и самозалечивающие процессы без разрушения целостности покрытия.

Для дальнейших исследований в качестве модельной системы были выбраны НЛС Nb/Zr с толщиной индивидуальных слоёв порядка 50 нм. Такой выбор обусловлен несколькими факторами. Во-первых, именно в этих покрытиях проявлялась наибольшая устойчивость к радиационному воздействию: сохранялась исходная многослойная архитектура, а процессы самозалечивания фиксировались наиболее отчётливо. Во-вторых, толщина 50 нм представляет собой промежуточный масштаб между тонкопериодическими системами (10–25 нм), подверженными локальной деградации интерфейсов и аморфизации, и крупнопериодными системами (100 нм), характеризующимися меньшей плотностью межфазных границ и, следовательно, сниженной эффективностью дефектных стоков. Таким образом, Nb/Zr50/Si можно рассматривать как оптимальный компромисс: здесь обеспечивается достаточная плотность интерфейсов для эффективного захвата и аннигиляции радиационно-индуцированных дефектов при сохранении высокой структурной стабильности и отсутствии выраженной деградации интерфейсов даже при больших дозах. Эти особенности делают системы с толщиной слоёв 50 нм наиболее репрезентативными для анализа совместного влияния протонного облучения и температурного воздействия на эволюцию дефектной подсистемы.

Анализ микроструктуры поперечного сечения НЛС Nb/Zr50/Si, облучённых протонами с расчётной степенью радиационного повреждения $\sim 0,001$ сна, показал, что при термическом отжиге в диапазоне температур 200–400 °С сохраняется исходная многослойная архитектура покрытий. Слоистая структура фиксируется в виде регулярного чередования слоёв Zr и Nb толщиной 50 ± 5 нм, что подтверждается данными ПЭМ (рисунок 4.18). В объёме слоёв Nb и Zr сохраняются наноразмерные столбчатые зерна со средним размером 35 ± 15 нм, при этом межслойные границы остаются некогерентными.

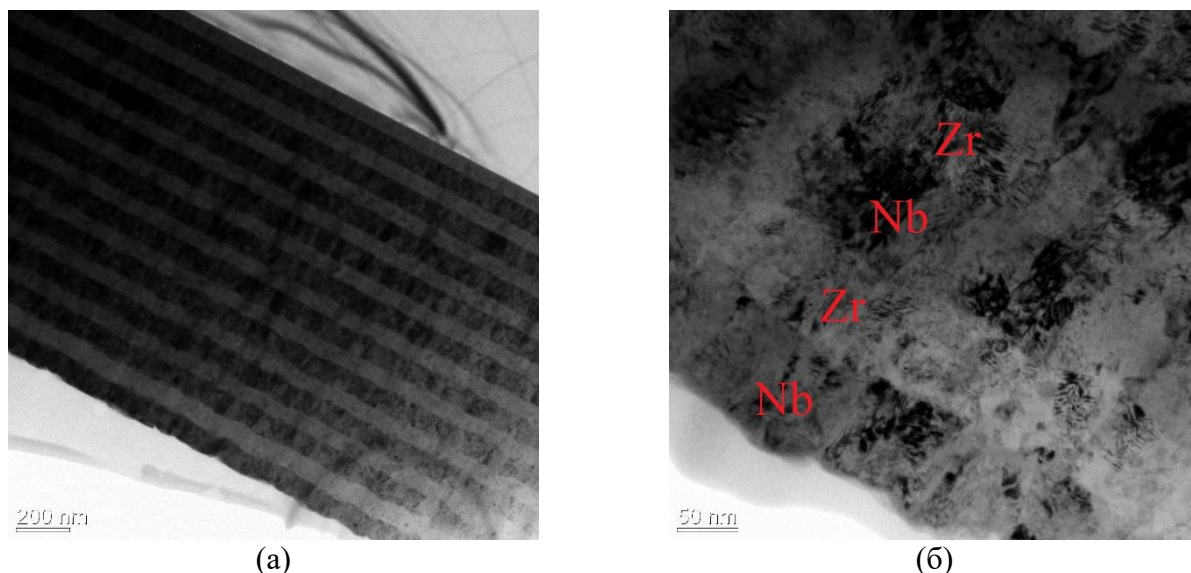


Рисунок 4.18 – Типичное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения структуры НЛС Nb/Zr50/Si, предварительно облученных протонами, после часового отжига при температуре 400 °С с различным разрешением 200 (а) и 50 нм (б)

Стабильность границ как в облучённом НЛС Nb/Zr50/Si, так и в образце после отжига при 400 °С подтверждается данными ОЭСТР-профилей распределения элементов по глубине (рисунок 4.19).

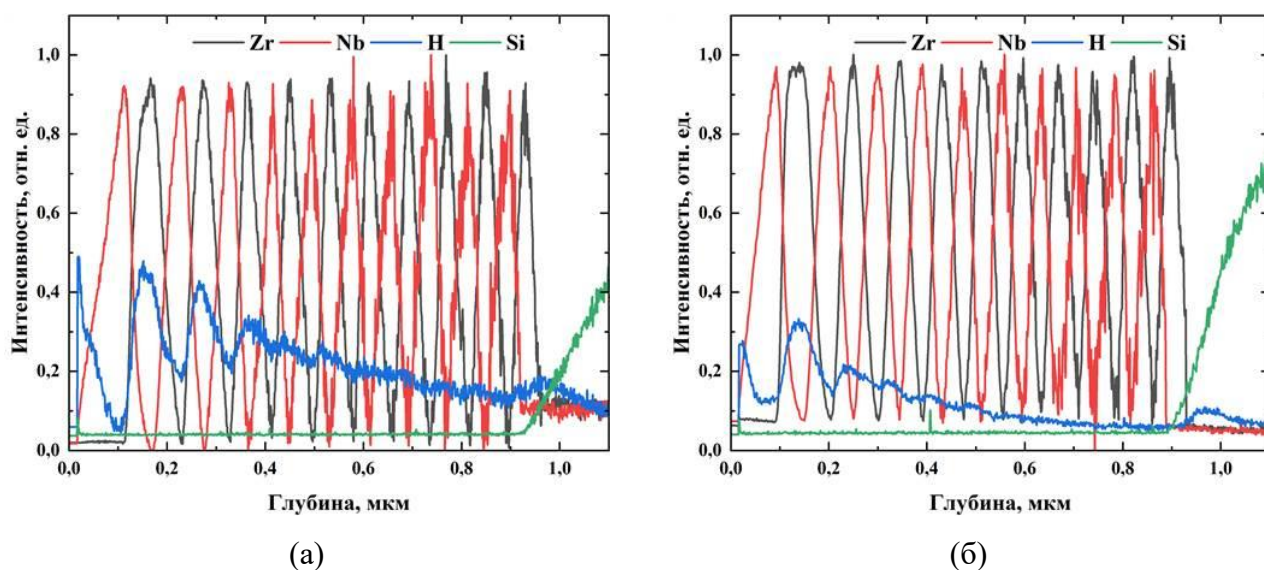


Рисунок 4.19 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для (а) облученного НЛС Nb/Zr50/Si и (б) облученного и отожжённого НЛС Nb/Zr50/Si при температуре 400 °С

Анализ распределения водорода методом ОЭСТР выявил наличие выраженного максимума интенсивности в первых двух циркониевых слоях и на границе с первым ниобиевым слоем после протонного облучения (рисунок 4.19, а). Отмечается устойчивая тенденция преимущественного накопления водорода в Zr-слоях, что согласуется с ранее полученными

результатами. Термическая обработка при 400 °С приводит к снижению интенсивности линии Н, что указывает на частичную релаксацию дефектов, перераспределение водорода по объёму и его возможную десорбцию из структуры (рисунок 4.19, б).

Результаты рентгеноструктурного анализа облучённых и отожжённых (200–400 °С) образцов представлены на рисунке 4.20.

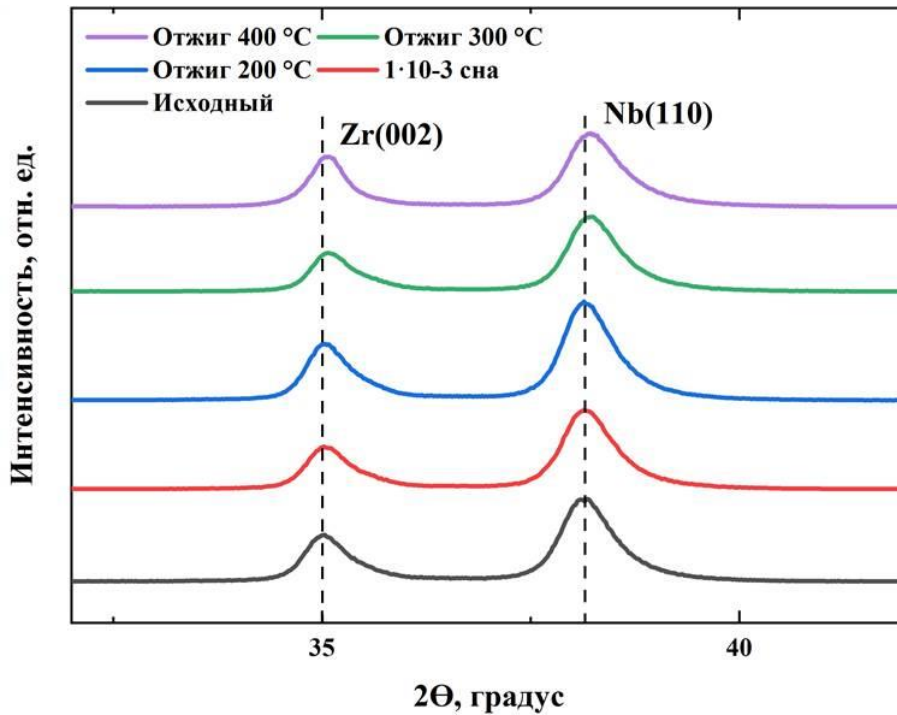


Рисунок 4.20 – Дифрактограммы протон-облученных (0,001 сна) НЛС Nb/Zr50/Si после термической обработки (200–400°С, 1 час)

В НЛС Nb/Zr50/Si присутствуют две фазы: цирконий с гексагональной плотноупакованной решёткой и ниобий с объёмно-центрированной кубической решёткой. Фазовое состояние оценивалось качественно, поскольку на дифрактограммах отчётливо регистрируются только рефлексы Zr(002) и Nb(110). Такая картина полностью согласуется с результатами, полученными ранее для НЛС Nb/Zr50/Si в исходном необлучённом состоянии, приведёнными в главах 3 и 4.1. Там также фиксировалось сохранение двухфазного состояния с доминирующими текстурными компонентами Zr(002) и Nb(110), что подтверждает устойчивость фазовой архитектуры при варьировании условий внешнего воздействия. Сопоставление данных показывает, что даже после протонного облучения с дозой $\sim 0,001$ сна и последующего температурного отжига до 400 °С многослойная система Nb/Zr50/Si не претерпевает фазовых превращений, а её дифракционная картина воспроизводит ключевые особенности исходной структуры.

Таблица 4.5 – Расчет межплоскостных расстояния и изменений полуширины пиков после протонного облучения и последующего отжига для НЛС Nb/Zr50/Si

Образец	Плоскость отражения	$\Delta d, \text{\AA}$			
		$1 \cdot 10^{-3}$ сна	Отжиг 200	Отжиг 300	Отжиг 400
Nb/Zr50/Si	Zr(002)	-0,0018	-0,0016	-0,0053	0,0001
	Nb(110)	-0,0008	-0,0008	-0,0046	-0,0050
		FWHM/FWHM ₀			
	Zr(002)	1,014	1,004	0,983	0,820
	Nb(110)	0,984	0,972	0,980	1,019

Одновременно фиксируются признаки возникновения напряжений первого и второго рода. Анализ межплоскостных расстояний показал, что при отжиге при 200 и 300 °C наблюдается их уменьшение: для Zr с 2,557 до 2,551 Å, для Nb с 2,355 до 2,351 Å (таблица 4.5). При дальнейшем повышении температуры до 400 °C для Nb сохраняется тенденция к незначительному уменьшению межплоскостного расстояния, тогда как для Zr оно возрастает до исходного значения, что может указывать на формирование латеральных сжимающих напряжений в циркониевых слоях. Исследование изменения полуширины пиков (FWHM) выявило наиболее выраженные эффекты при 400 °C (таблица 4.5). Для Nb фиксируется рост ширины дифракционных максимумов, тогда как для Zr, напротив, происходит их сужение. Это свидетельствует о различной эволюции микронапряжений и/или размеров областей когерентного рассеяния в слоях Nb и Zr при нагреве. Механические испытания показали, что облучение протонами и последующий отжиг при 200–400 °C приводят лишь к незначительным изменениям нанотвёрдости: её значение возрастает на 5–7 %, что, вероятно, связано с увеличением микронапряжений. Температурный фактор практически не влияет на модуль Юнга, изменение которого менее 3 %.

На рисунке 4.21 приведены профили нормированных аннигиляционных параметров S/S_0 и W/W_0 в зависимости от энергии позитронов для многослойной системы Nb/Zr50/Si, подвергнутой протонному облучению и последующему термическому отжигу при различных температурах. После отжига при 200 °C наблюдается отчётливое снижение S-параметра в диапазоне энергий 1–8 кэВ (20–100 нм), что соответствует области локализации брэгговского максимума. При этом профиль W/W_0 практически не отличается от такового для облучённого состояния. Такая комбинация (снижение S при стабильном W) свидетельствует о сокращении свободного объёма без изменения химического окружения электронов в местах аннигиляции. Иными словами, на ранней стадии отжига происходит локальная реорганизация зон разреженной электронной плотности в циркониевых слоях у интерфейсов, где ранее (разделы 4.1–4.2) фиксировались основные центры захвата позитронов в облучённых образцах. При повышении

температуры до 300 °С эффекты становятся более выраженными: S-параметр продолжает снижаться, а W-параметр демонстрирует отчётливый рост.

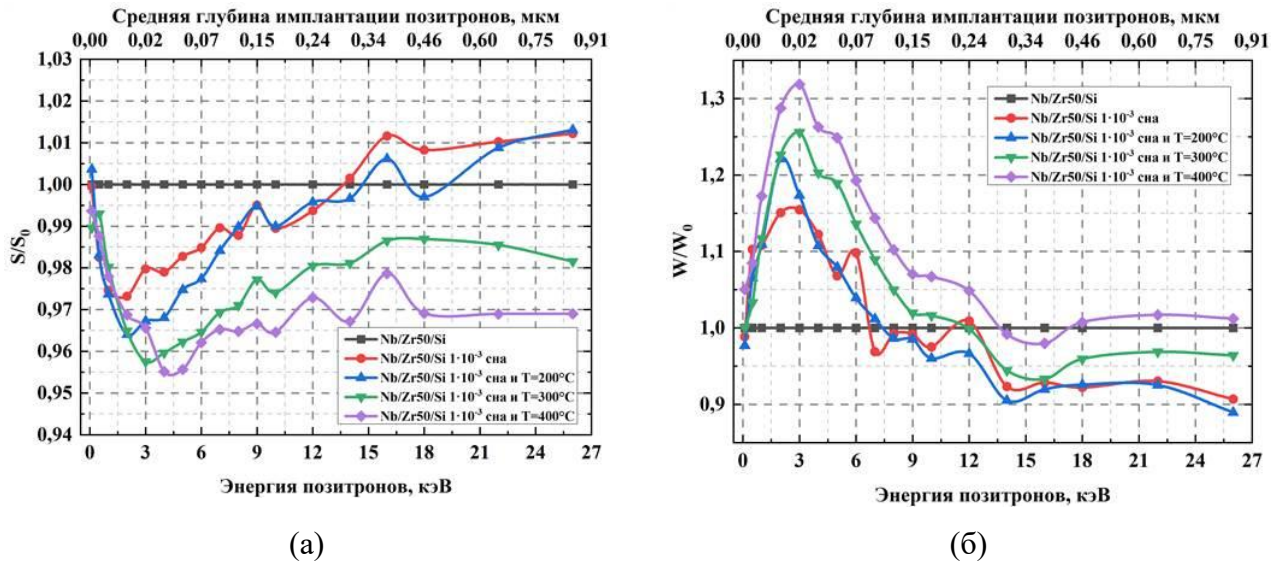


Рисунок 4.21 – Зависимости S/S_0 (а) и W/W_0 (б) позитронов переменной энергии в НЛС Nb/Zr50/Si после облучения протонами и последующего отжига при различной температуре

В отличие от 200 °С, здесь уже фиксируется не только уменьшение свободного объёма, но и изменение характера электронного окружения в местах аннигиляции, что указывает на активную рекомбинацию дефектов как в области брэгговского пика, так и в более глубоких слоях. Таким образом, отжиг при 300 °С усиливает уже действующие механизмы самозалечивания, задействованные при радиационной нагрузке. При 400 °С изменения становятся наиболее существенными: фиксируется дальнейшее снижение S и более сильный рост W , что отражает как уменьшение свободного объёма, так и перераспределение электронных состояний. Это свидетельствует о миграции и аннигиляции дефектов на межслойных границах, сопровождающейся перераспределением внедрённых протонов и частичной десорбцией водорода.

Комплексное исследование эволюции наноламинированных систем Nb/Zr после протонного облучения и последующего температурного воздействия выявило ключевую роль температуры в активации процессов самозалечивания. Термический отжиг в диапазоне 200–400 °С приводит к поэтапному развитию дефектной структуры, сохраняя при этом исходную многослойную архитектуру покрытий. Уже при 200 °С фиксируется локальная реорганизация зон разреженной электронной плотности в циркониевых слоях у интерфейсов, что сопровождается снижением свободного объёма без изменения химического окружения позитронов. При 300 °С процессы становятся более выраженными: наряду с уменьшением свободного объёма происходит изменение электронного окружения в местах аннигиляции, что указывает на активную рекомбинацию дефектов как в области брэгговского максимума, так и в

более глубоких слоях. Наиболее существенные эффекты проявляются при 400 °С, когда происходит масштабная миграция и аннигиляция дефектов на межслойных границах, перераспределение и частичная десорбция водорода. Эти процессы подтверждаются совокупностью наблюдаемых эффектов: изменением межплоскостных расстояний, перестройкой параметров FWHM, снижением сигналов ОЭСТР, а также отчётливыми вариациями параметров S и W в ДУАЛ. Температура активирует два основных механизма самозалечивания, выделенных ранее: прямую аннигиляцию вакансий и их кластеров, а также напряжённо-управляемую миграцию дефектов и протонов к межфазным границам. Первый механизм проявляется в сокращении свободного объёма и снижении микронапряжений, второй – в перераспределении дефектов и атомов водорода вблизи интерфейсов. Важной особенностью является их синергетическое действие: нагрев снижает активационные барьеры, а локальные напряжённые поля у границ задают направленность миграции. Эффективность отжига вероятно зависит от исходной глубины локализации повреждений и дозы. При низких дозах температурное воздействие может способствовать преимущественной релаксации и рекомбинации дефектов уже при 200–300 °С, а при 400 °С достигается максимальный эффект миграции на интерфейсы. При высоких дозах отжиг также может активировать механизмы релаксации, однако возрастает риск пластической перестройки интерфейсов и накопления макронапряжений, что ограничивает температурный интервал применения. Фазовый состав НЛС Nb/Zr сохраняется неизменным до 400 °С, но изменяются поля внутренних напряжений. При этом механические характеристики остаются стабильными: модуль Юнга практически не изменяется, а нанотвёрдость возрастает на 5–7 %.

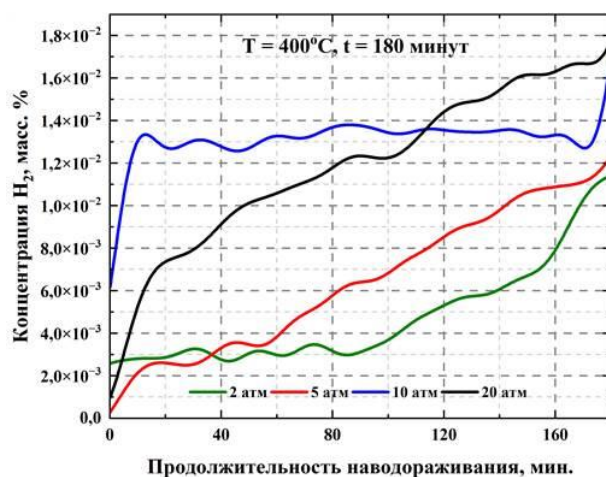
Таким образом, температурный отжиг является эффективным инструментом управления дефектной структурой в НЛС Nb/Zr. Оптимальным режимом можно считать диапазон 300–400 °С, где достигается баланс между рекомбинацией и миграцией дефектов, перераспределением водорода и сохранением исходной многослойной структуры. Результаты показывают, что температура выступает катализатором самозалечивающих процессов, переводя систему от конкуренции накопления и релаксации дефектов (характерной для облучённого состояния) к сценарию преимущественного восстановления и стабилизации структуры.

Глава 5. Водородная стойкость наноламинированных Nb/Zr систем

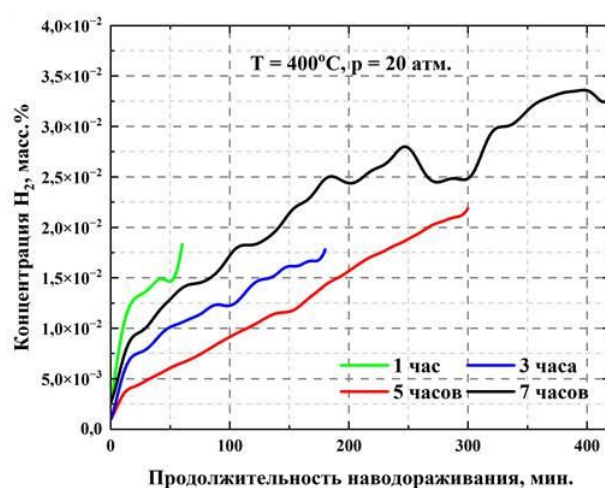
Выявленные в предыдущих главах механизмы, обеспечивающие высокую радиационную стойкость НЛС Nb/Zr, в значительной степени связаны с ролью межфазных границ и радиационно-индуцированных дефектов. Было показано, что процессы самозалечивания активируются как в условиях протонного облучения, так и при термическом воздействии, а их эффективность определяется архитектурой покрытия и температурой. Эти же факторы могут оказывать решающее влияние и на водородную стойкость многослойных Nb/Zr систем. В отличие от радиационного накопления протонов, локализованного в ограниченных зонах (брэгговский пик), процессы наводороживания охватывают систему целиком, формируя более широкий диапазон концентраций и распределений водорода. Это создаёт предпосылки для образования гидридных фаз и локальной деградации структуры. При этом способность межфазных границ аккумулировать и перераспределять внедрённые атомы, а также температурно активируемые механизмы самозалечивания могут проявляться двояко: с одной стороны, препятствовать чрезмерному насыщению объёма водородом, с другой – способствовать его локализации и стабилизации у интерфейсов. Таким образом, водородная стойкость Nb/Zr определяется не только термодинамическими свойствами материалов, но и их наноламинированной архитектурой, плотностью границ и способностью дефектной подсистемы к релаксации. В настоящей главе рассматриваются особенности поведения Nb/Zr при наводороживании, закономерности распределения водорода в слоях и на межфазных границах, а также влияние концентрации водорода на структурные и механические характеристики покрытий.

5.1 Влияние концентрации и распределения водорода на структурные и механические свойства наноламинированных систем Nb/Zr

На рисунке 5.1 представлены кривые сорбции водорода в НЛС Nb/Zr50/Si при различных давлениях (рисунок 5.1, а) и при варьировании времени наводороживания (рисунок 5.1, б). Видно, что конечная концентрация водорода в системе Nb/Zr50/Si изменяется незначительно при увеличении давления в диапазоне 2–20 атм. В то же время рост продолжительности гидрирования при максимальном давлении оказывает гораздо более выраженное влияние: при увеличении времени от 1 до 7 ч содержание водорода в покрытиях возрастает более чем в два раза.



(а)



(б)

Рисунок 5.1 – Кривые поглощения водорода НЛС Nb/Zr50/Si при различном давлении (а) и времени наводороживания (б)

Количественные данные, полученные методом плавления в среде инертного газа (таблица 5.1), показывают рост концентрации водорода с $(165 \pm 10) \cdot 10^{-4}$ до $(370 \pm 15) \cdot 10^{-4}$ масс.% при увеличении времени выдержки с 1 до 7 ч. Таким образом, именно временной фактор определяет степень насыщения Nb/Zr50/Si водородом, тогда как варьирование давления в пределах 2–20 атм оказывает существенно меньшее влияние.

Таблица 5.1 – Абсолютное содержание водорода в НЛС Nb/Zr50/Si после наводороживания при различных давлении и времени, определенное методом плавления в среде инертного газа

Давление, атм	Концентрация $H_2 \cdot 10^{-4}$ масс.%	Время, ч	Концентрация $H_2 \cdot 10^{-4}$ масс.%
2	150±15	1	165±10
5		3	168±10
10		5	180±10
20		7	370±15

Следует подчеркнуть, что приведённые данные относятся к системе «плёнка - подложка», поскольку масса кремниевой подложки существенно превышает массу покрытия. Для исключения возможного вклада подложки дополнительно проводился контрольный анализ кремния, обработанного в аналогичных условиях (до и после наводороживания, а также после термического отжига). Эти измерения показали, что концентрация водорода в кремнии остаётся

неизменной в пределах погрешности метода (около $9 \cdot 10^{-4}$ масс. %), что подтверждает принадлежность зарегистрированного водорода исключительно покрытиям. Таким образом, приведённые в таблице 5.1 значения следует рассматривать как характеристику степени изменения содержания водорода в системе «плёнка - подложка» в зависимости от параметров наводороживания. Абсолютные цифры не отражают истинной концентрации в самих покрытиях, но обеспечивают корректный сравнительный анализ эффективности накопления и последующего выделения водорода.

Чтобы понять локализацию водорода в НЛС Nb/Zr50/Si было исследовано распределение элементов по глубине с помощью ОЭСТР (рисунок 5.2). На рисунке 5.2, а представлен профиль распределения элементов в исходного НЛС Nb/Zr50/Si, показывающий отсутствие примесей в образце.

Результаты наводороживания при различных давлениях (рисунок 5.2, б – г) показывают, что характер распределения водорода существенно зависит от внешних условий. При низком давлении (2 атм и 3 ч, рисунок 5.2, б) водород локализуется преимущественно в приповерхностных слоях Nb/Zr, а по мере приближения к подложке его концентрация постепенно снижается. Это указывает на ограниченную глубину проникновения и неполное насыщение системы при данных условиях. При повышении давления до 10 атм (рисунок 5.2, в) достигается более равномерное распределение водорода по всей толщине покрытия: уже при средних давлениях водород проникает вглубь многослойной структуры, формируя практически однородный профиль. Наводороживание при 20 атм в течение 3 ч (рисунок 5.2, г) приводит к росту концентрации водорода преимущественно в первых десяти слоях системы, тогда как в более глубоких областях уровень водорода остаётся сопоставимым с результатами при 10 атм. То есть дальнейшее повышение давления не увеличивает насыщение объёма, а приводит к локализации избытка водорода в приповерхностной зоне. Эти данные показывают, что при ограниченном времени (3 ч) давление определяет начальный механизм распределения: низкие давления приводят к поверхностному накоплению, средние – к равномерному насыщению, а высокие – к усилению приповерхностной локализации. При дальнейшем увеличении времени (рисунок 5.2, д) ключевым фактором становится возможность дополнительного роста общей концентрации водорода.

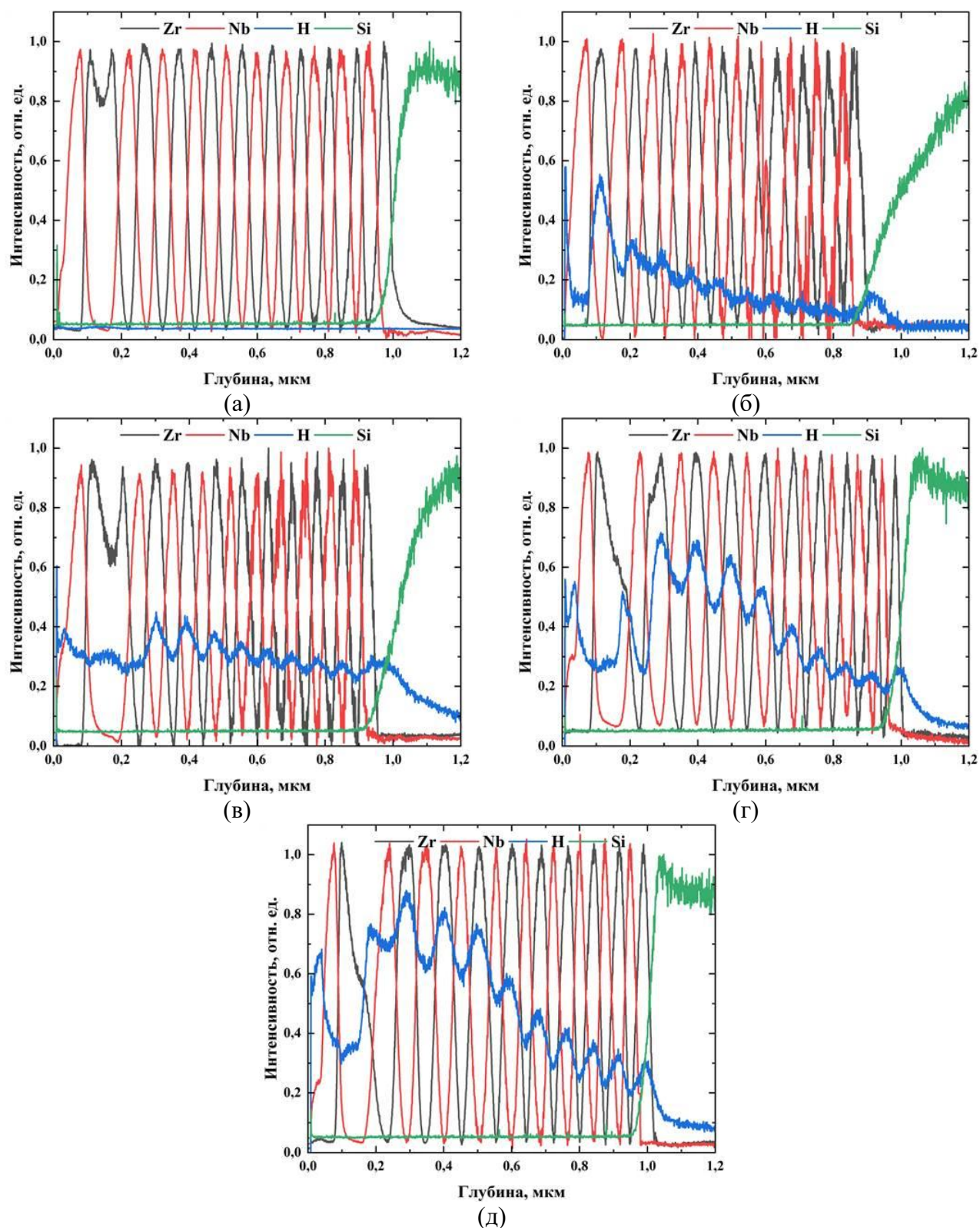


Рисунок 5.2 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для НЛС Nb/Zr50/Si: (а) исходный, (б) наводороженный при 2 атм и 3 ч, (в) наводороженный при 10 атм и 3 ч, (г) наводороженный при 20 атм и 3 ч, (д) наводороженный при 20 атм и 7 ч

Важно отметить, что распределение водорода при наводороживании отличается от такового после протонного облучения. Если при имплантации протонов максимумы

концентрации фиксировались на интерфейсах Nb/Zr, то при наводороживании водород преимущественно аккумулируется в объёме циркониевых слоёв. При этом его концентрация уменьшается при приближении к межфазной границе, достигая минимума в середине ниобиевого слоя, после чего вновь возрастает. Таким образом, в каждом бислое формируется локальный максимум в Zr и минимум в соседнем Nb, что свидетельствует о другом механизме взаимодействия водорода с многослойной структурой по сравнению с радиационно-индуцированным внедрением.

Различие в распределении водорода при протонном облучении и наводороживании указывает на принципиально разные механизмы его взаимодействия с многослойной структурой. При протонном облучении внедрённые ионы формируют каскады атомных смещений, а зоны разреженной электронной плотности у межфазных границ становятся естественными стоками как для дефектов, так и для водорода. Это приводит к аномальному распределению: максимальные концентрации водорода наблюдаются в циркониевых слоях у границ Nb/Zr, а в объёме циркония и на границах Zr/Nb концентрация значительно ниже. Таким образом, распределение определяется локализацией радиационных повреждений и архитектурой системы.

При наводороживании ситуация иная: отсутствуют радиационно-индуцированные каскады, а внедрение атомов водорода происходит диффузионным путём. Ключевыми факторами становятся различия в растворимости и подвижности водорода в цирконии и ниобии. Цирконий характеризуется высокой способностью к поглощению водорода и склонностью к гидридообразованию, тогда как в Nb растворимость ограничена. Это приводит к формированию локальных максимумов концентрации в Zr-слоях, а у межфазных границ наблюдается снижение сигнала, продолжающееся до середины Nb-слоя. Ближе к следующему Zr-слою содержание водорода снова возрастает, формируя характерную локальную модуляцию – максимум в цирконии и минимум внутри ниобия.

Таким образом, различие в поведении водорода при радиационной и диффузионной локализации подчёркивает двойственную роль архитектуры Nb/Zr-систем: при облучении определяющим фактором становятся интерфейсные дефекты и зоны разреженной электронной плотности, а при наводороживании – различие в растворимости и подвижности водорода. Это подчёркивает важность комплексного подхода: в реальных условиях эксплуатации Nb/Zr могут одновременно подвергаться радиационному воздействию и водородному насыщению, и итоговое распределение, а значит, степень деградации или стойкости покрытия, определяется балансом между радиационно-индуцированными дефектами у интерфейсов и диффузионной селективностью циркониевых слоёв.

Анализ микроструктуры поперечного сечения НЛС Nb/Zr50/Si показал, что после наводороживания слоистая структура исследуемых образцов сохраняется вне зависимости от режима насыщения и конечной концентрации водорода (рисунок 5.3).

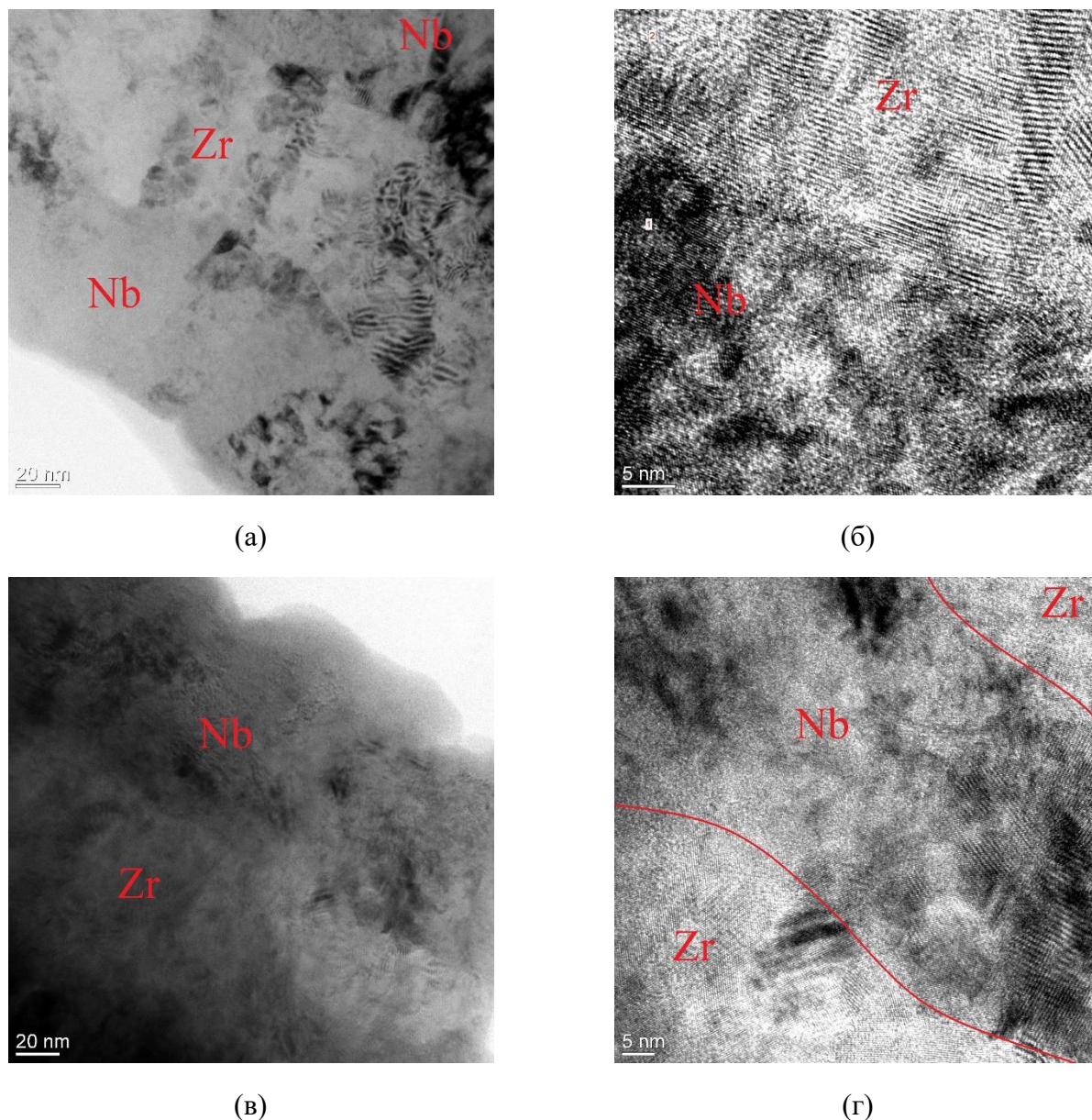


Рисунок 5.3 – Типичное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения структуры НЛС Nb/Zr50/Si, наводороженных до концентраций: $160 - 180 \cdot 10^{-4}$ масс. % – (а) и (б), $370 \cdot 10^{-4}$ масс. % – (в) и (г)

Для НЛС со степенью наводороживания водорода в диапазоне $(165 \pm 10) - (180 \pm 10) \cdot 10^{-4}$ масс. % характерны схожие изменения микроструктуры. Наблюдается интенсивное выделение гидридов циркония. В слоях Zr выявлено формирование δ -ZrH-фазы. При этом дифракционный рефлекс, соответствующий плоскости отражения Zr(002), не фиксируется (рисунок 5.4), независимо от параметров наводороживания.

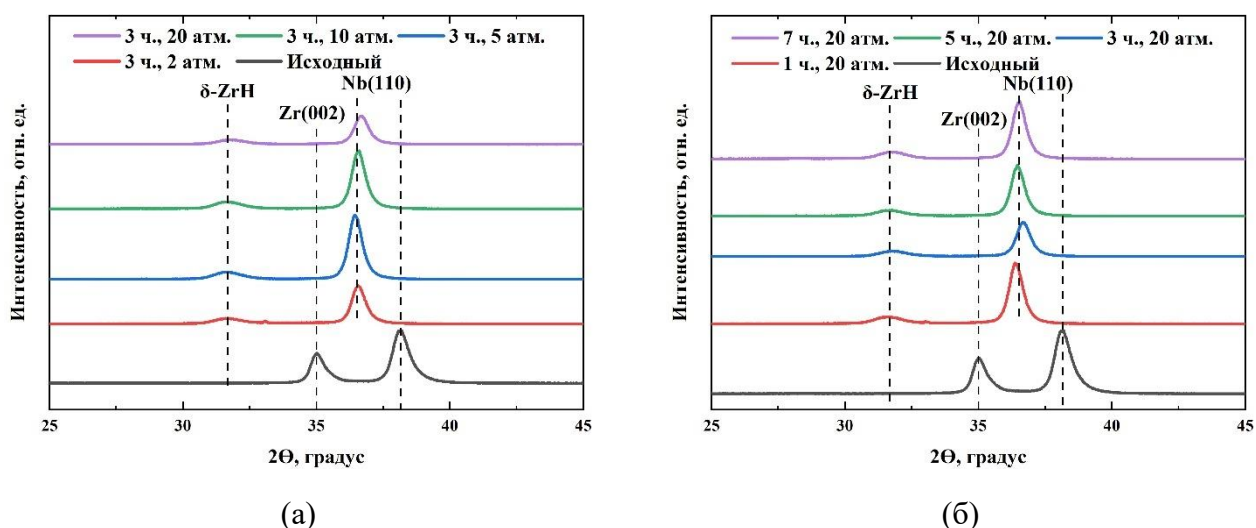


Рисунок 5.4 – Диффрактограммы НЛС Nb/Zr50/Si, полученные для образцов, насыщенных водородом при различном давлении (а) и различном времени (б)

В слоях Nb отмечен существенный сдвиг дифракционного рефлекса Nb(110) в область меньших углов, что соответствует увеличению межплоскостного расстояния до 2,455 Å. В зависимости от режима наводороживания данный параметр изменялся в пределах $\pm 0,01$ Å (рисунок 5.4, б). Эти изменения свидетельствуют о возникновении значительных латеральных сжимающих напряжений в слоях Nb. Результаты определения нанотвердости и модуля Юнга представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты измерения нанотвердости НЛС Nb/Zr50/Si после наводороживания при различном времени

Время, ч	Уровень H_2 , $\cdot 10^{-4}$ масс. %	Нанотвердость, ± 30 Нв	Модуль Юнга, ± 20 ГПа
1	165 $\pm$ 10	1420	122
3	168 $\pm$ 10	1400	130
5	180 $\pm$ 10	1400	130
7	370 $\pm$ 15	1520	122

При низкой и средней степени наводороживания (≈ 165 – $180 \cdot 10^{-4}$ масс. %) нанотвёрдость Nb/Zr50/Si стабилизируется на уровне ≈ 1400 – 1420 HV (± 30 HV), тогда как при высокой степени наводороживания ($\approx 370 \cdot 10^{-4}$ масс. %) наблюдается её рост до 1520 ± 30 HV. Увеличение твёрдости относительно базового значения 950 ± 80 HV в первую очередь связано с формированием δ -ZrH-фазы. При этом модуль Юнга остаётся стабильным в пределах погрешности и составляет $\sim 130 \pm 20$ ГПа. Такая устойчивость обусловлена наноламинированной архитектурой, которая эффективно перераспределяет локальные напряжения между слоями,

компенсируя рост внутренних искажений кристаллической решётки и сохраняя упругие свойства системы на макроуровне. Таким образом, даже при интенсивном гидридообразовании и сопутствующем увеличении твёрдости и напряжений интегральный модуль Юнга остаётся практически неизменным, что отражает высокую устойчивость наноламинированной структуры к локальным фазовым и структурным превращениям.

Результаты послойного анализа ДУАЛ в НЛС Nb/Zr50/Si наводороженных при различном давлении представлены на рисунке 5.5.

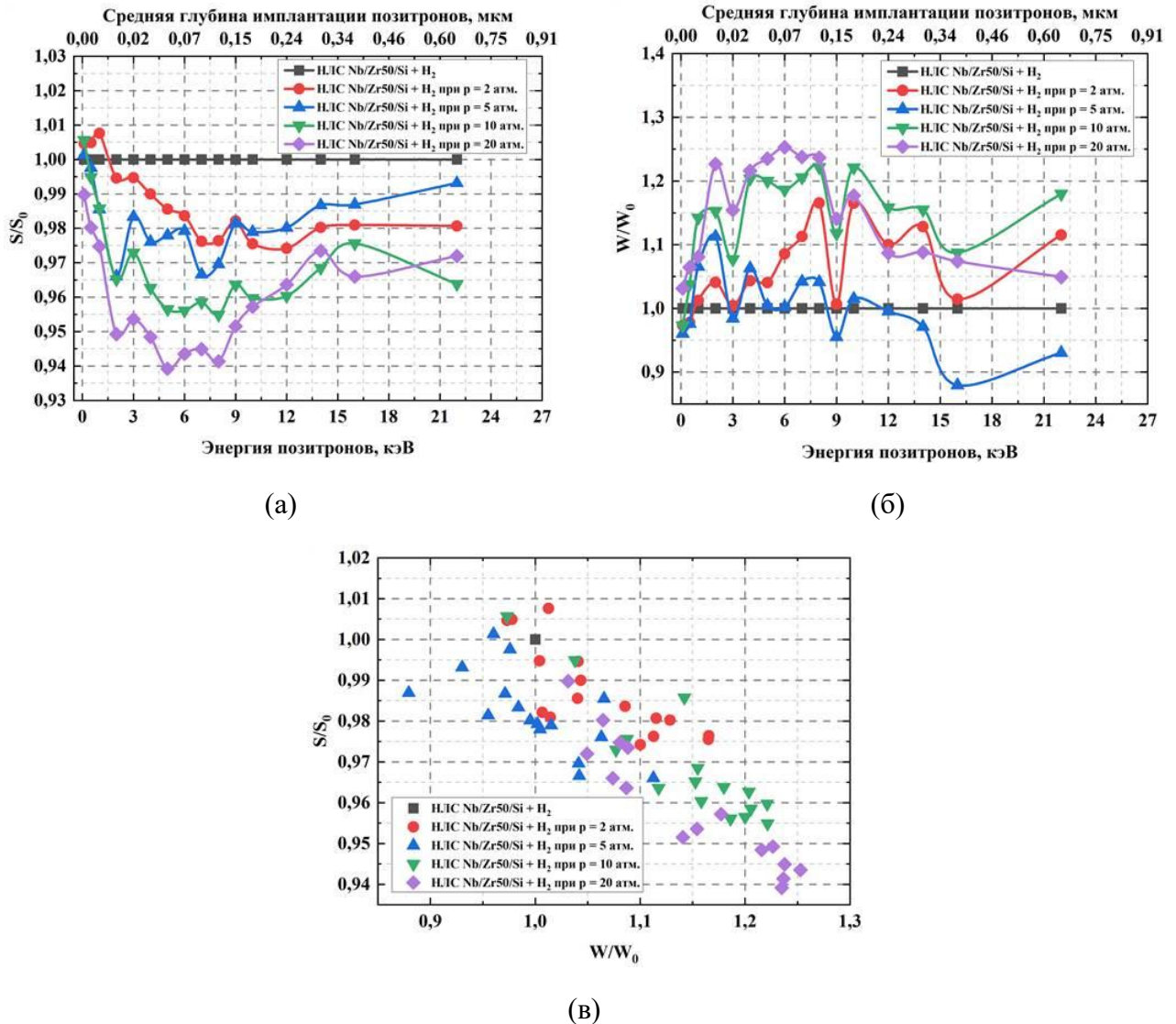


Рисунок 5.5 – Зависимости S/S_0 (а), W/W_0 (б) и $S/S_0 = f(W/W_0)$ (в) позитронов переменной энергии в наводороженных НЛС Nb/Zr50/Si с различным распределением

С ростом давления наблюдаются существенные изменения профилей S/S_0 и W/W_0 . При этом важно подчеркнуть, что значения S не превышают исходный уровень, что контрастирует с типичной картиной для массивных металлических материалов при высокотемпературном наводороживании, где образование водород-индуцированных дефектов обычно сопровождается

значительным ростом S-параметра. В таких системах по мере увеличения содержания водорода формируются вакансионные комплексы (mV), простые (V-nH) и более сложные (mV-nH) водород-вакансионные конфигурации, причём переход от простых к сложным комплексам часто совпадает с границей фазовых переходов. В случае Nb/Zr50/Si столь выраженное снижение параметра S (при одновременном росте W) можно объяснить конкуренцией двух процессов: с одной стороны, аннигиляцией водород-индуцированных дефектов на межфазных границах, а с другой – накоплением водорода в объёме слоёв с образованием гидридов и водород-вакансионных комплексов. Вклад каждого механизма зависит от распределения внедрённого водорода, которое изменяется при варьировании давления (рисунок 5.5). При этом характер зависимости $S/S_0 = f(W/W_0)$ подтверждает, что доминирующим центром захвата позитронов остаются области разреженной электронной плотности на интерфейсах Nb/Zr.

Более заметные изменения параметров ДУАЛ фиксируются при росте концентрации водорода (рисунок 5.6). Для НЛС с содержанием $(165\text{--}180) \cdot 10^{-4}$ масс. % значения S/S_0 оказываются ниже исходного уровня, а профиль W/W_0 демонстрирует выраженные флуктуации. Это указывает на интенсивное, но неравномерное формирование гидридов и водород-вакансионных комплексов, структура и пространственное распределение которых остаются неоднородными. При дальнейшем увеличении содержания водорода до $(370 \pm 15) \cdot 10^{-4}$ масс.% значения S/S_0 начинают превышать исходный уровень, что свидетельствует о накоплении избыточного свободного объёма, обусловленного развитием водород-индуцированных дефектов.

Сопоставление данных позитронной аннигиляционной спектроскопии с результатами анализа микроструктуры, фазового состава и механических свойств позволяет реконструировать последовательность эволюции Nb/Zr-систем при наводороживании. Первичное воздействие водорода проявляется в изменениях дефектной структуры: образующиеся водород-индуцированные дефекты мигрируют к интерфейсам и аннигилируют, что сопровождается снижением S-параметра и ростом W. Варьирование давления и времени при одинаковом конечном содержании водорода приводит к различным профилям распределения и, соответственно, различной динамике дефектов. Формирование гидридов сопровождается переориентацией кристаллитов и возникновением латеральных сжимающих напряжений в слоях Nb, что отражается в дифракционных данных и объясняет рост локальной твёрдости. При высокой степени наводороживания усиливается накопление гидридов, образование водород-вакансионных комплексов и развитие свободного объёма, что фиксируется ростом S-параметра и проявляется на макроуровне как повышение нанотвёрдости до ~ 1520 HV при неизменном модуле Юнга.

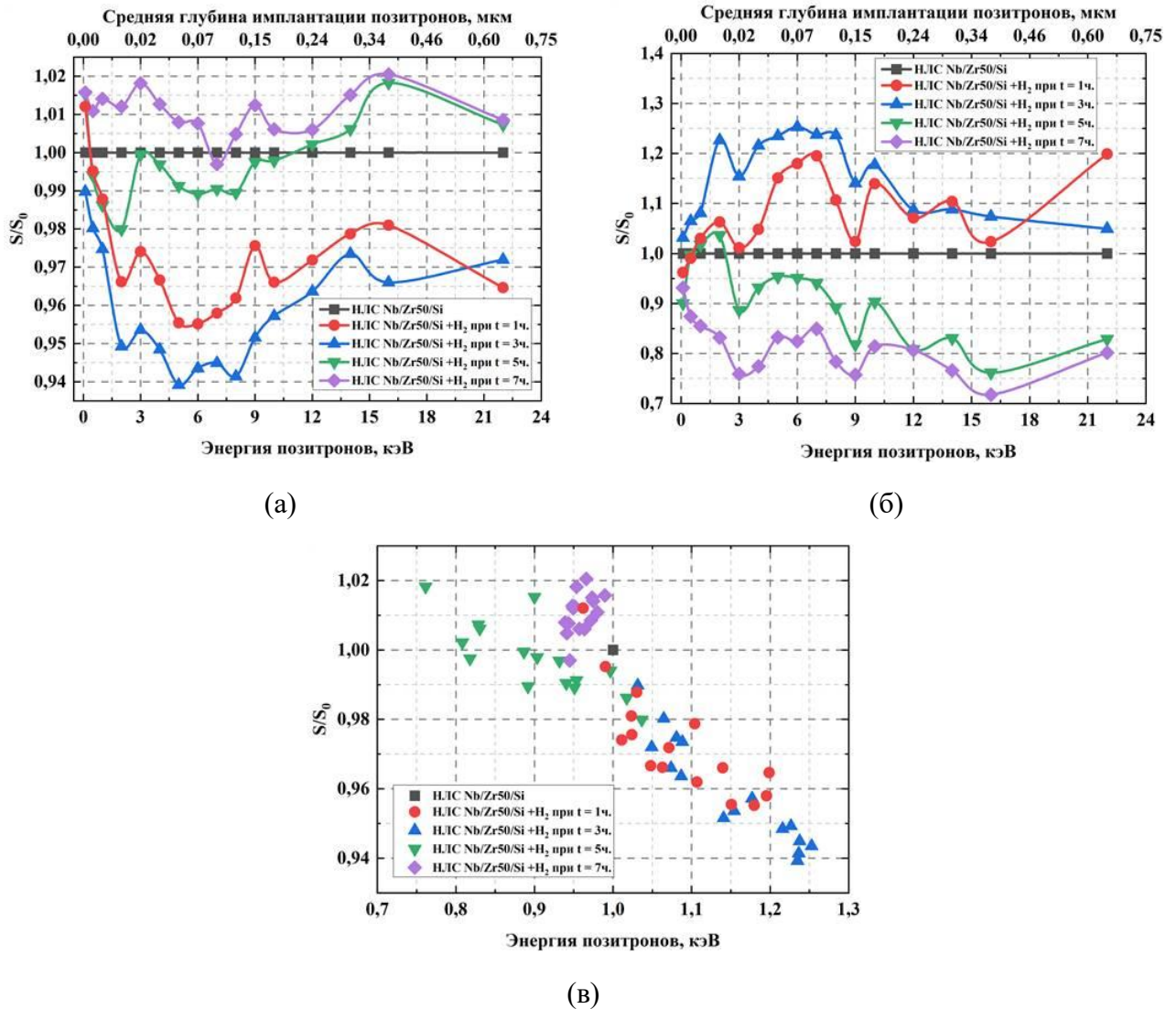


Рисунок 5.6 – Зависимости S/S_0 (а), W/W_0 (б) и $S/S_0 = f(W/W_0)$ (в) позитронов переменной энергии в наводороженных НЛС Nb/Zr50/Si с различной концентрацией

Это указывает на ключевую роль наноламинированной архитектуры: она обеспечивает перераспределение локальных напряжений и компенсирует упругие искажения, сохраняя стабильность упругих характеристик даже при интенсивном гидридообразовании. Таким образом, водородная стойкость Nb/Zr-систем определяется не только содержанием внедрённого водорода, но и характером его распределения, задаваемым условиями насыщения.

5.2 Влияния отжига на дефектную структуру, десорбционные свойства и структурно-фазовое состояние наноламинированных систем Nb/Zr после наводороживания

Ключевые процессы, определяющие поведение наноламинированных Nb/Zr-систем при внешних воздействиях, тесно связаны с миграцией и перераспределением как собственных дефектов, так и внедрённых примесных атомов. Было показано, что характер распределения водорода и возникающие структурные изменения зависят от сочетания его концентрации и локализации, а также от роли межфазных границ как стоков и объема Zr как накопителя. Два выделенных ранее механизма самозалечивания – прямая рекомбинация дефектов и напряжённопосредованная миграция дефектов и H к интерфейсам – по своей природе кинетически контролируемы: их эффективность определяется скоростью диффузии дефектов и атомов, а значит напрямую зависит от температурного фактора. Отсюда следует, что термическое воздействие может не просто ускорять отдельные процессы, но качественно менять баланс между генерацией, миграцией и стабилизацией дефектов и водорода. Повышение температуры снижает активационные барьеры для миграции вакансий и междоузельных атомов, увеличивает подвижность водорода (и его способность покидать слабые ловушки), а также запускает распад нестойких водород-вакансионных комплексов и гидридных фаз. В результате термическая обработка способна либо усиливать самовосстановление (перемещение дефектов к эффективным стокам и их аннигиляция), либо – при неблагоприятных комбинациях начальной концентрации H и дозы – переводить систему в режим пластической перестройки интерфейсов и локализованной деградации.

Исходя из результатов PCA, полученные покрытия НЛС Nb/Zr50/Si имеют преимущественную кристаллическую ориентацию в направлении [002] для слоев Zr и [110] для слоев Nb (рисунок 5.7). После насыщения водородом, покрытия демонстрируют значительные изменения в структуре, различные для слоев Zr и Nb. Исходя из смещения рефлекса Nb(110) сторону меньших углов следует, что при насыщении водородом в Nb происходит увеличение межплоскостного расстояния более чем на 4 %.

При последующем изохронном отжиге в течение 60 мин при 400 °C отмечается обратный сдвиг рефлекса Nb (110) в сторону больших углов, таким образом, что отличие межплоскостного расстояния от исходного составляет ~ 3% (рисунок 5.7). Согласно дифракционным исследованиям, слои Zr претерпевают гораздо большие структурные изменения в сравнении с Nb. Это указывает на частичное снятие водород-индуцированных напряжений и перераспределение внедрённого водорода. В слоях Zr структурные изменения выражены сильнее, чем в Nb, что согласуется с преимущественным распределением водорода именно в циркониевых слоях.

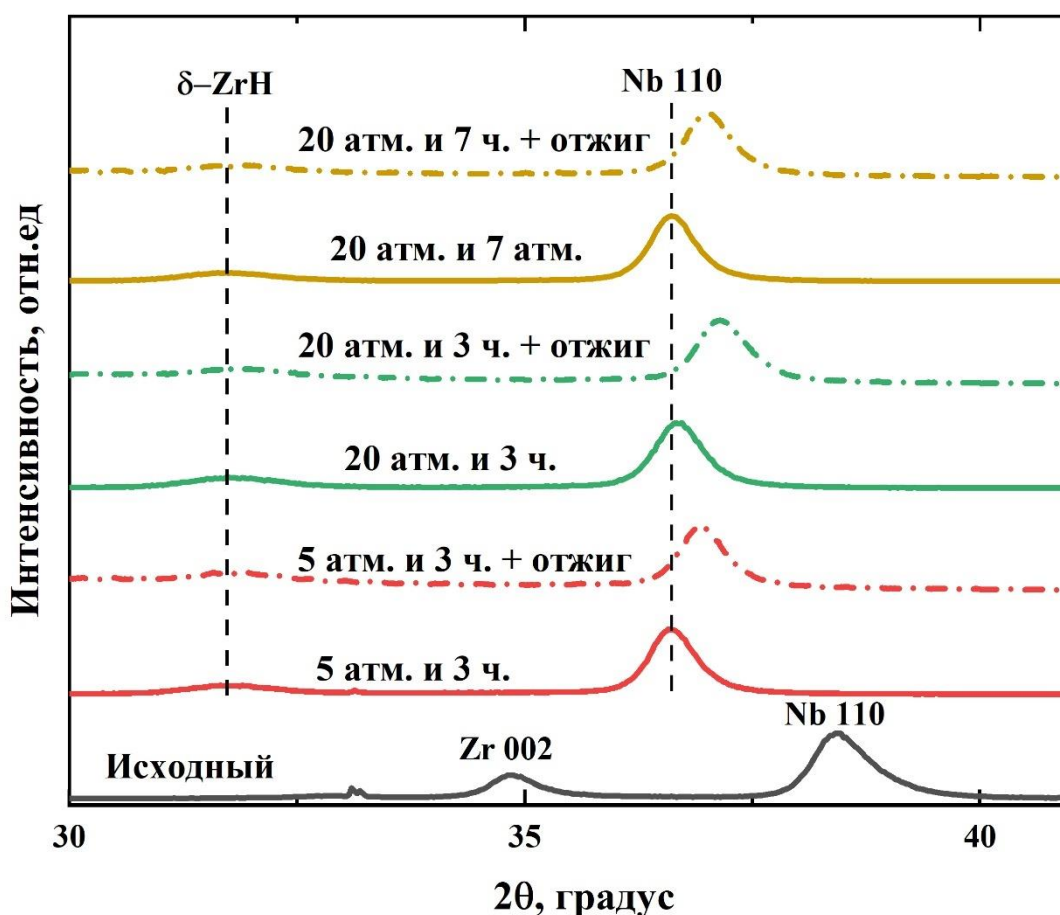


Рисунок 5.7 – Дифрактограммы НЛС Nb/Zr50/Si наводороженных при различном давлении и времени, и отожжённых в течении часа

На дифрактограммах зафиксирован слабый уширенный рефлекс, соответствующий фазам δ -ZrH. Его низкая интенсивность и значительное уширение свидетельствуют о развитии микронапряжений и малом размере кристаллитов. Таким образом, в слоях Zr водород сосуществует как в форме δ -ZrH, так и в твёрдом растворе, при этом исходная ориентация (002) также не наблюдается. Последующий отжиг при 400 °C не изменяет положение и форму циркониевого рефлекса, что указывает на стабилизацию гидридной фазы и сохранение высоких уровней внутренних напряжений в Zr-слоях. После изохронного отжига при 400 °C в течение одного часа картина распределения элементов в Nb/Zr50/Si существенно изменяется (рисунок 5.8).

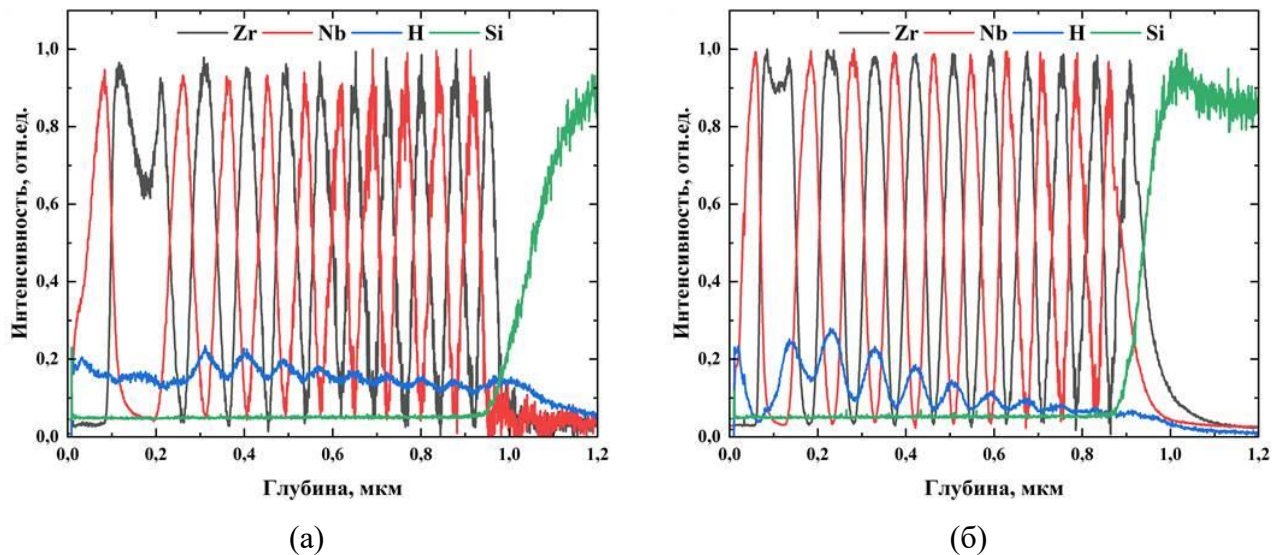
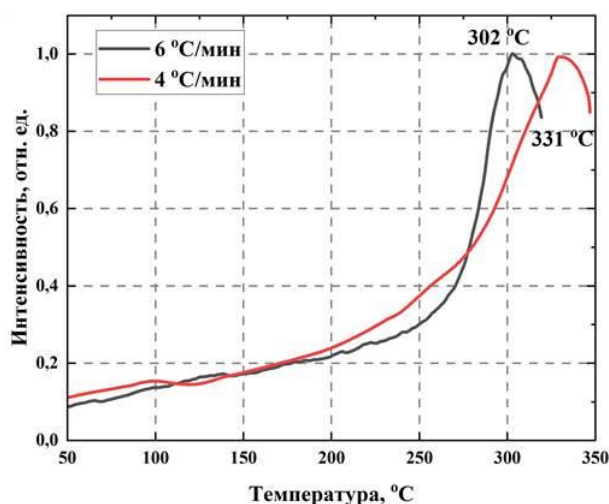


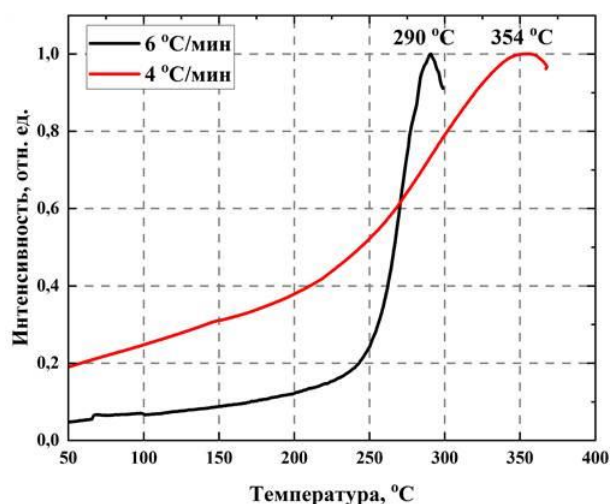
Рисунок 5.8 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для НЛС Zr/Nb50 отожжённых при температуре 400 °С в течении одного часа: (а) – 2 атм и 3 ч, (б) – 20 атм и 7 ч.

Интенсивность линии Н заметно снижается по всей глубине покрытия, что указывает на десорбцию части накопленного водорода. Однако характер распределения сохраняется: в каждом бислое фиксируется локальный максимум в циркониевых слоях и минимум в соседних слоях Nb. При этом особенности профиля зависят от исходных условий насыщения. Для образца, наводороженного при 2 атм в течение 3 ч (рисунок 5.8, а), распределение водорода остаётся относительно однородным по глубине, с небольшими колебаниями концентрации. В случае насыщения при 20 атм и 7 ч (рисунок 5.8, б) характерны более выраженные амплитудные изменения сигнала, особенно в пределах первых 500 нм. Это отражает как более высокую исходную и неравномерную концентрацию водорода в системе, так и частичную дегазацию, при которой сохраняются зоны локализованного накопления в циркониевых слоях. Таким образом, термическое воздействие при 400 °С приводит преимущественно к снижению общего содержания водорода и частичной релаксации, но не устраняет специфическую модуляцию распределения по бислоям, что указывает на устойчивость диффузионного механизма локализации водорода в Zr/Nb-архитектуре. При этом водород в системе сохраняется как в форме гидридов циркония, так и в виде твёрдых растворов.

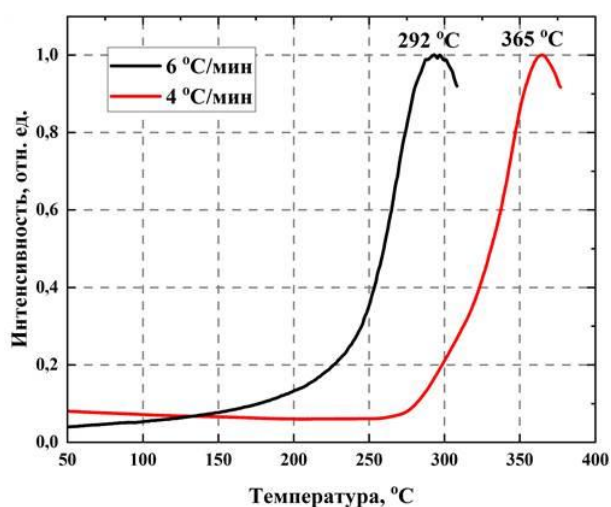
Для оценки выхода накопленного водорода из НЛС Nb/Zr50/Si были получены термодесорбционные кривые при двух скоростях нагрева (4 и 6 °С/мин) для образцов, наводороженных в разных режимах (рисунок 5.9).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 5.9 – Профили десорбции водорода для НЛС Nb/Zr50/Si полученные при различных параметрах наводороживания, (а) – 20 атм и 3 ч, (б) – 2 атм и 3 ч, (в) – 20 атм и 7 ч.

На рисунке 5.9, а и в показано, что для НЛС Nb/Zr50/Si, наводороженных при давлении 20 атм, при нагревании со скоростью 4 °C/мин основной пик выделения водорода фиксируется на уровне 331 и 365 °C, тогда как при повышении скорости нагрева до 6 °C/мин он смещается в область более низких температур – 302 и 292 °C, соответственно. Для образцов, насыщенных при давлении 2 атм (рисунок 5.9, б), положение пика также демонстрирует аналогичную зависимость: при 4 °C/мин оно составляет около 354 °C, а при 6 °C/мин снижается до ~ 290 °C. Такие результаты нетипичны для объёмных материалов и порошков [181], где обычно наблюдается противоположная тенденция – повышение скорости нагрева приводит к смещению пика десорбции в область более высоких температур. В случае Nb/Zr-систем изменение пиков температур выделения связано с различиями в распределении водорода при разных условиях насыщения, однако сохраняющийся аномальный сдвиг (снижение температуры выхода водорода

при увеличении скорости нагрева) указывает на особую роль внутренних факторов многослойной архитектуры. Наиболее вероятно, что он обусловлен сочетанием высоких макро- и микронапряжений, формирующихся в системе при наводороживании, а также специфическими механизмами удержания и миграции водорода в слоях Nb и Zr (коллективные эффекты десорбции или восходящая диффузия) [102, 103]. Подробный анализ этого эффекта будет представлен в разделе 5.3.

На рисунке 5.10 представлены зависимости S/S_H и W/W_H позитронов переменной энергии в НЛС Nb/Zr50/Si после наводороживания при различных режимах и последующего отжига.

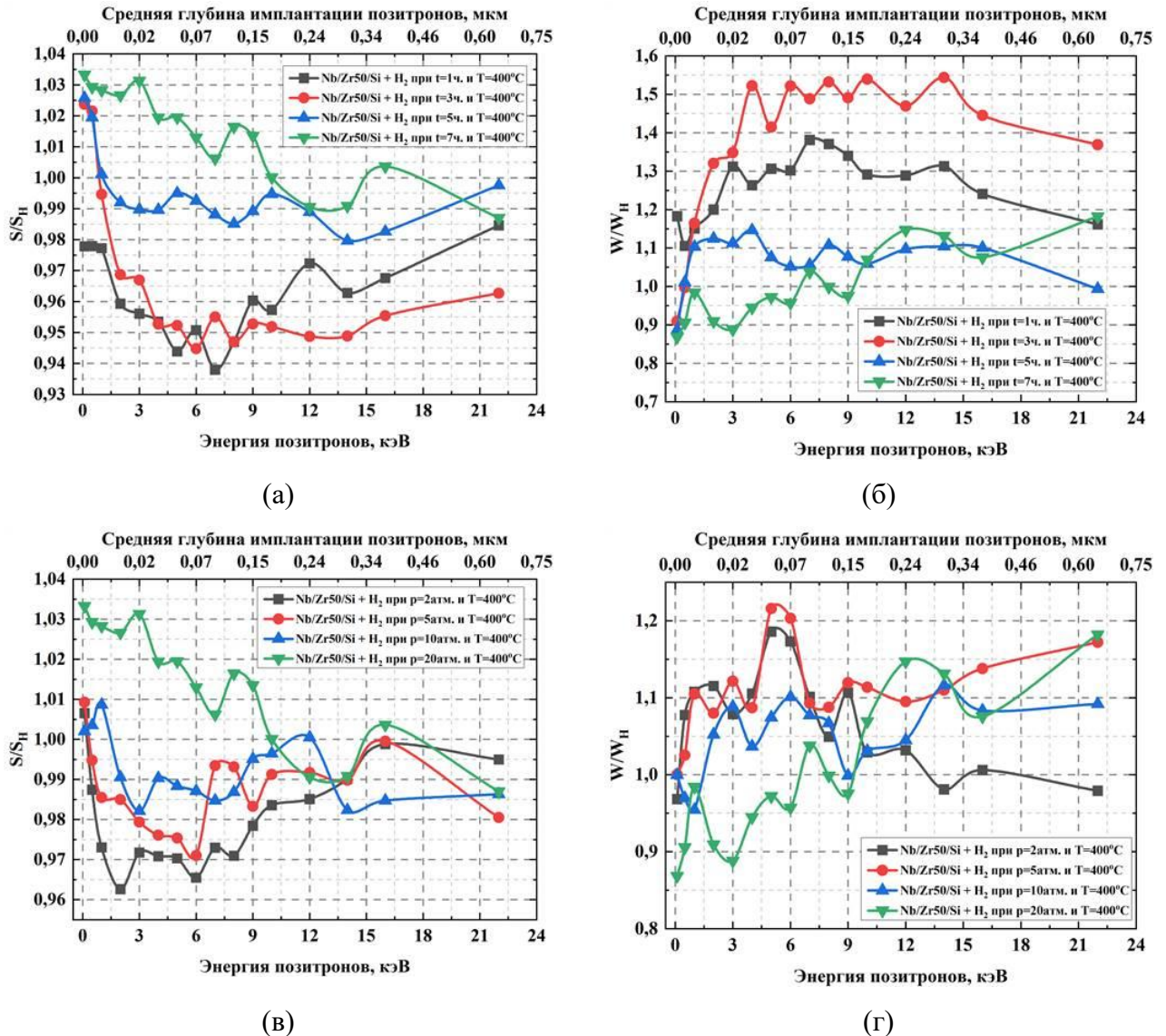


Рисунок 5.10 – Зависимости S/S_H и W/W_H позитронов с переменной энергией в НЛС Nb/Zr50/Si после наводороживания при различном времени (а и б) и давлении (в и г), и последующего отжига

Отжиг при 400°C не приводит к восстановлению исходных профилей S и W : напротив, фиксируется дальнейшее снижение S/S_H (при одновременном росте W/W_H). Однако

интенсивность этих изменений зависит от условий предварительного насыщения. Для НЛС, наводороженных при низком и среднем давлении (2–10 атм), смещение параметров после отжига выражено слабее (рисунок 5.10, в и г), что указывает на меньшую степень накопления водород-индуцированных дефектов в системе. В случае НЛС, насыщенных при высоком давлении (20 атм) и выдержанных различное время (рисунок 5.10, а и б), характер поведения иной. Здесь отжиг приводит к росту S/S_H выше уровня, зафиксированного в наводороженном состоянии, хотя при этом значения остаются ниже исходных (до насыщения). Особенно отчётливо это проявляется для НЛС с повышенной концентрацией водорода (20 атм, 5–7 ч): рост S/S_H указывает на увеличение избыточного свободного объёма, связанного с формированием и стабилизацией водород-индуцированных комплексов и гидридных фаз. Таким образом, динамика S - и W -параметров при отжиге отражает конкуренцию двух процессов: десорбции водорода и частичной релаксации дефектов, с одной стороны, и накопления устойчивых водород-вакансионных комплексов и частичным сохранением гидридов – с другой. Баланс этих механизмов определяется как исходным содержанием водорода и распределением водорода, так и условиями термической обработки.

Проведённый анализ позволяет утверждать, что температура является ключевым фактором эволюции как дефектной структуры, так и распределения водорода в наноламинированных Nb/Zr-системах. Отжиг при 400 °C приводит к заметной релаксации водород-индуцированных напряжений в Nb-слоях при одновременной частичной декомпозиции и стабилизации гидридных состояний в циркониевых слоях, при этом исходная кристаллографическая текстура в целом сохраняется. Десорбция водорода в процессе отжига снижает его общее содержание, однако характерная бислойная модуляция концентрации – локальные максимумы в Zr и минимумы в соседних Nb-слоях – сохраняется в значительной мере, что указывает на высокую устойчивость селективного диффузионного механизма локализации водорода в Zr/Nb-архитектуре. Результаты термодесорбционных измерений показывают, что положение пиков выделения водорода определяется как скоростью нагрева, так и исходными условиями насыщения, отражая комплексное влияние внутренних микро- и макронапряжений, и подвижности атомов водорода на кинетику десорбции. Эволюция дефектной подсистемы при нагреве проявляется как частичная релаксация свободного объёма и одновременная стабилизация или перераспределение водород-вакансионных комплексов и гидридных фаз в зависимости от исходной концентрации и профиля распределения водорода. Следовательно, термическая обработка может выступать не столько средством удаления водорода, сколько инструментом перестройки баланса между десорбцией, релаксацией напряжений и стабилизацией гидридов, что напрямую определяет конечную водородную стойкость покрытия.

Переходя к следующему разделу, целесообразно сосредоточиться на количественном анализе сорбционных и десорбционных процессов в наноламинированных системах Nb/Zr с различной толщиной индивидуальных слоев. Особое внимание будет уделено определению термодинамических параметров удержания водорода, изучению кинетики его миграции и десорбции в каждом компоненте системы, а также оценке влияния архитектуры слоев на пространственное распределение водорода. Одновременно необходимо исследовать последствия этих процессов для локальных механических свойств и дальнейшей эволюции дефектной подсистемы Nb и Zr. Такой комплексный подход позволит установить прямую связь между микроскопическими механизмами удержания и диффузии водорода, особенностями межфазных границ и макроскопическими критериями эксплуатационной стойкости наноламинированных структур.

5.3 Анализ сорбционных/десорбционных свойств наноламинированных систем Nb/Zr с различной толщиной индивидуальных слоев

Для глубокого понимания функциональных свойств наноламинированных Nb/Zr-систем необходимо перейти от качественного описания структурной эволюции к количественной оценке процессов сорбции и десорбции водорода. Особый интерес представляют гетерогенные структуры с различной толщиной слоев, где конкурирующее влияние межфазных границ и объемных слоев Zr и Nb определяет, как кинетику миграции водорода, так и его пространственное распределение. Эффективное удержание водорода и возможность его контролируемого высвобождения напрямую связаны с эксплуатационной стабильностью НЛС, что делает выявление оптимальных архитектурных параметров слоев критически важной задачей. Ключевым аспектом является установление взаимосвязи между толщиной слоев, плотностью межфазных границ и локальными энергетическими барьерами для диффузии, которые определяют скорость миграции водорода и формирование гидридных фаз в Zr, а также растворение водорода в Nb. Анализ кинетики поглощения и десорбции водорода позволяет выявить, как архитектура системы влияет на пространственное распределение атомов H, ускорение или замедление процессов на границах раздела и поддержание структурной стабильности при термо-водородном воздействии. Таким образом, количественное изучение влияния толщины и периодичности слоев на сорбционные свойства Nb/Zr-систем открывает возможность целенаправленного проектирования наноламинированных структур с оптимальным балансом между накоплением водорода и его управляемой десорбцией.

На рисунке 5.11 представлены кинетические кривые наводороживания монослойных покрытий металлов (Zr и Nb), и НЛС Nb/Zr с различной толщиной индивидуальных слоев.

Анализ представленных данных свидетельствует о различной способности исследуемых материалов к поглощению водорода.

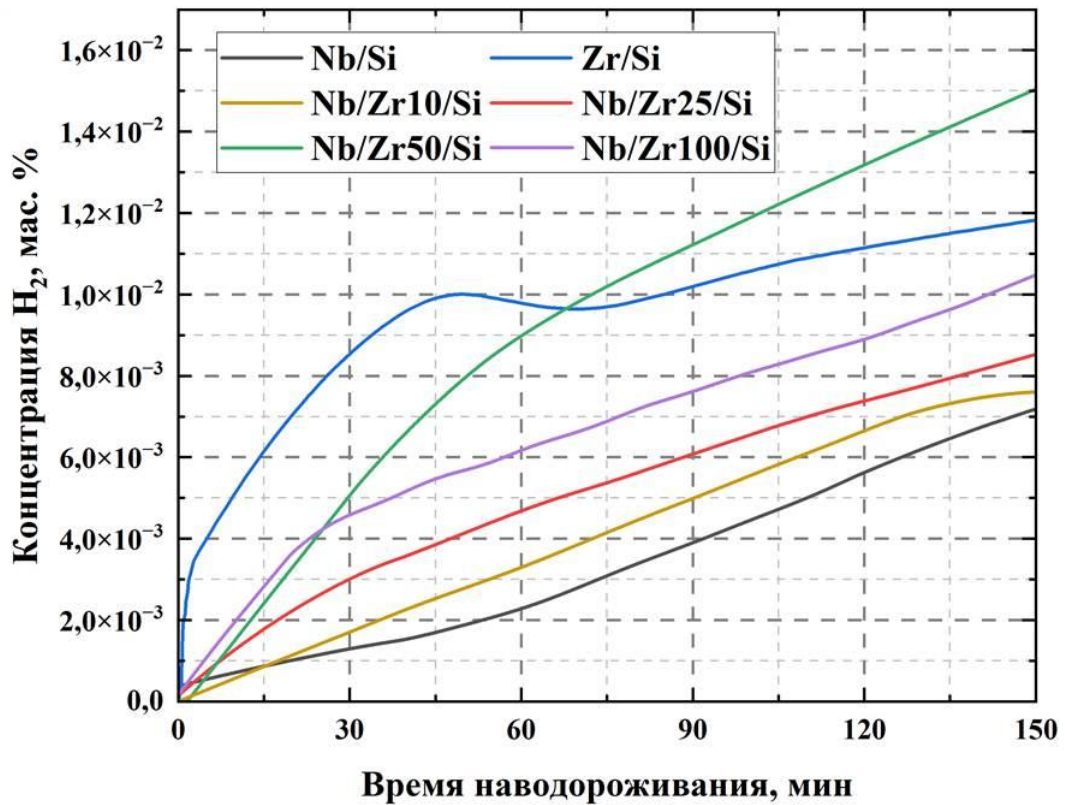


Рисунок 5.11 – Кривые поглощения водорода, полученные при следующих параметрах: давление H_2 – 10 атм, время наводороживания – 150 минут, температура – 400 °С

Максимальная сорбционная емкость наблюдается у материала НЛС Nb/Zr50/Si и чистого Zr. В НЛС Nb/Zr наибольшее накопление водорода зарегистрировано при толщине индивидуальных слоев 50 нм, что может быть обусловлено оптимальным балансом между количеством интерфейсов Nb/Zr и объемом циркониевого слоя, обеспечивающим эффективное удержание водорода. В материалах с уменьшенной толщиной слоев до 25 и 10 нм увеличение числа интерфейсов не приводит к улучшению сорбционных характеристик, что может быть связано с недостаточной толщиной циркония для эффективного накопления водорода. При увеличении толщины до 100 нм снижение сорбционной емкости может быть обусловлено уменьшением доли межфазных границ и замедлением диффузии водорода в более толстом слое циркония. Для количественного описания кинетики сорбции экспериментальные данные аппроксимированы полиномиальной зависимостью девятого порядка:

$$y = B_1x + B_2x^2 + B_3x^3 + B_4x^4 + B_5x^5 + B_6x^6 + B_7x^7 + B_8x^8 + B_9x^9, \quad (5.1)$$

где y – концентрация водорода в масс.%,

x – время в минутах,

B_1 – коэффициент, характеризующий начальную скорость сорбции,

B_2 – коэффициент, определяющий ускорение или замедление сорбции,

B_3 – B_9 – коэффициенты, описывающие нелинейные эффекты диффузии и насыщения.

Подобная зависимость, позволяет более точно описать процессы сорбции водорода на различных материалах, учитывая, как начальную скорость, так и более сложные кинетические эффекты, возникающие в процессе наводороживания, расчетные данные указаны в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Результаты аппроксимации кривых сорбций полиномиальной зависимостью девятого порядка

Параметр	Zr/Si	Nb/Si	Nb/Zr10/Si	Nb/Zr25/Si	Nb/Zr50/Si	Nb/Zr100/Si
B_1	(1,04 ± 0,04)E-2	(3,44 ± 0,06)E-4	(6,01 ± 0,03)E-4	(1,05 ± 0,04)E-3	(1,56 ± 0,05)E-3	(1,40 ± 0,09)E-3
B_2	(-8,93 ± 0,05)E-4	(5,11 ± 0,08)E-6	(-7,34 ± 0,04)E-6	(1,96 ± 0,05)E-5	(1,38 ± 0,06)E-5	(8,49 ± 0,11)E-5
B_3	(4,52 ± 0,03)E-5	(-4,54 ± 0,04)E-7	(6,41 ± 0,02)E-7	(-1,87 ± 0,03)E-6	(-1,58 ± 0,03)E-7	(-5,90 ± 0,06)E-6
B_4	(-1,27 ± 0,09)E-6	(1,02 ± 0,12)E-8	(-2,62 ± 0,07)E-8	(5,93 ± 0,08)E-8	(-5,90 ± 0,09)E-9	(1,60 ± 0,02)E-7
B_5	(2,08 ± 0,15)E-8	(-4,87 ± 2,08)E-11	(5,59 ± 0,11)E-10	(-1,03 ± 0,15)E-9	(1,06 ± 0,15)E-10	(-2,38 ± 0,29)E-9
B_6	(-2,04 ± 0,16)E-10	(-9,42 ± 2,16)E-13	(-6,75 ± 0,12)E-12	(1,07 ± 0,15)E-11	(-4,24 ± 1,58)E-13	(2,12 ± 0,30)E-11
B_7	(1,18 ± 0,10)E-12	(1,41 ± 0,13)E-14	(4,64 ± 0,07)E-14	(-6,61 ± 0,09)E-14	(-2,42 ± 0,10)E-15	(-1,12 ± 0,19)E-13
B_8	(-3,71 ± 0,33)E-15	(-7,19 ± 0,44)E-17	(-1,70 ± 0,24)E-16	(2,22 ± 0,31)E-16	(2,35 ± 0,33)E-17	(3,29 ± 0,62)E-16
B_9	(4,91 ± 0,47)E-18	(1,31 ± 0,06)E-19	(2,56 ± 0,34)E-19	(-3,12 ± 0,44)E-19	(-5,11 ± 0,46)E-20	(-4,13 ± 0,88)E-19
Adj. R^2	0,99574	0,99994	0,99998	0,99997	0,99999	0,99991

Первоначальная стадия, которая включает активацию поверхности и образование гидридных центров, характеризуется высокой скоростью сорбции. В этой фазе водород активно взаимодействует с поверхностью материала, что подтверждается коэффициентами B_1 и B_2 . Значения этих коэффициентов у чистого циркония и НЛС с толщиной слоев 50 и 100 нм указывают на быструю активацию поверхности и образование гидридных центров. Увеличение значений B_1 и B_2 свидетельствует о высокой способности этих материалов к быстрой активации и образованию центров гидридной фазы.

Следующей стадией является фаза ускоренной диффузии через интерфейсы, когда водород активно диффундирует через границы раздела Zr/Nb, что способствует ускорению процесса накопления водорода. Этот процесс можно связать с коэффициентами B_3 и B_4 , которые описывают ускорение сорбции, обусловленное диффузией через межфазные границы. Наблюдаемое увеличение значений этих коэффициентов в НЛС с толщиной слоев 50 нм указывает на оптимальное сочетание межфазных границ и толщины циркониевого слоя, что

ускоряет диффузию водорода и повышает сорбционную емкость материала. В то же время в материалах с толщиной слоев 10 и 25 нм ускорение сорбции менее выражено, что может быть связано с образованием барьерных фаз или ограничением диффузионных путей, что снижает эффективность переноса водорода.

Поздняя стадия процесса сорбции заключается в насыщении материала водородом, что сопровождается замедлением сорбции из-за кинетических ограничений. Эти эффекты отражаются в коэффициентах более высоких порядков, таких как B_5 , B_6 , B_7 , B_8 и B_9 , которые описывают замедление диффузии водорода и другие нелинейные эффекты, возникающие в процессе насыщения материала. В системах с толщиной слоев 100 нм увеличение этих коэффициентов указывает на замедление процесса сорбции, что связано с уменьшением доли межфазных границ и увеличением диффузионного пути. Таким образом, увеличение толщины слоя циркония приводит к более длительному пути диффузии водорода, что ограничивает его поступление вглубь материала и снижает сорбционную способность.

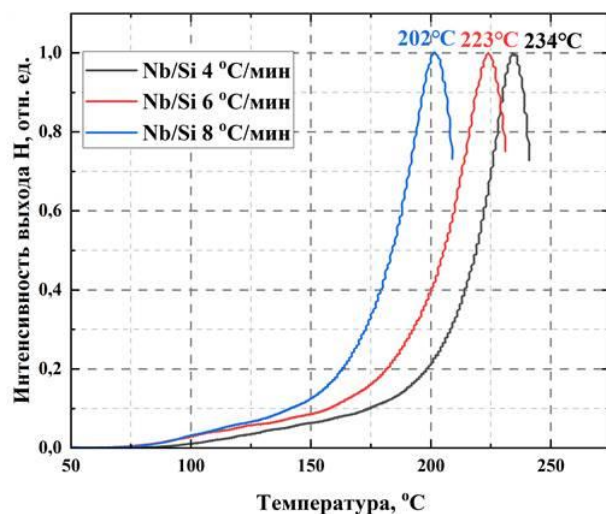
Полученные данные подчеркивают, что архитектурой многослойных систем можно эффективно управлять параметрами сорбции водорода, а именно контролировать скорость и емкость накопления водорода в зависимости от толщины слоев и их структуры. Это открывает большие возможности для разработки материалов с заданными сорбционными характеристиками, что может быть особенно полезно в таких областях, как хранение водорода для энергетических приложений. Способность регулировать параметры сорбции водорода через оптимизацию структуры многослойных материалов может привести к созданию более эффективных и долговечных систем для хранения и транспортировки водорода, а также для создания новых катализаторов и материалов с улучшенными свойствами для различных технологических процессов. Результаты анализа содержания водорода методом плавления в инертной среде, представленные в таблице 5.4, хорошо согласуются с кривыми поглощения, представленными на рисунке 5.8. В исходных материалах концентрация контролировалась и составила $20 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ масс. %;. Полученные данные подтверждают достоверность измерений кинетики сорбции. После анализа сорбционных характеристик важной задачей является исследование механизмов десорбции водорода, поскольку скорость и температура его выделения определяют работоспособность материалов в прикладных системах. Процесс термодесорбции водорода в пленках Zr и Nb, а также в наноламинированных системах Nb/Zr, нанесенных на подложку из монокристаллического кремния, демонстрирует смещение пиков термодесорбции в область более низких температур при увеличении скорости нагрева.

На рисунке 5.12 представлены ТДС-кривые для многослойных систем Nb/Zr с различной толщиной индивидуальных слоев, а также для монокристаллических покрытий Zr и Nb.

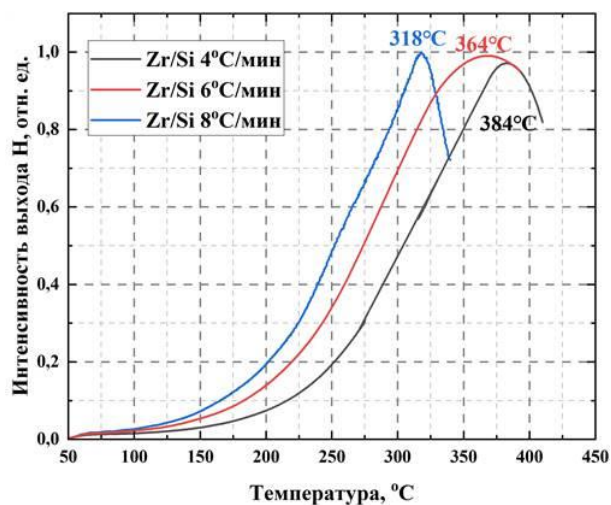
Таблица 5.4 – Результаты анализа содержания водорода методом плавления в инертной среде

№	Образец	Концентрация H_2 , $\cdot 10^{-4}$ масс. %	Среднее значение, $\cdot 10^{-4}$ масс. %
1	Zr/Si	137	137 $\pm$ 1
2		135	
3		138	
4	Nb/Si	69,6	69 $\pm$ 1
5		67,4	
6		70,5	
7	Nb/Zr10/Si	80	80 $\pm$ 1
8		81,5	
9		79,7	
10	Nb/Zr25/Si	96,8	89 $\pm$ 4
11		86,7	
12		83,3	
13	Nb/Zr50/Si	162	154 $\pm$ 8
14		168	
15		160	
16	Nb/Zr100/Si	93,3	94 $\pm$ 2
17		97,6	
18		90	

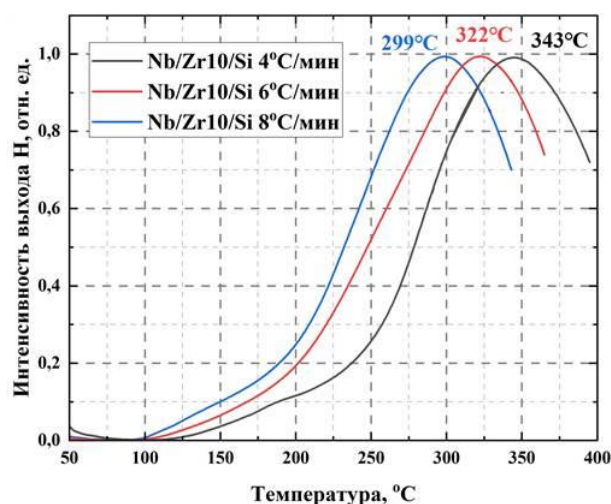
Анализ экспериментальных данных показывает, что использование традиционных методов, таких как метод Киссенждера, метод Ориани и других, не адекватно описывают эти эффекты, поскольку приводят к появлению артефактов обработки в виде отрицательных значений энергии активации. Это объясняется тем, что процессы являются многостадийными, а энергетические барьеры изменяются динамически. На начальных этапах водород удерживается в пленках в ловушках вакансионного типа, что ограничивает его подвижность.



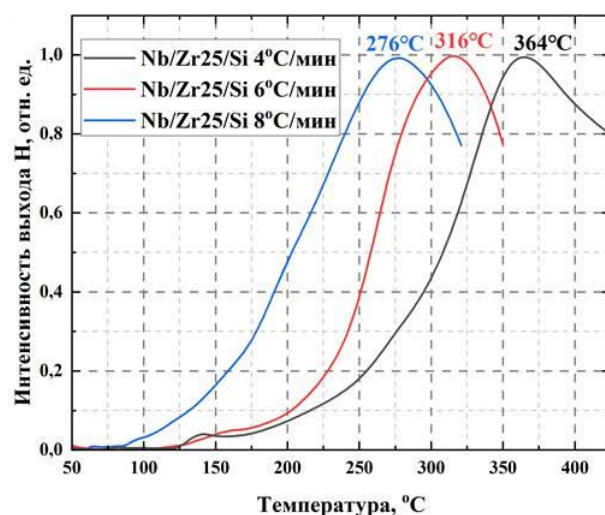
(а)



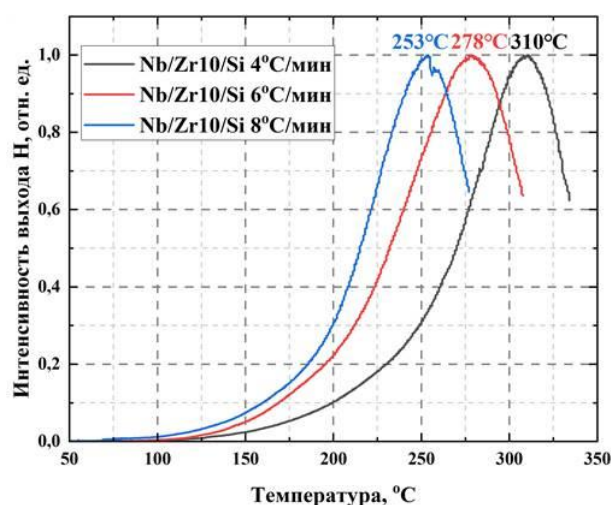
(б)



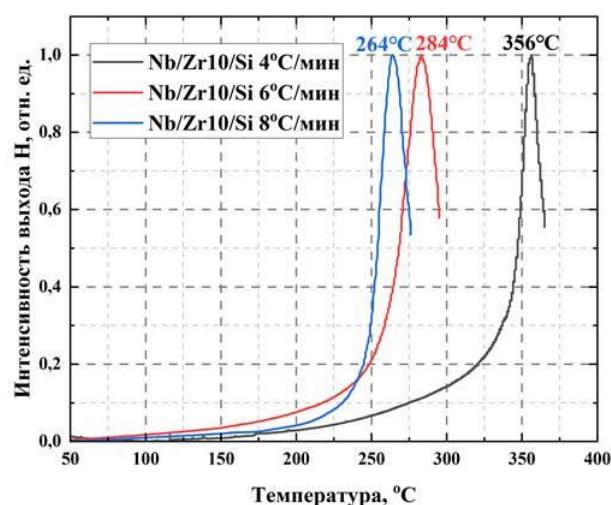
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 5.12 – Кривые ТДС при разной скорости нагрева: (а) – Nb/Si, (б) – Zr/Si, (в) – Nb/Zr10/Si, (г) – Nb/Zr25/Si, (д) – Nb/Zr50/Si, (е) – Nb/Zr100/Si

С повышением температуры происходит распад водород-вакансионных комплексов и миграция дефектов, сопровождающиеся образованием более крупных структурных дефектов, включая нанопоры. Одновременно ослабевают внутренние напряжения, возникшие при осаждении пленок на кремниевую подложку. Взаимосвязь этих процессов приводит к динамическому снижению энергии активации десорбции водорода, что ускоряет его высвобождение и смещает пик термодесорбции в область более низких температур [102, 103]. Дополнительное влияние оказывают анизотропия диффузии, электронная структура системы металл-полупроводник и восходящая диффузия водорода. Ввиду того что движение водорода возможно только в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, его выход из пленки ограничен, что сказывается на кинетике десорбции. Контакт металлической пленки с кремниевой подложкой формирует электрическое поле на границе раздела, которое влияет на растворимость

водорода и потенциалы его десорбции. Восходящая диффузия водорода дополнительно облегчает его выход к поверхности, что также может способствовать снижению энергии активации. Однако вклад этих факторов в суммарный процесс термодесорбции менее значителен по сравнению с эффектами эволюции дефектной структуры и релаксации внутренних напряжений.

Анализ показывает, что у чистого Nb основной пик десорбции наблюдается в диапазоне 202–234 °C, тогда как у чистого Zr он существенно выше – 318–384 °C, что подтверждает более прочную связь водорода с цирконием из-за образования гидридных фаз. В наноламинированных системах температура выхода водорода зависит от толщины индивидуальных слоев. В системе Nb/Zr50/Si десорбция происходит в диапазоне 253–310 °C, что находится между значениями для чистых металлов. Это свидетельствует о комбинированном механизме удержания водорода: часть атомов фиксируется в циркониевых слоях, формируя гидридные соединения, а часть – вблизи интерфейсов, где их диффузионная подвижность выше. При уменьшении толщины слоев до 25 и 10 нм температура десорбции смещается к 290–350 °C. Это может быть связано с увеличением доли границ раздела и появлением дополнительных энергетических барьеров для диффузии, что приводит к более прочному удержанию водорода. Аналогичная тенденция наблюдается при увеличении толщины слоев до 100 нм, где температура выхода составляет 270–340 °C. В этом случае снижение доли межфазных границ и увеличение толщины циркониевых слоев приводят к удержанию водорода в более стабильных гидридных фазах.

На рисунке 5.13 представлены дифрактограммы гетерогенных систем Nb/Zr/Si, а также монослойных систем Nb/Si и Zr/Si, полученные в исходном состоянии, после газофазного насыщения водородом и последующего термического воздействия.

Во всех исследованных системах фиксируется наличие фаз β -Nb и α -Zr. Для исходных образцов Nb/Si характерна доминирующая ориентация вдоль плоскости (110), а Zr/Si — вдоль плоскости (002). В случае наноламинированных структур с толщинами слоев 10 нм наблюдаются сателлитные рефлексы, связанные с формированием градиентов механических напряжений, обусловленных высокой плотностью межфазных границ.

Газофазное насыщение водородом приводит к выраженным изменениям в кристаллической структуре исследованных систем, при этом выявленные тенденции сохраняются вне зависимости от архитектуры покрытий. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, внедрение водорода в β -Nb вызывает увеличение межплоскостного расстояния для отражения (110), что соответствует росту параметра кристаллической решетки в среднем на ~ 5 %. Указанные изменения носят обратимый характер: после термодесорбции рефлекс β -Nb смещается в сторону больших углов, при этом для наноламинированных систем положение рефлекса оказывается на несколько больших углах по

сравнению с исходным состоянием, что может быть связано с релаксацией исходных напряжений в процессе газофазного насыщения и последующего отжига. При температурных условиях проведённого эксперимента образование гидридов Nb маловероятно, поэтому структурные изменения β -Nb связываются с формированием твёрдого раствора внедрения водорода.

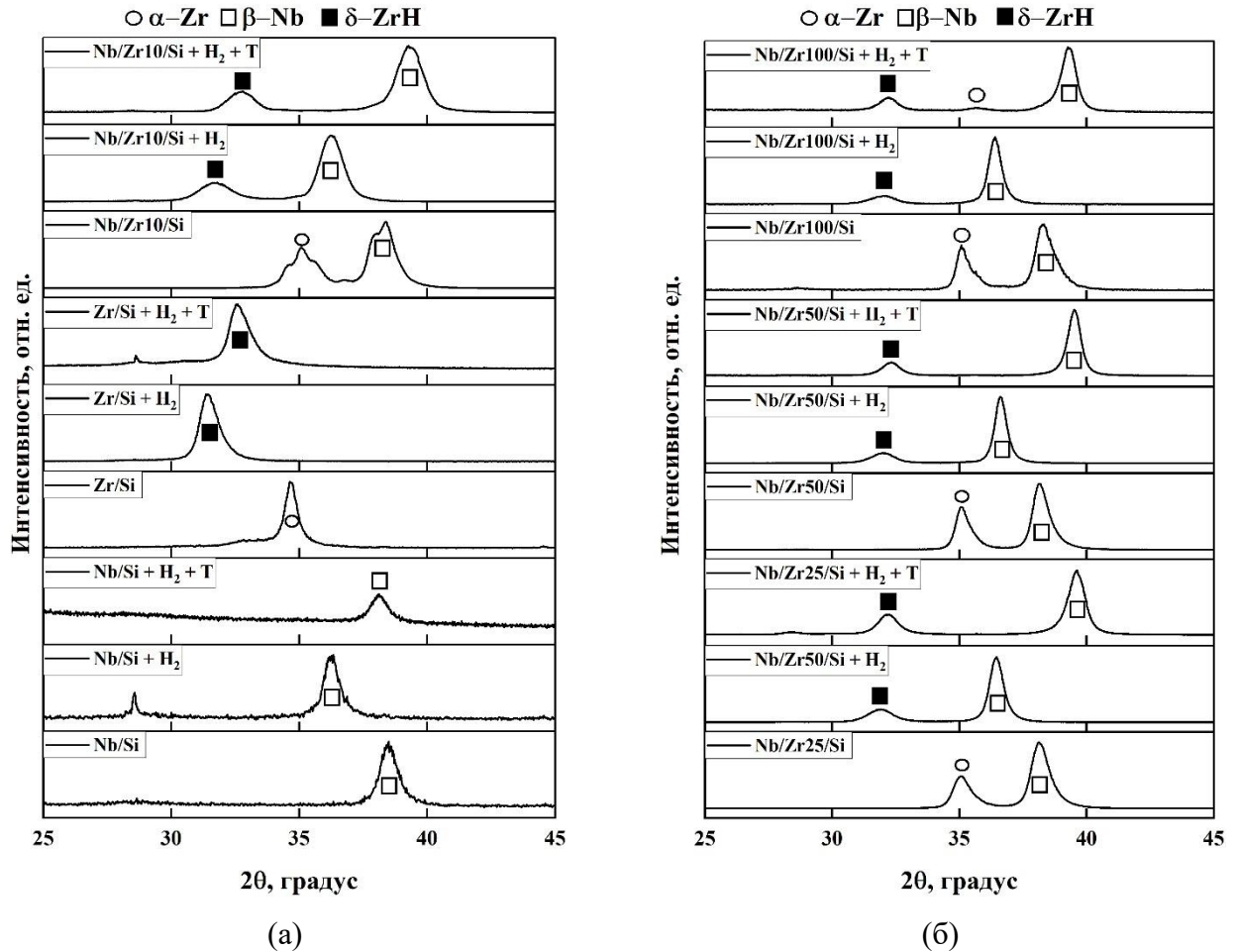


Рисунок 5.13 – Дифрактограммы образцов до и после наводороживания, после ТДС анализа: (а) – для покрытий из Zr, Nb и НЛС Nb/Zr10/Si, (б) – для НЛС Nb/Zr25/Si, Nb/Zr50/Si, Nb/Zr100/Si

В слоях α -Zr после насыщения фиксируется образование δ -фазы ZrH, сопровождающееся исчезновением исходного рефлекса α -Zr. Полного гидрирования не происходит [182], что приводит к наложению рефлексов α -Zr и δ -фазы гидроксида. Идентификация наблюдаемого рефлекса носит предположительный характер и может соответствовать отражению (111) δ -ZrH. После термодесорбции рефлексы циркония смещаются в сторону больших углов, что согласуется с уменьшением содержания водорода как в δ -фазе, так и в твёрдом растворе внедрения. Для НЛС с толщиной слоёв 100 нм после отжига фиксируется рефлекс крайне слабой интенсивности, соответствующий положению плоскости (002) α -Zr, что может свидетельствовать о частичной релаксации α -Zr.

В таблице 5.5 представлены экспериментальные данные по изменению содержания водорода в гетерогенных системах Nb/Zr/Si, а также в монослойных покрытиях Nb/Si и Zr/Si до и после газофазного насыщения, а также последующего термического воздействия. Анализ содержания водорода в кремниевых подложках показал, что их вклад в общую концентрацию оставался стабильным во всех состояниях $(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ масс. %, что подтверждает их высокую инертность по отношению к водородному и термическому воздействию и позволяет рассматривать полученные значения как преимущественно относящиеся к покрытиям. Системы Nb/Si после насыщения демонстрируют умеренный рост водородного содержания, однако последующий отжиг приводит к удалению более 94 % внедрённого водорода, что указывает на низкую энергию связи и высокую подвижность атомов H в решётке ниобия. Такое поведение согласуется с отсутствием устойчивых гидридных фаз в системах Nb/Si в исследуемом температурном диапазоне.

Системы Zr/Si при насыщении поглощают существенно больше водорода (рост почти в 4 раза по сравнению с начальным уровнем), что отражает склонность Zr к образованию гидридных соединений при данных условиях наводороживания. Для монопленок Zr/Si эффективность десорбции оказалась существенно ниже по сравнению с Nb/Si – после термического воздействия сохраняется порядка 45 % водорода, поскольку основной этап распада гидридов ZrH происходит при температурах выше 600 °C [183].

Таблица 5.5 Результаты анализа содержания водорода в гетерогенных системах Nb/Zr/Si, а также в монослойных покрытиях Nb/Si и Zr/Si методом плавления в среде инертного газа

Образец	Исходный, 10^{-4} масс. % H ₂	Наводороженный, $\cdot 10^{-4}$ масс. % H ₂	После термического воздействия, $\cdot 10^{-4}$ масс. % H ₂
Si	9,0	9,3	9,1
Zr/Si	31,7	136,7	79,4
Nb/Si	10,7	69,2	13,7
Nb/Zr10/Si	17,3	80,4	42
Nb/Zr25/Si	10,8	88,9	33,3
Nb/Zr50/Si	11,4	146,7	50,2
Nb/Zr100/Si	22,2	93,6	50,3

В гетерогенных системах Nb/Zr/Si количество поглощенного водорода после газофазного насыщения демонстрировало выраженную зависимость от архитектуры покрытия. Системы с толщинами 10, 25 и 100 нм характеризовались меньшим его накоплением. При этом переход от

10 к 25 нм сопровождался увеличением количества поглощенного водорода, однако максимальный прирост достигался лишь при дальнейшем увеличении толщины до 50 нм, что указывает на наличие оптимальных условий эффективного захвата. Поскольку объемные доли циркония и ниобия в системах были сопоставимы, такая зависимость, по-видимому, обусловлена различиями в плотности межфазных границ и характере межслойных взаимодействий, способных влиять на поведение водорода. В частности, для систем с толщиной 100 нм снижение количества поглощенного водорода может быть связано с уменьшением вклада интерфейсных областей и переходом к более независимому поведению отдельных слоёв, в которых процессы захвата и диффузии приближаются к характерным для монослойных покрытий Nb/Si и Zr/Si. После термического воздействия во всех исследованных гетерогенных системах Nb/Zr/Si наблюдалось существенное снижение общего содержания водорода. Однако эффективность его удаления варьировалась в зависимости от толщины отдельных слоёв. Наименьшая степень десорбции фиксировалась в структурах с толщиной 10 и 100 нм, где после отжига высвобождалось не более 61 % накопленного водорода. Это указывает на наличие ограничений для выхода водорода из подобных архитектур, несмотря на различную плотность межфазных границ. Напротив, максимальная эффективность десорбции достигалась в системах с толщиной слоёв 25 и 50 нм, из которых удалялось до 72 % водорода. Подобное поведение может быть связано с оптимальным соотношением между числом межфазных границ и их влиянием на миграционные процессы, что облегчает как захват, так и последующее высвобождение водорода при нагреве. Среди исследованных архитектур система Nb/Zr/Si с толщиной слоёв 50 нм продемонстрировала наилучшее сочетание эффективного захвата водорода при газофазном насыщении и высокой степени его удаления при термическом отжиге.

На рисунках 5.14–5.17 представлены ОЭСТР-профили распределения элементов по глубине для гетерогенных систем Nb/Zr/Si и монослойных систем Nb/Si и Zr/Si в исходном состоянии, после газофазного насыщения водородом и последующего термического воздействия. Для монослойной системы Nb/Si (рисунок 5.14) в исходном состоянии водород распределён почти равномерно по толщине покрытия при минимальном общем содержании.

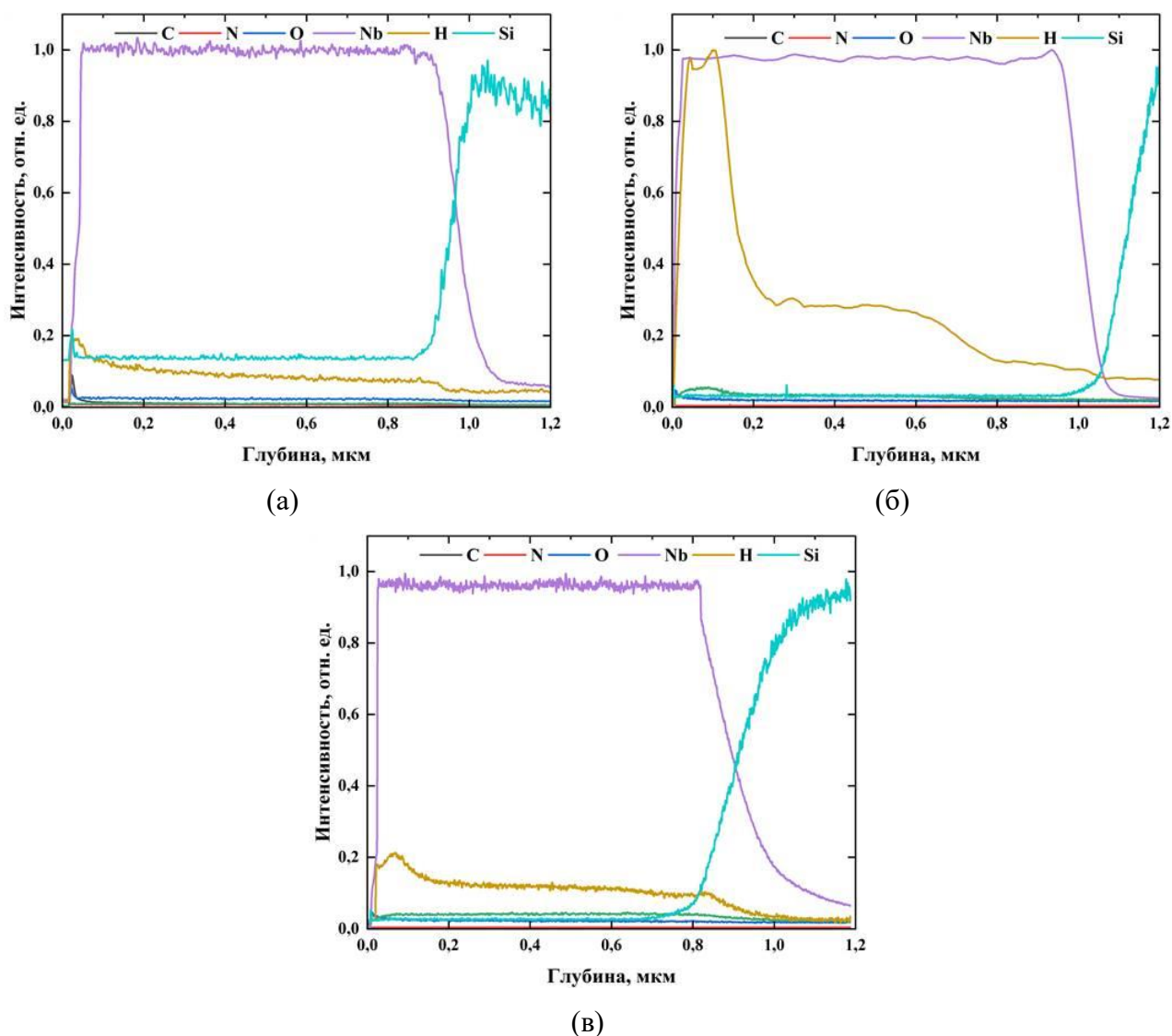


Рисунок 5.14 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для монослойной системы Nb/Si: (а) – исходный, (б) – после наводороживания, (в) – после наводороживания и термического воздействия

После насыщения наблюдается резкий рост сигнала в приповерхностной зоне до ~ 250 нм с постепенным затуханием вглубь, что отражает диффузионный характер проникновения и объемный захват вблизи поверхности. Термическое воздействие возвращает уровень водорода почти к исходному, но в поверхностных слоях до 130 нм сохраняются области с повышенным содержанием, что указывает на частичное остаточное удержание.

В монослойной системе Zr/Si (рисунок 5.15) исходное распределение также близко к равномерному, но с небольшим максимумом в приповерхностной зоне. После насыщения профиль остаётся сглаженным с плавным снижением концентрации к границе «покрытие-подложка». Термообработка уменьшает общий уровень, но форма распределения почти не меняется, что согласуется с сохранением δ -фазы гидроксида циркония.

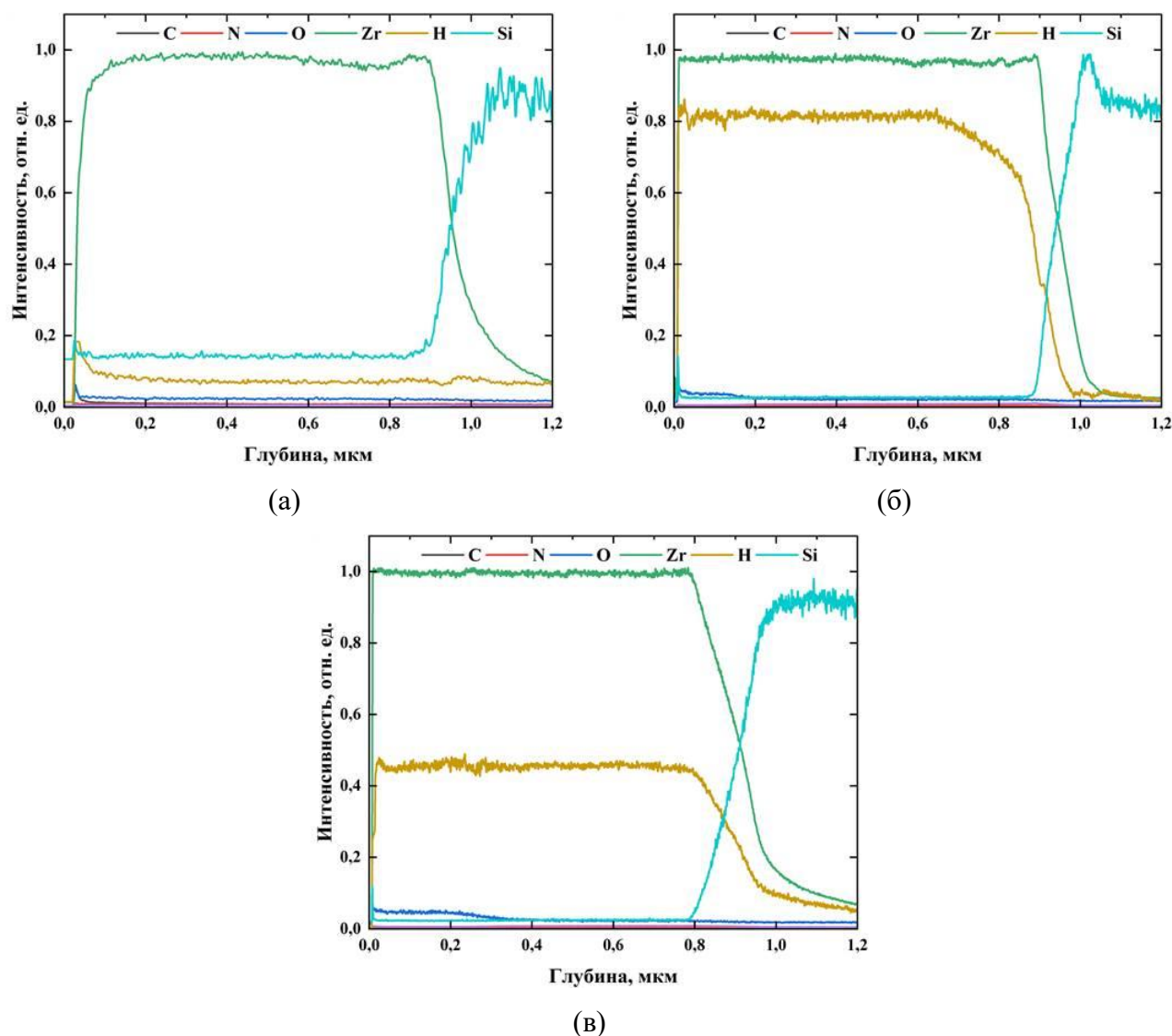


Рисунок 5.15 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для монослойной системы Zr/Si: (а) – исходный, (б) – после наводороживания, (в) – после наводороживания и термического воздействия

Для Nb/Zr₁₀/Si (рисунок 5.16) в исходном состоянии отчётливо видна многослойная архитектура с чередующимися слоями Nb и Zr, при этом в первых двух слоях фиксируются локальные максимумы водорода. После насыщения приповерхностные циркониевые слои аккумулируют значительные количества водорода, а профиль приобретает бимодальный характер с пологими максимумами, что указывает на диффузию через межфазные границы, захват дефектами и образованием гидридов. После термического воздействия пики становятся более чёткими и выравненными, а общее содержание в центральных областях каждой моды снижается.

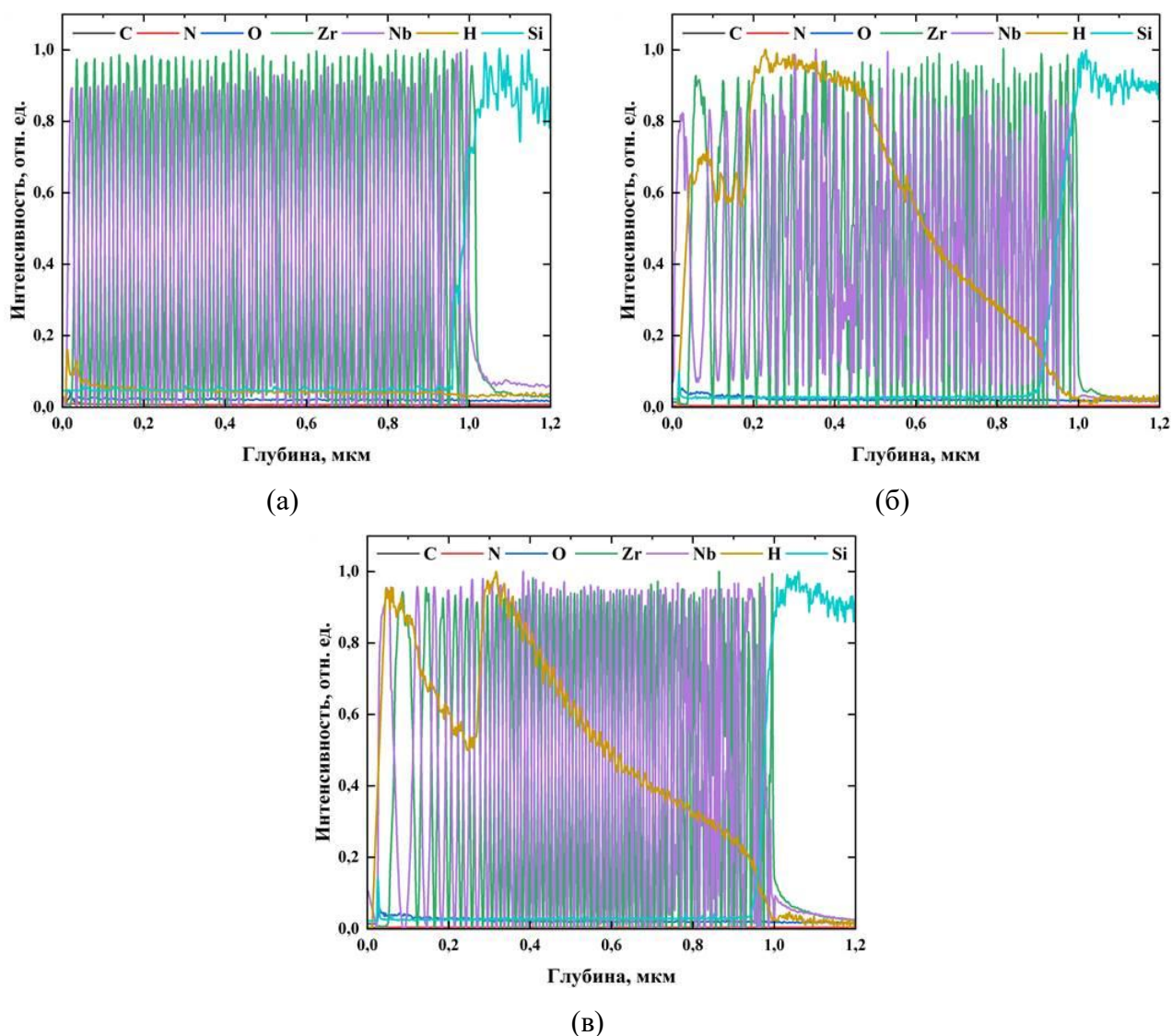


Рисунок 5.16 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для гетерогенной системы Nb/Zr10/Si: (а) – исходный, (б) – после наводороживания, (в) – после наводороживания и термического воздействия

В Nb/Zr25/Si (рисунок 5.17) бимодальность выражена сильнее: первый пик соответствует приповерхностной зоне до ~ 200 нм, второй – глубоким циркониевым слоям. После насыщения водород концентрируется в Zr-содержащих областях, причём вторая мода более интенсивна. Термическое воздействие снижает интенсивность обоих пиков примерно одинаково, что указывает на равномерный выход водорода по толщине покрытия.

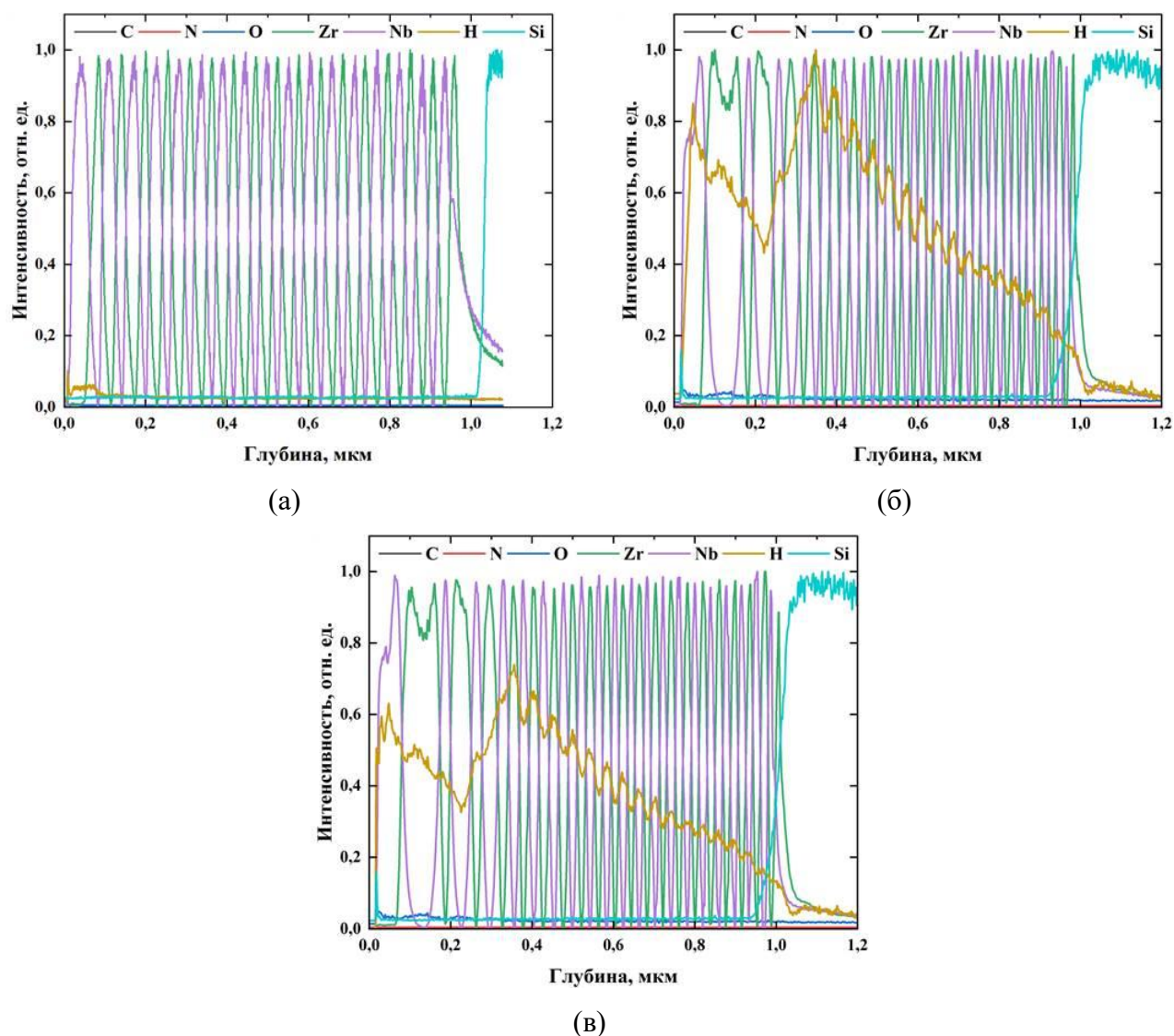


Рисунок 5.17 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для гетерогенной системы Nb/Zr25/Si: (а) – исходный, (б) – после наводороживания, (в) – после наводороживания и термического воздействия

Для Nb/Zr50/Si (рисунок 5.18) после насыщения профиль остаётся бимодальным, но пики сглажены, а распределение ближе к равномерному, что связано с меньшей плотностью межфазных границ. Термическое воздействие трансформирует профиль в почти одномодальный, отражая удаление водорода как из внутренних, так и из приповерхностных областей.

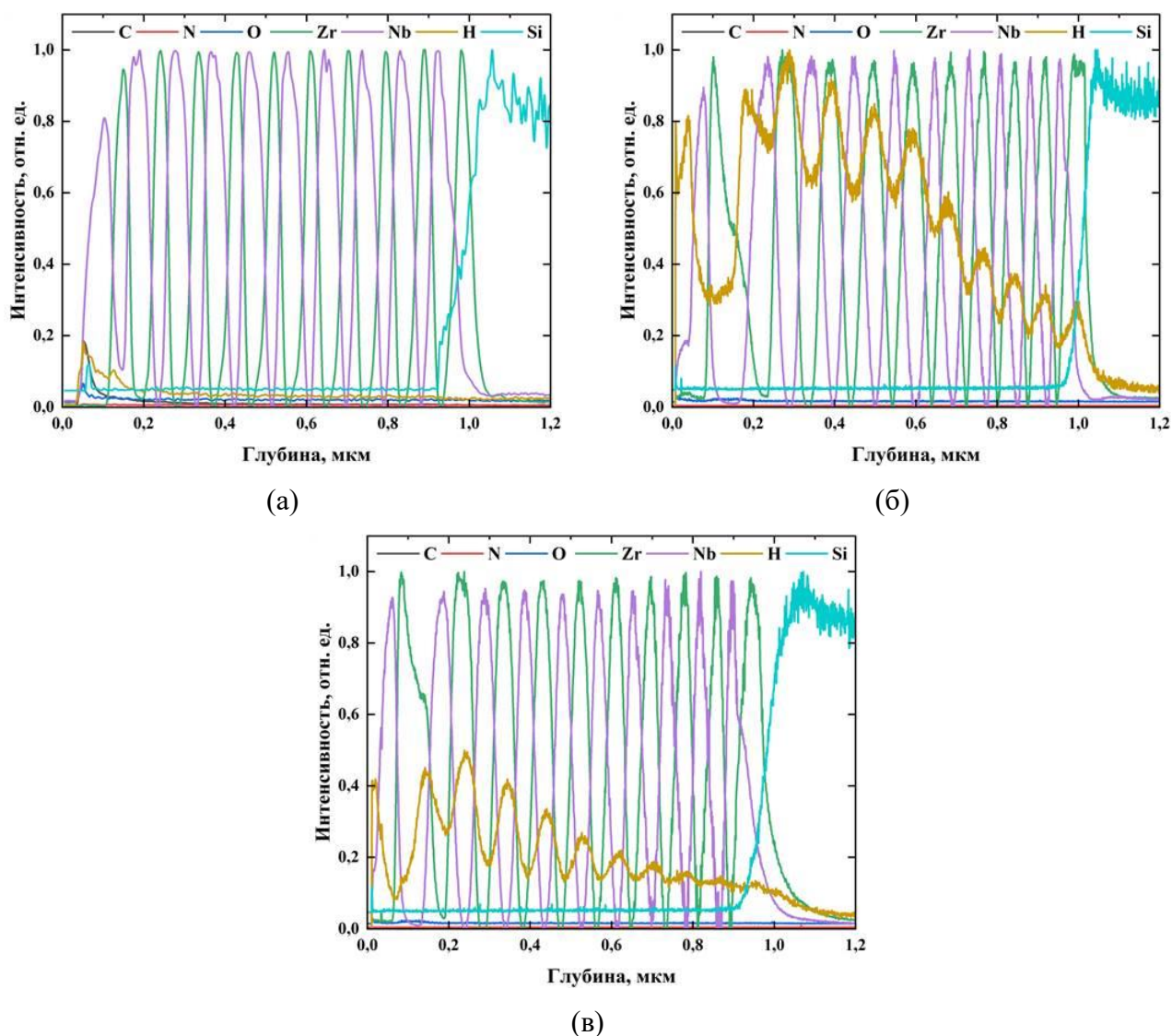


Рисунок 5.18 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для гетерогенной системы Nb/Zr50/Si: (а) – исходный, (б) – после наводороживания, (в) – после наводороживания и термического воздействия

В системе Nb/Zr100/Si (рисунок 5.19) уже в исходном состоянии виден небольшой максимум вблизи межфазной границы Nb/Zr. После насыщения профиль становится одномодальным, с максимумом в глубинных циркониевых слоях. Термическое воздействие приводит к заметному снижению общего содержания водорода, особенно в глубоких областях покрытия, что указывает на преимущественную десорбцию из внутренних слоёв.

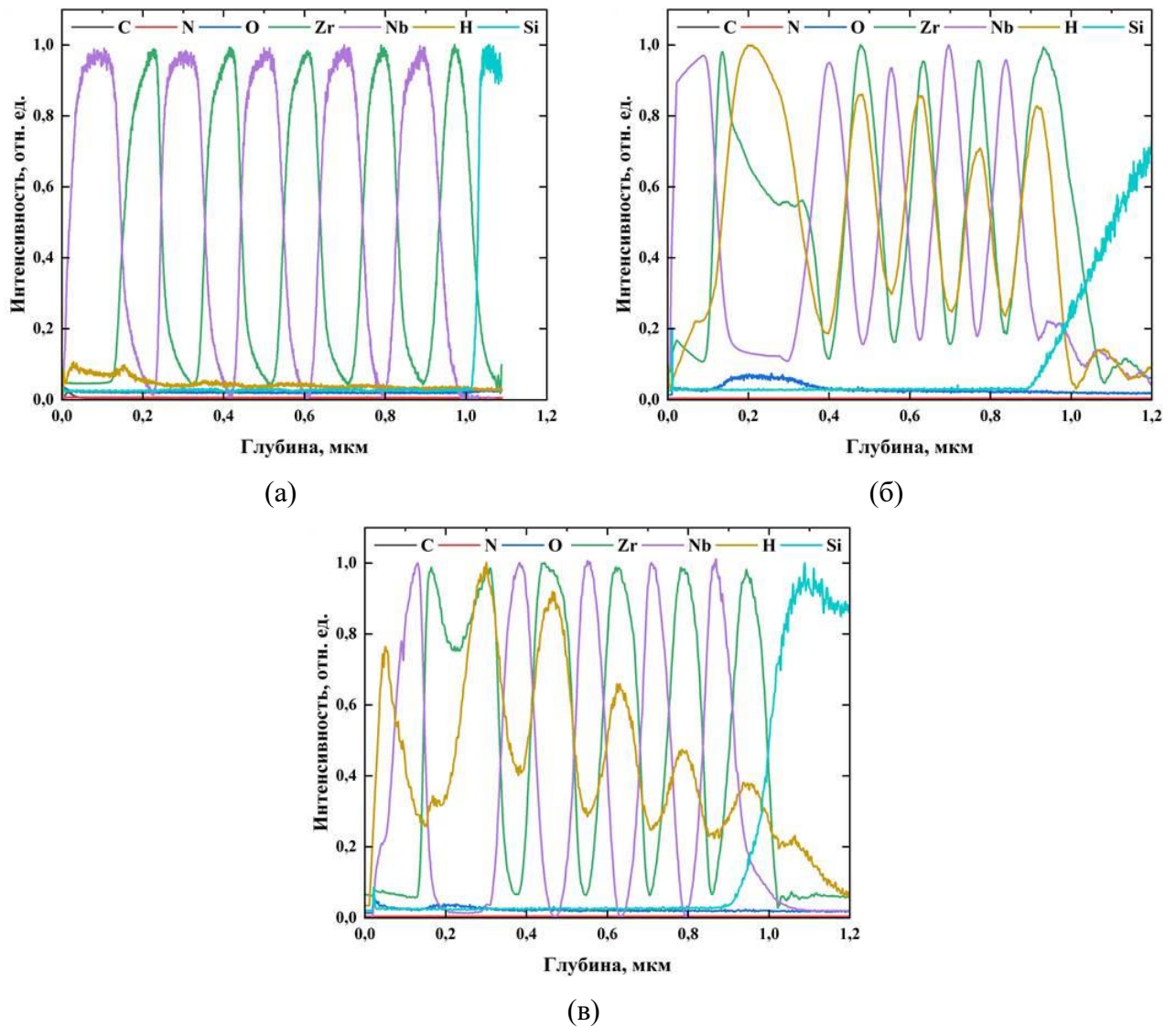


Рисунок 5.19 – ОЭСТР-профили распределения по глубине для гетерогенной системы Nb/Zr100/Si: (а) – исходный, (б) – после наводороживания, (в) – после наводороживания и термического воздействия

Таким образом показано, что в гетерогенных системах Nb/Zr/Si архитектурные параметры (толщина слоёв и периодичность) прямо определяют глубинную картину распределения водорода и его удержание при последующем термическом воздействии. Высокая плотность межфазных границ (тонкие слои ≈ 10 нм) приводит к сложным многомодовым профилям и затруднённой десорбции, промежуточные периодичности ($\approx 25\text{--}50$ нм) обеспечивают выраженное накопление в Zr-слоях при одновременно более эффективном удалении Н при отжиге, тогда как большие слои (≈ 100 нм) ведут к объёмному глубокому накоплению в Zr и сниженной эффективности десорбции. Механистически это объясняется конкуренцией роли интерфейсов как ловушек/каналов диффузии и различной природой компонентов системы: Zr формирует устойчивые гидриды при выбранных параметрах насыщения, тогда как Nb реализует Н в виде твёрдого раствора с относительно высокой подвижностью.

Проведённое исследование водородной стойкости наноламинированных систем Nb/Zr позволило выявить ключевые закономерности, определяющие их структурную и функциональную устойчивость. Анализ показал, что насыщение водородом протекает по многостадийной кинетике, где на начальных этапах основную роль играет давление, тогда как на последующих стадиях определяющим фактором становится продолжительность насыщения водородом. Распределение водорода в НЛС носит выраженный бислойный характер: Zr-слои аккумулируют основную часть водорода, в то время как Nb-слои сохраняют минимальные концентрации, что обеспечивает сохранение механической целостности покрытия. Структурные исследования показали, что формирование фазы δ -ZrH сопровождается ростом локальной твёрдости при практически неизменном модуле упругости, что указывает на высокую устойчивость НЛС к активному гидридообразованию. Особое значение для стабильности систем имеет дефектная подсистема и плотность межфазных границ, которые выступают центрами накопления и аннигиляции водород-индуцированных дефектов. Термическая обработка при 400 °C способствует частичной десорбции водорода из Nb-слоев и частичному распаду гидридов в Zr-слоях, при этом характерная бислойная модуляция концентрации сохраняется. Толщина отдельных слоёв оказывает существенное влияние на сорбционно-десорбционные свойства: оптимальные показатели достигаются при толщине около 50 нм, обеспечивая эффективное сочетание объёма Zr-слоёв для накопления водорода и высокой плотности межфазных границ для управления дефектной подсистемой. Более тонкие (10–25 нм) или более толстые слои (100 нм) приводят к снижению сорбционной ёмкости, что связано с уменьшением доли интерфейсов или недостаточным объёмом для аккумуляции водорода. Таким образом, водородная стойкость наноламинированных систем Nb/Zr определяется синергетическим взаимодействием архитектуры слоёв, распределения водорода и дефектов при наличии некогерентных интерфейсов.

Заключение и основные выводы по работе

В работе выполнен комплексный анализ эволюции структурно-фазового состояния, дефектной подсистемы и механических свойств наноламинированных покрытий Nb/Zr под воздействием протонного облучения, водородного насыщения и последующего температурного отжига. Совокупность экспериментальных и теоретических данных позволила установить взаимосвязь между архитектурой НЛС локализацией энерговыделения и закономерностями миграции вакансий, водорода и их комплексов, что определяет устойчивость и способность Nb/Zr-систем к частичному восстановлению после внешних воздействий.

1. Показано, что характер структурного отклика при протонном облучении зависит от глубины локализации дозы. В случае субповерхностного энерговыделения ($\leq \approx 3,5 \cdot 10^{-2}$ сна) фиксируются лишь ограниченные локальные изменения параметров решётки, тогда как облучение с брэгговским максимумом вблизи подложки (до $\approx 0,5\text{--}1$ сна) приводит к более заметным смещениям межплоскостных расстояний и уширению дифракционных рефлексов.

2. Толщина отдельных слоёв является ключевым фактором устойчивости. Тонкопериодические покрытия (10–25 нм) демонстрируют выраженные признаки самозалечивания радиационных дефектов, но при этом более подвержены деградации интерфейсов и локальной аморфизации. В многослойных системах с толщинами 50 – 100 нм структура сохраняет стабильность даже при значительных дозах, а дефектная подсистема проявляет выраженные признаки самовосстановления.

3. В широком диапазоне доз (порядка 0,001–1 сна) установлено проявление эффекта частичного самозалечивания: наблюдается снижение позитрон-чувствительного свободного объёма, релаксация микронапряжений и сохранение механических характеристик. Вероятным механизмом является совокупность прямой рекомбинации вакансий и напряжённо-опосредованной миграции дефектов и протонов к межфазным границам. Дополнительное термическое воздействие в интервале 200–400 °С усиливает данные процессы и способствует дальнейшему восстановлению структуры.

4. Межфазные границы Nb/Zr играют доминирующую роль в эволюции системы: они являются центрами захвата позитронов и эффективными стоками для дефектов и водорода. Первопринципные расчёты показали смещения атомов Zr и формирование зон разреженной электронной плотности на стороне циркония, что объясняет характер параметров ПАС и подтверждает их функцию как областей селективной сегрегации водорода и дефектов.

5. Выявлены принципиальные различия в механизмах накопления водорода при протонном облучении и высокотемпературном насыщении. В первом случае формируется сегрегационный асимметричный профиль с максимумами на границах Nb/Zr и минимумами на

границах Zr/Nb, тогда как во втором – в каждом бислое фиксируется локальный максимум в цирконии и минимум в соседнем ниобии, что обусловлено контрастом растворимости и подвижности водорода в этих металлах.

6. Температурный фактор выступает как регулятор кинетики дефектообразования. При 200 °С фиксируется локальная перестройка зон разреженной электронной плотности, при 300–400 °С активируется миграция дефектов и водорода к интерфейсам с последующей аннигиляцией и частичной десорбцией. В то же время при температурах выше 400 °С возрастает риск деламинации покрытий и пластической перестройки интерфейсов, что определяет верхнюю границу рабочих условий эксплуатации.

7. Влияние водорода на свойства Nb/Zr-систем связано с образованием гидридных фаз и водород-вакансионных комплексов. При высоких уровнях насыщения формируются δ -ZrH, что сопровождается ростом нанотвёрдости до ≈ 1520 HV при неизменном модуле Юнга. Это указывает на способность многослойной архитектуры перераспределять напряжения и компенсировать хрупкость гидридных соединений.

8. Сопоставление данных РСА, ПЭМ, ОЭСТР, ПАС и расчётов из первых принципов показало, что параметры ПАС отражают баланс между генерацией, миграцией и рекомбинацией дефектов и водорода. Снижение S-параметра соответствует релаксации микронапряжений и сохранению механических свойств, тогда как его рост при больших концентрациях водорода связан с увеличением избыточного свободного объёма и образованием гидридов.

Полученные результаты обладают фундаментальной значимостью для понимания взаимодействия радиационных и водородных дефектов в многослойных металлических системах и прикладным потенциалом для разработки Nb/Zr-покрытий с повышенной стойкостью. Оптимизация толщины слоёв и качества интерфейсов в сочетании с контролируемыми режимами термической обработки позволяют направленно управлять дефектной подсистемой, снижать накопленные повреждения и повышать долговечность покрытий. Эти выводы особенно важны для создания функциональных материалов ядерной и водородной энергетики, где эксплуатация связана с воздействием агрессивных факторов. Перспективные направления дальнейших исследований включают развитие in-situ ПАС, проведение временно-разрешённых ТДС-экспериментов и построение кинетических моделей миграции и рекомбинации дефектов и водорода. Эти подходы позволят уточнить количественный вклад различных механизмов и сформировать научную основу для разработки методик управляемого восстановления НЛС Nb/Zr в условиях эксплуатации.

Список использованных источников

1. Zinkle S. J., Was G. S. Materials challenges in nuclear energy //Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. – №. 3. – P. 735-758.
2. Murty K. L., Charit I. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities //Journal of nuclear materials. – 2008. – Vol. 383. – №. 1-2. – P. 189-195.
3. Zinkle S. J., Busby J. T. Structural materials for fission & fusion energy //Materials today. – 2009. – Vol. 12. – №. 11. – P. 12-19.
4. Krsjak V., Degmova J., Sojak S., Slugen V. Effects of displacement damage and helium production rates on the nucleation and growth of helium bubbles–Positron annihilation spectroscopy aspects //Journal of Nuclear materials. – 2018. – Vol. 499. – P. 38-46.
5. Krsjak V., Kuriplach J., Vieh C., Peng L., Dai Y. On the empirical determination of positron trapping coefficient at nano-scale helium bubbles in steels irradiated in spallation target //Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 504. – P. 277-280.
6. Daghbouj N., Li B. S., Callisti M., Sen H. S., Karlik M., Polcar T. Microstructural evolution of helium-irradiated 6H–SiC subjected to different irradiation conditions and annealing temperatures: A multiple characterization study //Acta Materialia. – 2019. – Vol. 181. – P. 160-172.
7. Barcz A., Kozubal M., Jakiela R., Ratajczak J., Dyczewski J., Golaszewska K., Wojciechowski T., Celler G. K. Diffusion and impurity segregation in hydrogen-implanted silicon carbide //Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115. – №. 22. – Article number. 223710. – P. 1–10.
8. Edmondson P. D., Parish C. M., Zhang Y., Hallen A., Miller M. K. Helium bubble distributions in a nanostructured ferritic alloy //Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 434. – №. 1-3. – P. 210-216.
9. El-Atwani O., Nathaniel J. E. II, Leff A. C., Muntifering B. R., Baldwin J. K., Hattar K., Taheri M. L. The role of grain size in He bubble formation: Implications for swelling resistance //Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Vol. 484. – P. 236-244.
10. Barbot J. F., Beaufort M. F., Texier M., Tromas C. Swelling and stacking fault formation in helium implanted SiC //Journal of nuclear materials. – 2011. – Vol. 413. – №. 3. – P. 162-165.
11. Grimes R. W., Konings R. J. M., Edwards L. Greater tolerance for nuclear materials //Nature materials. – 2008. – Vol. 7. – №. 9. – P. 683-685.
12. Misra A., Demkowicz M. J., Zhang X., Hoagland R. G. The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites //Jom. – 2007. – Vol. 59. – P. 62-65.
13. 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. – №. 5973. – P. 1631-1634.

14. Ackland G. Controlling radiation damage //Science. – 2010. – Vol. 327. – №. 5973. – P. 1587-1588.
15. Shen T. D. Radiation tolerance in a nanostructure: Is smaller better? //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2008. – Vol. 266. – №. 6. – P. 921-925.
16. Liu X.-Y., Hoagland R. G., Wang J., Germann T. C., Misra A. The influence of dilute heats of mixing on the atomic structures, defect energetics and mechanical properties of fcc–bcc interfaces //Acta Materialia. – 2010. – Vol. 58. – №. 13. – P. 4549-4557.
17. Trelewicz J. R., Schuh C. A. The Hall–Petch breakdown at high strain rates: optimizing nanocrystalline grain size for impact applications //Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93. – №. 17. – Article number. 171916. – P. 1–4.
18. Cai W., Schuh C. A. Tuning nanoscale grain size distribution in multilayered Al–Mn alloys //Scripta Materialia. – 2012. – Vol. 66. – №. 3-4. – P. 194-197.
19. Demkowicz M. J., Hoagland R. G., Hirth J. P. Interface structure and radiation damage resistance in Cu-Nb multilayer nanocomposites //Physical review letters. – 2008. – Vol. 100. – №. 13. – Article number. 136102. – P. 1–4.
20. El-Atwani O., Gonderman S., Efe M., De Temmerman G., Morgan T., Bystrov K., Klenosky D., Qiu T., Allain J. P. Ultrafine tungsten as a plasma-facing component in fusion devices: effect of high flux, high fluence low energy helium irradiation //Nuclear Fusion. – 2014. – Vol. 54. – №. 8. – Article number. 083013. – P. 1–10.
21. Liu Y., Chen Y., Yu K. Y., Wang H., Chen J., Zhang X. Stacking fault and partial dislocation dominated strengthening mechanisms in highly textured Cu/Co multilayers //International Journal of Plasticity. – 2013. – Vol. 49. – P. 152-163.
22. Wang M., Beyerlein I. J., Zhang, J., Han W.-Z. Defect-interface interactions in irradiated Cu/Ag nanocomposites //Acta Materialia. – 2018. – Vol. 160. – P. 211-223.
23. Yu K. Y., Liu Y., Fu E. G., Wang Y. Q., Myers M. T., Wang H., Shao L., Zhang X. Comparisons of radiation damage in He ion and proton irradiated immiscible Ag/Ni nanolayers //Journal of nuclear materials. – 2013. – Vol. 440. – №. 1-3. – P. 310-318.
24. Fu E. G., Misra A., Wang H., Shao L., Zhang X. Interface enabled defects reduction in helium ion irradiated Cu/V nanolayers //Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 407. – №. 3. – P. 178-188.
25. Li N., Nastasi M., Misra A. Defect structures and hardening mechanisms in high dose helium ion implanted Cu and Cu/Nb multilayer thin films //International Journal of Plasticity. – 2012. – Vol. 32. – P. 1-16.

26. Callisti M., Karlik M., Polcar T. Bubbles formation in helium ion irradiated Cu/W multilayer nanocomposites: Effects on structure and mechanical properties //Journal of nuclear materials. – 2016. – Vol. 473. – P. 18-27.
27. Wei Q. M., Li N., Mara N., Nastasi M., Misra A. Suppression of irradiation hardening in nanoscale V/Ag multilayers //Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59. – №. 16. – P. 6331-6340.
28. Li N., 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 //Journal of Nuclear Materials. – 2009. – Vol. 389. – №. 2. – P. 233-238.
29. Fan Z., Liu Y., Xue S., Rahimi R. M., Bahr D. F., Wang H., Zhang X. Layer thickness dependent strain rate sensitivity of Cu/amorphous CuNb multilayer //Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 110. – №. 16. – Article number. 161905. – P. 1–5.
30. Zhang J. Y., Wang Y. Q., Liang X. Q., Zeng F. L., Liu G., Sun J. Size-dependent He-irradiated tolerance and plastic deformation of crystalline/amorphous Cu/Cu–Zr nanolaminates //Acta Materialia. – 2015. – Vol. 92. – P. 140-151.
31. Jiang H., Wang X., Szlufarska I. The multiple roles of small-angle tilt grain boundaries in annihilating radiation damage in SiC //Scientific reports. – 2017. – Vol. 7. – №. 1. – Article number. 42358. – P. 1–10.
32. Mao S., Shu S., Zhou J., Averback R. S., Dillon S. J. Quantitative comparison of sink efficiency of Cu–Nb, Cu–V and Cu–Ni interfaces for point defects //Acta Materialia. – 2015. – Vol. 82. – P. 328-335.
33. Chen Y., Li N., Bufford D. C., Li J., Hattar K., Wang H., Zhang, X. In situ study of heavy ion irradiation response of immiscible Cu/Fe multilayers //Journal of nuclear materials. – 2016. – Vol. 475. – P. 274-279.
34. Liang X. Q., Wang Y. Q., Zhao J. T., Wu S. H., Feng X. B., Wu K., Zhang J. Y., Liu G., Sun J. Size-dependent microstructure evolution and hardness of He irradiated Nb/Zr multilayers under different ion doses //Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 764. – Article number. 138259. – P. 1–11.
35. Wu S. H., Cheng P. M., Wu K., Hou Z. Q., Wang Y. Q., Liang X. Q., Li J., Kuang J., Zhang J. Y., Liu G., Sun J. Effect of He-irradiation fluence on the size-dependent hardening and deformation of nanostructured Mo/Zr multilayers //International Journal of Plasticity. – 2018. – Vol. 111. – P. 36-52.
36. Yu K. Y., Sun C., Chen Y., Liu Y., Wang H., Kirk M. A., Li M., Zhang X. Superior tolerance of Ag/Ni multilayers against Kr ion irradiation: an in-situ study //Philosophical Magazine. – 2013. – Vol. 93. – №. 26. – P. 3547-3562.

37. Yang L. X., Zheng S. J., Zhou Y. T., Zhang J., Wang Y. Q., Jiang C. B., Mara N. A., Beyerlein I. J., Ma X. L. Effects of He radiation on cavity distribution and hardness of bulk nanolayered Cu-Nb composites //Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Vol. 487. – P. 311-316.
38. Chen Y., Liu Y., Fu E. G., Sun C., Yu K. Y., Song M., Li J., Wang Y. Q., Wang H., Zhang X. Unusual size-dependent strengthening mechanisms in helium ion-irradiated immiscible coherent Cu/Co nanolayers //Acta Materialia. – 2015. – Vol. 84. – P. 393-404.
39. Fu E. G., Carter J., Swadener G., Misra A., Shao L., Wang H., Zhang X. Size dependent enhancement of helium ion irradiation tolerance in sputtered Cu/V nanolaminates //Journal of nuclear materials. – 2009. – Vol. 385. – №. 3. – P. 629-632.
40. Chen D., Li N., Yuryev D., Wen J., Baldwin K., Demkowicz M. J.; Wang Y. Imaging the in-plane distribution of helium precipitates at a Cu/V interface //Materials Research Letters. – 2017. – Vol. 5. – №. 5. – P. 335-342.
41. Daghbouj N., Li B. S., Karlik M., Declémy A. 6H-SiC blistering efficiency as a function of the hydrogen implantation fluence //Applied surface science. – 2019. – Vol. 466. – P. 141-150.
42. Allen F. I., Hosemann P., Balooch M. Key mechanistic features of swelling and blistering of helium-ion-irradiated tungsten //Scripta Materialia. – 2020. – Vol. 178. – P. 256-260.
43. Misra A., Verdier M., Lu Y.C., Kung H., Mitchell T.E., Nastasi M., Embury J.D. Structure and mechanical properties of Cu-X (X= Nb, Cr, Ni) nanolayered composites //Scripta Materialia. – 1998. – Vol. 39. – №. 4–5. – P. 555–560.
44. Misra A., Hirth J.P., Kung H. Single-dislocation-based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers //Philosophical Magazine A. – 2002. – Vol. 82. – №. 16. – P. 2935–2951.
45. Hoagland R.G., Kurtz R.J., Henager Jr C.H. Slip resistance of interfaces and the strength of metallic multilayer composites //Scripta materialia. – 2004. – Vol. 50. – №. 6. – P. 775–779.
46. Hoagland R.G., Mitchell T.E., Hirth J.P., Kung H. On the strengthening effects of interfaces in multilayer fee metallic composites //Philosophical magazine A. – 2002. – Vol. 82. – №. 4. – P. 643–664.
47. Misra A., Demkowicz M.J., Wang J., Hoagland R.G. The multiscale modeling of plastic deformation in metallic nanolayered composites //JOM. – 2008. – Vol. 60. – №. 4. – P. 39–42.
48. Hoagland R.G., Hirth J.P., Misra A. On the role of weak interfaces in blocking slip in nanoscale layered composites //Philosophical Magazine. – 2006. – Vol. 86. – №. 23. – P. 3537–3558.
49. Demkowicz M.J., Wang J., Hoagland R.G. Interfaces between dissimilar crystalline solids //Dislocations in solids. – 2008. – Vol. 14. – P. 141–207.
50. Wang J., Hoagland R.G., Hirth J.P., Misra A. Atomistic simulations of the shear strength and sliding mechanisms of copper–niobium interfaces //Acta materialia. – 2008. – Vol. 56. – №. 13. – P. 3109–3119.

51. Wang J., Hoagland R.G., Hirth J.P., Misra A. Atomistic modeling of the interaction of glide dislocations with «weak» interfaces // *Acta materialia*. – 2008. – Vol. 56. – №. 19. – P. 5685–5693.
52. Demkowicz M.J., Hoagland R.G. Structure of Kurdjumov–Sachs interfaces in simulations of a copper–niobium bilayer // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – Vol. 372. – №. 1. – P. 45–52.
53. Wang J., Hoagland R.G., Misra A. Phase transition and dislocation nucleation in Cu–Nb layered composites during physical vapor deposition // *Journal of Materials Research*. – 2008. – Vol. 23. – №. 4. – P. 1009–1014.
54. Demkowicz M.J., Wang Y.Q., Hoagland R.G., Anderoglu O. Mechanisms of He escape during implantation in CuNb multilayer composites // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2007. – Vol. 261. – №. 1–2. – P. 524–528.
55. Demkowicz M.J., Bhattacharyya D., Usov I., Wang Y.Q., Nastasi M., Misra A. The effect of excess atomic volume on He bubble formation at fcc–bcc interfaces // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97. – №. 16. – Article number 161903. – P. 1–11.
56. Li N., Mara N.A., Wang Y.Q., Nastasi M., Misra A. Compressive flow behavior of Cu thin films and Cu/Nb multilayers containing nanometer-scale helium bubbles // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 64. – №. 10. – P. 974–977.
57. Wang P.P., Xu C., Fu E.G., Du J.L., Gao Y., Wang X.J., Qiu Y.H. The study on the electrical resistivity of Cu/V multilayer films subjected to helium (He) ion irradiation // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 440. – P. 396–402.
58. Chen H., Zhan X., Liu X., Hai Y., Xu J., Zhu T., Yin W. The behavior of helium atoms in He⁺ ion implanted W/Ni bilayer nanocomposite // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 486. – P. 274–280.
59. Chen S., Liu B., Lin L., Jiao G. Microstructural development and helium bubble formation in Cu/W (Re) nanometer multilayer films irradiated by He⁺ ion // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2015. – Vol. 354. – P. 244–248.
60. Ren Z.C.H.L.B., Li-Wei D.Y.B.L. Microstructure evolution of W (Mo)/Cu nanometer multilayer films under He⁺ ion irradiation // *Acta Physica Sinica*. – 2013. – Vol. 2013. – Article number 15. – P. 1–7.
61. Sen H.S., Polcar T. Vacancy-interface-helium interaction in Zr-Nb multi-layer system: A first-principles study // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – Vol. 518. – P. 11–20.

62. Li J., Wang T., Wang R., Ge F., Jin S., Cao X., Li J., Zhang H., Zhang T., Li B. Radiation damage in He irradiated nanolayered Zr/Nb at different temperatures //Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 33. – P. 4739-4748.
63. Bennett R.A., Mulley J.S., Etman H.A., Sparkes A., Eralp T., Held G., Cavill S.A., Dhesi S.S. Chromium nanostructures formed by dewetting of heteroepitaxial films on W (100) //Physical Review B. – 2012. – Vol. 86. – №. 4. – Article number 045454. – P. 1–8.
64. Chen F., Tang X., Huang H., Liu J., Li H., Qiu Y., Chen D. Surface damage and mechanical properties degradation of Cr/W multilayer films irradiated by Xe²⁰⁺ //Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 357. – P. 1225–1230.
65. Hues S.M., Bhadra R., Grimsditch M., Fullerton E., Schuller I.K. Effect of high-energy ion irradiation on the elastic moduli of Ag/Co superlattices //Physical Review B. – 1989. – Vol. 39. – №. 17. – Article number 12966. – P. 1–5.
66. Peruško D., M.J. Webb M.J., Milinović V., Timotijević B., Milosavljević M., Jeynes C., Webb R.P. On the ion irradiation stability of Al/Ti versus AlN/TiN multilayers //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2008. – Vol. 266. – №. 8. – P. 1749–1753.
67. Milosavljević M., Stojanović N., Peruško D., B. Timotijević B., Toprek D., Kovač J., G. Dražić G., Jeynes C. Ion irradiation induced Al–Ti interaction in nano-scaled Al/Ti multilayers //Applied surface science. – 2012. – Vol. 258. – №. 6. – P. 2043–2046.
68. Milosavljević M., Toprek D., Obradović M., Grce A., Peruško D., Dražić G., Kovač J., Homewood K.P. Ion irradiation induced solid-state amorphous reaction in Ni/Ti multilayers //Applied surface science. – 2013. – Vol. 268. – P. 516–523.
69. Milosavljević M., Milinović V., Peruško D., Grce A., Stojanović M., Pjević D., Mitrić M., Kovač J., Homewood K.P. Stability of nano-scaled Ta/Ti multilayers upon argon ion irradiation //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2011. – Vol. 269. – №. 19. – P. 2090–2097.
70. Bagchi S., Anwar S., Lalla N.P. Effect of swift heavy ion irradiation in W/Co multilayer structures //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – Vol. 268. – №. 10. – P. 1601–1606.
71. Callisti M., Karlik M., Polcar T. Competing mechanisms on the strength of ion-irradiated Zr/Nb nanoscale multilayers: Interface strength versus radiation hardening //Scripta Materialia. – 2018. – Vol. 152. – P. 31–35.
72. Daghbouj N., Sen H. S., Čížek J., Lorinčík J., Karlík M., Callisti M., Čech J., Havránek V., Li B., Krsjak V., Liedke M.O., Butterling M., Wagner A., Polcar T. Characterizing heavy ions-

irradiated Zr/Nb: Structure and mechanical properties //Materials & Design. – 2022. – Vol. 219. – Article number. 110732. – P. 1–13.

73. Daghbouj, N., Sen, H. S., Callisti, M., Vronka, M., Karlik, M., Duchoň, J., Čech J., Havránek V., Polcar, T. Revealing nanoscale strain mechanisms in ion-irradiated multilayers //Acta Materialia. – 2022. – Vol. 229. – Article number. 117807. – P. 1–11.

74. Sen H. S., Daghbouj N., Callisti M., Vronka M., Karlík M., Duchoň J., Čech J., Lorinčík J., Havránek V., Bábor P., Polcar T. Interface-driven strain in heavy ion-irradiated Zr/Nb nanoscale metallic multilayers: validation of distortion modeling via local strain mapping //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14. – №. 10. – P. 12777-12796.

75. Haley J. C., de Moraes Shubeita S., Wady P., London A. J., Odette G. R., Lozano-Perez S., Roberts S. G. Microstructural examination of neutron, proton and self-ion irradiation damage in a model Fe9Cr alloy //Journal of Nuclear Materials. – 2020. – Vol. 533. – Article number. 152130. – P. 1–18.

76. Was G. S., Busby J. T., Allen T., Kenik E. A., Jensson A., Bruemmer S. M., Gan J., Edwards A.D., Scott P.M., Andreson P. L. Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle //Journal of nuclear materials. – 2002. – Vol. 300. – №. 2-3. – P. 198-216.

77. Wang P., Bowman J., Bachhav M., Kammenzind B., Smith R., Carter J., Motta A., Lacroix E., Was G. Emulation of neutron damage with proton irradiation and its effects on microstructure and microchemistry of Zircaloy-4 //Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 557. – Article number. 153281. – P. 1–15.

78. Martin F., Jaouen C., Pacaud J., Abadias G., Djemia Ph., Ganot F. Strain, interdiffusion, and microstructural evolution under ion irradiation in Ni (111)/Mo (110) multilayers: Interdependence with elastic properties //Physical Review B. – 2005. – Vol. 71. – №. 4. – Article number 045422. – P. 1–9.

79. Li N., Martin M.S., Anderoglu O., Misra A., Shao L., Wang H., Zhang X. He ion irradiation damage in Al/Nb multilayers //Journal of applied physics. – 2009. – Vol. 105. – №. 12. – Article number 123522. – P. 1–10.

80. Li N., Carter J.J., Misra A., Shao L., Wang H., Zhang X. The influence of interfaces on the formation of bubbles in He-ion-irradiated Cu/Mo nanolayers //Philosophical Magazine Letters. – 2011. – Vol. 91. – №. 1. – P. 18–28.

81. Wang F., Huang P., Xu M., Lu T.J., Xu K.W. Shear banding deformation in Cu/Ta nanomultilayers //Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Vol. 528. – №. 24. – P. 7290–7294.

82. Bhattacharyya A., Maurice D. Residual stresses in functionally graded thermal barrier coatings //Mechanics of Materials. – 2019. – Vol. 129. – P. 50-56.

83. Xu F., Zhang X., Zhang H. A review on functionally graded structures and materials for energy absorption //Engineering Structures. – 2018. – Vol. 171. – P. 309-325.
84. Cokgezme O. F., Sabanci S., Cevik M., Yildiz H., Icier F. Performance analyses for evaporation of pomegranate juice in ohmic heating assisted vacuum system //Journal of Food Engineering. – 2017. – Vol. 207. – P. 1-9.
85. Uglov V. V., Abadias G., Zlotski S. V., Kvasov N. T., Saladukhin I. A., Malashevich A. A. Blister formation in ZrN/SiN multilayers after He irradiation //Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 344. – P. 170-176.
86. Lu Y. Y., Kotoka R., Ligda J. P., Cao B. B., Yarmolenko S. N., Schuster B. E., Wei Q. The microstructure and mechanical behavior of Mg/Ti multilayers as a function of individual layer thickness //Acta Materialia. – 2014. – Vol. 63. – P. 216-231.
87. Zhang J. Y., Lei S., Liu Y., Niu J. J., Chen Y., Liu G., Zhang X., Sun J. Length scale-dependent deformation behavior of nanolayered Cu/Zr micropillars //Acta Materialia. – 2012. – Vol. 60. – №. 4. – P. 1610-1622.
88. Ham B., Zhang X. High strength Mg/Nb nanolayer composites //Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Vol. 528. – №. 4-5. – P. 2028-2033.
89. Yang G. H., Zhao B., Gao Y., Pan F. Investigation of nanoindentation on Co/Mo multilayers by the continuous stiffness measurement technique //Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 191. – №. 1. – P. 127-133.
90. Zhang X., Li N., Anderoglu O., Wang H., Swadener J. G., Höchbauer T., Misra A., Hoagland R. G. Nanostructured Cu/Nb multilayers subjected to helium ion-irradiation //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2007. – Vol. 261. – №. 1-2. – P. 1129-1132.
91. Han W. Z., Mara N. A., Wang Y. Q., Misra A., Demkowicz M. J. He implantation of bulk Cu–Nb nanocomposites fabricated by accumulated roll bonding //Journal of nuclear materials. – 2014. – Vol. 452. – №. 1-3. – P. 57-60.
92. Li N., Nastasi M., Misra A. Defect structures and hardening mechanisms in high dose helium ion implanted Cu and Cu/Nb multilayer thin films //International Journal of Plasticity. – 2012. – Vol. 32. – P. 1-16.
93. Li N., Mara N. A., Wang Y. Q., Nastasi M., Misra A. Compressive flow behavior of Cu thin films and Cu/Nb multilayers containing nanometer-scale helium bubbles //Scripta Materialia. – 2011. – Vol. 64. – №. 10. – P. 974-977.
94. Mao S., Shu S., Zhou J., Averback R. S., Dillon S. J. Quantitative comparison of sink efficiency of Cu–Nb, Cu–V and Cu–Ni interfaces for point defects //Acta Materialia. – 2015. – Vol. 82. – P. 328-335.

95. Demkowicz M. J., Wang Y. Q., Hoagland R. G., Anderoglu O. Mechanisms of He escape during implantation in CuNb multilayer composites //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2007. – Vol. 261. – №. 1-2. – P. 524-528.
96. Misra A., Hirth J. P., Hoagland R. G. Length-scale-dependent deformation mechanisms in incoherent metallic multilayered composites //Acta materialia. – 2005. – Vol. 53. – №. 18. – P. 4817-4824.
97. Kim Y. S., Park S. S. Stage I and II behaviors of delayed hydride cracking velocity in zirconium alloys //Journal of alloys and compounds. – 2008. – Vol. 453. – №. 1-2. – P. 210-214.
98. Laptev R. S., Lider A. M., Bordulev Y., Kudiiarov V. N., Gvozdyakov D. V. The evolution of defects in zirconium in the process of hydrogen sorption and desorption //Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 256-261.
99. Pushilina N. S., Kudiiarov V. N., Laptev R. S., Lider A. M., Teresov A. D. Microstructure changes in Zr–1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 284. – P. 63-68.
100. Fu E. G., Carter J., Swadener G., Misra A., Shao L., Wang H., Zhang X. Size dependent enhancement of helium ion irradiation tolerance in sputtered Cu/V nanolaminates //Journal of nuclear materials. – 2009. – Vol. 385. – №. 3. – P. 629-632.
101. Laptev R., Lomygin A., Krotkevich D., Syrtanov M., Kashkarov E., Bordulev Y., Siemek K., Kobets A. Effect of Proton Irradiation on the Defect Evolution of Zr/Nb Nanoscale Multilayers //Metals. – 2020. – Vol. 10. – №. 4. – Article number 535. – P.1-12.
102. Junkaew A., Ham B., Zhang X., Arroyave R. Ab-initio calculations of the elastic and finite-temperature thermodynamic properties of niobium-and magnesium hydrides //International journal of hydrogen energy. – 2014. – Vol. 39. – №. 28. – P. 15530-15539.
103. Ham B., Junkaew A., Arroyave R., Chen J., Wang H., Wang P., Majewski J., Park J., Zhou H.-C., Arvapally R. K., Kaipa U., Omary M. A., Zhang X.Y., Ren Y., Zhang X. Hydrogen sorption in orthorhombic Mg hydride at ultra-low temperature //International journal of hydrogen energy. – 2013. – Vol. 38. – №. 20. – P. 8328-8341.
104. Chen Y., Liu Y., Sun C., Yu K. Y., Song M., Wang H., Zhang X. Microstructure and strengthening mechanisms in Cu/Fe multilayers //Acta materialia. – 2012. – Vol. 60. – №. 18. – P. 6312-6321.
105. Wei K. F., Wang Z. G., Liu C. B., Zang H., Yao C. F., Sheng Y. B., Lu Z. W. Modification of Fe/Cu multilayers under 400 keV Xe²⁰⁺ irradiation //Chin. Phys. C. – 2008. – Vol. 32. – P. 262-264.

106. Chen F., Tang X., Yang Y., Huang H., Chen D. Investigation of structural stability and magnetic properties of Fe/Ni multilayers irradiated by 300 keV Fe¹⁰⁺ //Journal of nuclear materials. – 2014. – Vol. 452. – №. 1-3. – P. 31-36.
107. Fu E. G., Li N., Misra A., Hoagland R. G., Wang H., Zhang X. Mechanical properties of sputtered Cu/V and Al/Nb multilayer films //Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 493. – №. 1-2. – P. 283-287.
108. Demkowicz M. J., Bhattacharyya D., Usov I., Wang Y. Q., Nastasi M., Misra A. The effect of excess atomic volume on He bubble formation at fcc–bcc interfaces //Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – №. 16. – P. 178–188.
109. Fu E. G., Misra A., Wang H., Shao L., Zhang X. Interface enabled defects reduction in helium ion irradiated Cu/V nanolayers //Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 407. – №. 3. – P. 178-188.
110. Laptev R., Krotkevich D., Lomygin A., Stepanova E., Pushilina N., Kashkarov E., Doroshkevich A., Sidorin A., Orlov O., Uglov V. Effect of Proton Irradiation on Zr/Nb Nanoscale Multilayer Structure and Properties //Metals. – 2023. – Vol. 13. – №. 5. – Article number 903. – P. 1–12.
111. Laptev R., Stepanova E., Pushilina N., Svyatkin L., Krotkevich D., Lomygin A., Ognev S., Siemek K., Doroshkevich A., Uglov V. Distribution of Hydrogen and Defects in the Zr/Nb Nanoscale Multilayer Coatings after Proton Irradiation //Materials. – 2022. – Vol. 15. – №. 9. – Article number 3332. – P. 1–17.
112. Slobodyan M. S., Kudiiarov V. N., Lider A. M. Effect of energy parameters of pulsed laser welding of Zr-1% Nb alloy on metal contamination with gases and properties of welds //Journal of Manufacturing Processes. – 2019. – Vol. 45. – P. 472-490.
113. Bordulev I., Kudiiarov V., Svyatkin L., Syrtanov M., Stepanova E., Čížek J., Vlček M., Li K., Laptev R., Lider A. Positron annihilation spectroscopy study of defects in hydrogen loaded Zr-1Nb alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 798. – P. 685-694.
114. 31. Pushilina N. S., Kudiiarov V. N., Laptev R. S., Lider A. M., Teresov A. D. Microstructure changes in Zr–1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 284. – P. 63-68.
115. Laptev R. S., Stepanova E. N., Lomygin A. D., Krotkevich D. G., Sidorin A. A., Orlov O. S. Effect of Annealing on the Microstructure and Structural-Phase State of Nanoscale Multilayer Zr/Nb Coatings after Irradiation with He⁺ Ions //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18. – №. 6. – P. 1460-1465.
116. Lomygin A. D., Krotkevich D. G., Laptev R. S., Stepanova E. N., Sidorin A. A., Orlov O. S. Analysis of Thermal-Induced Microstructural Changes in Nanoscale Zr/Nb Metal Layers after

Proton Irradiation //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – T. 18. – №. 6. – C. 1482-1489.

117. Lomygin A. D., Krotkevich D. G., Laptev R. S., Wang Zh., Sidorin A. A., Orlov O. S. Effect of Annealing on the Defect Structure, Desorption Properties, and Structural-Phase State in Nanoscale Multilayer Zr/Nb Structures after Hydrogenation //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18. – №. Suppl 1. – P. S245-S252.

118. Wei S., Zhao Z., Zheng S., Wei H., Wang J. Fatigue-induced interface damage in Cu/V nanoscale metallic multilayers //Scripta Materialia. – 2021. – Vol. 190. – P. 103-107.

119. Wang P.P., Xu C., Fu E.G., Du J.L., Gao Y., Wang X.J., Qiu Y.H. The study on the electrical resistivity of Cu/V multilayer films subjected to helium (He) ion irradiation //Applied Surface Science. – 2018. – T. 440. – C. 396-402.

120. MacKenzie I.K., Khoo T.L., McDonald A.B., McKee B.T.A. Temperature dependence of positron mean lives in metals //Physical Review Letters. – 1967. – Vol. 19. – №. 17. – Article number 946. – P. 1–10.

121. Seeger A. The study of defects in crystals by positron annihilation //Applied physics. – 1974. – Vol. 4. – №. 3. – P. 183–199.

122. Agarwal S., Liedke M.O., Jones A.C.L., Reed E., Kohnert A.A., Uberuaga B.P., Wang Y.Q., Cooper J., Kaoumi D., Li N., Auguste R., Hosemann P., Capolungo L., Edwards D.J., Butterling M., Hirschmann E., Wagner A., Selim F.A. A new mechanism for void-cascade interaction from nondestructive depth-resolved atomic-scale measurements of ion irradiation–induced defects in Fe //Science advances. – 2020. – Vol. 6. – №. 31. – Article number eaba8437. – P. 1–10.

123. Puska M.J., Nieminen R.M. Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method //Journal of Physics F: Metal Physics. – 1983. – Vol. 13. – №. 2. – Article number 333. – P. 1–15.

124. Hakala M., Puska M.J., Nieminen R.M. Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si //Physical Review B. – 1998. – Vol. 57. – №. 13. – Article number 7621. – P. 1–10.

125. Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron annihilation in semiconductors: defect studies. – 1999.

126. Saarinen K., Hautajarvi P., Keinonen J., Rauhala E., Raisanen J., Corbel C. Defect structure and recovery in hydrogen-implanted semi-insulating GaAs //Physical Review B. – 1991. – Vol. 43. – №. 5. – Article number 4249. – P. 1–6.

127. Liszkay L., Corbel C., Baroux L., Hautjärvi P., Bayhan M., Brinkman A.W., Tatarenko S. Positron trapping at divacancies in thin polycrystalline CdTe films deposited on glass //Applied physics letters. – 1994. – Vol. 64. – №. 11. – P. 1380–1382.

128. Clement M., J.M.M. de Nijs J.M.M., Balk P., Schut H., van Veen A. Analysis of positron beam data by the combined use of the shape- and wing-parameters //Journal of applied physics. – 1996. – Vol. 79. – №. 12. – P. 9029–9036.
129. Selim F.A. Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials-a review //Materials Characterization. – 2021. – Article number 110952. – P. 1–16.
130. Horodek P., Seimek K., Dryzek J., Wrobel M. Positron annihilation and complementary studies of copper sandblasted with alumina particles at different pressures //Materials. – 2017. – Vol. 10. – №. 12. – Article number 1343. – P. 1–15.
131. Bečvář F., Čížek J., Lešták L., Novotný I., Procházka I., Šebesta F. A high-resolution BaF₂ positron-lifetime spectrometer and experience with its long-term exploitation //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2000. – Vol. 443. – №. 2–3. – P. 557–577.
132. Staab T.E.M., Somieski B., Krause-Rehberg R. The data treatment influence on the spectra decomposition in positron lifetime spectroscopy Part 2: The effect of source corrections //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1996. – Vol. 381. – №. 1. – P. 141–151.
133. Djourellov N., Misheva M. Source correction in positron annihilation lifetime spectroscopy //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1996. – Vol. 8. – №. 12. – Article number 2081. – P. 1–8.
134. McGuire S., Keeble D.J. Positron lifetime and implantation in Kapton //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – Vol. 39. – №. 15. – Article number 3388. – P. 1–7.
135. Schultz P.J., Lynn K.G. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces //Reviews of Modern Physics. – 1988. – Vol. 60. – №. 3. – Article number 701. – P. 1–8.
136. Triftshäuser W., Kögel G. Defect structures below the surface in metals investigated by monoenergetic positrons //Physical Review Letters. – 1982. – Vol. 48. – №. 25. – Article number 1741. – P. 1–8.
137. Triftshäuser W., Kögel G., Bohdanský J. Helium implantation in metals investigated by monoenergetic positrons //Journal of Nuclear Materials. – 1982. – Vol. 111. – P. 687–694.
138. Mills Jr A.P., Platzman P.M., Brown B.L. Slow-positron emission from metal surfaces //Physical Review Letters. – 1978. – Vol. 41. – №. 15. – Article number 1076. – P. 1–12.
139. Hyodo T., Wada K., Yagishita A., Kosuge T., Saito Y., Kurihara T., Kikuchi T., Shirakawa A., Sanami T., Ikeda M., Ohsawa S., Kakihara K., Shidara T. KEK-IMSS slow positron facility //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2011. – Vol. 262. – №. 1. – Article number 012026. – P. 1–6.

140. Hugenschmidt C., Kögel G., Repper R., Schreckenbach K., Sperr P., Strasser B., Triftshäuser W. NEPOMUC-the new positron beam facility at FRM II //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2004. – Vol. 445. – P. 480–482.
141. Hugenschmidt C., Kögel G., Repper R., Schreckenbach K., Sperr P., Strasser B., Triftshäuser W. Intense positron source at the Munich research reactor FRM-II //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2001. – Vol. 363. – P. 425–429.
142. Xu Q., Sato K., Yoshiie T., Sano T., Kawabe H., Nagai Y., Nagumo K., Inoue K., Toyama T., Oshima N. Show full author list Positron beam facility at Kyoto University research reactor //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2014. – Vol. 505. – №. 1. – Article number 012030. – P. 1–6.
143. Krause-Rehberg R. et al. Progress of the intense positron beam project EPOS //Applied Surface Science. – 2008. – V. 255. – №. 1. – P. 22-24.
144. Hugenschmidt C., Ceeh H., Gigl T., Lippert F., Piochacz C., Pikart P., Reiner M., Weber J., Zimnik S. The upgrade of the neutron induced positron source NEPOMUC //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2013. – Vol. 443. – №. 1. – Article number 012079. – P. 1–8.
145. Hugenschmidt C., Löwe B., Mayer J., Piochacz C., Pikart P., Repper R., Stadlbauer M., Schreckenbach K. Unprecedented intensity of a low-energy positron beam //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2008. – Vol. 593. – №. 3. – P. 616–618.
146. Djourellov N., Oprisa A., Leca V. Source of slow polarized positrons using the brilliant gamma beam at ELI-NP. Converter design and simulations //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2016. – Vol. 806. – P. 146–153.
147. Coleman P.G. Positron beams and their applications. – World Scientific, 2000.
148. Vehanen A., Saarinen K., Hautajarvi P., Huomo H. Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons //Physical Review B. – 1987. – Vol. 35. – №. 10. – Article number 4606. – P. 1–10.
149. Asoka-Kumar P., Lynn K.G. Implantation profile of low-energy positrons in solids //Applied physics letters. – 1990. – Vol. 57. – №. 16. – P. 1634–1636.
150. Dryzek J., Horodek P. GEANT4 simulation of slow positron beam implantation profiles //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2008. – Vol. 266. – №. 18. – P. 4000–4009.
151. Weber M.H., Selim F.A., Solodovnikov D., Lynn K.G. Defect engineering of ZnO //Applied surface science. – 2008. – Vol. 255. – №. 1. – P. 68–70.

152. Dryzek J., Horodek P. Positron implantation profiles in layered samples //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2009. – Vol. 267. – №. 21–22. – P. 3580–3589.
153. Winarski D.J., Anwand W., Wagner A., Saadatkia P., Selim F.A., Allen M., Wenner B., Leedy K., Allen J., Tetlak S., Look D.C. Induced conductivity in sol-gel ZnO films by passivation or elimination of Zn vacancies //AIP Advances. – 2016. – Vol. 6. – №. 9. – Article number 095004. – P. 1–9.
154. Selim F.A., Solodovnikov D., Weber M.H., Lynn K.G. Identification of defects in Y3Al5O12 crystals by positron annihilation spectroscopy //Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91. – №. 10. – Article number 104105. – P. 1–10.
155. Ito K. Preliminary results on low-energy positron age-momentum correlation measurements based on a radioisotope-source positron beam //JJAP Conference Proceedings. – The Japan Society of Applied Physics, 2017. – Vol. 7. – Article number 011302. – P. 1–5.
156. Wagner A., Butterling M., Liedke M.O., Potzger K., Krause-Rehberg R. Positron annihilation lifetime and Doppler broadening spectroscopy at the ELBE facility //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2018. – Vol. 1970. – №. 1. – Article number 040003. – P. 1–11.
157. Krause-Rehberg R., Sachert S., Brauer G., Rogov A., Noack K. EPOS—An intense positron beam project at the ELBE radiation source in Rossendorf //Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252. – №. 9. – P. 3106–3110.
158. Sabelová V., Sabelová V., Kršjak V., Kuriplach J., Petriska M., Slugeň V., Veterníková J.S. Characterization of helium implanted Fe–Cr alloys by means of positron annihilation methods //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 450. – №. 1–3. – P. 54–58.
159. Maekawa M., Kawasuso A. Characterization of helium bubbles in Si by slow positron beam //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2010. – Vol. 225. – №. 1. – Article number 012032. – P. 1–8.
160. Krsjak V., Kuriplach J., Vieh C., Peng L., Dai Y. On the empirical determination of positron trapping coefficient at nano-scale helium bubbles in steels irradiated in spallation target //Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 504. – P. 277–280.
161. Ахманова Е. В., Есеев М. К., Кобец А. Г., Мешков И. Н., Рудаков А. Ю., Сидорин А. А., Яковенко С. Л. Проект LEPTA: формирование и инжекция позитронного пучка //Письма в ЭЧАЯ. – 2012. – Т. 9. – №. 4. – С. 618.
162. Meshkov I. N., Pavlov V. N., Sidorin A. O. Yakovenko S. L. A cryogenic source of slow monochromatic positrons //Instruments and Experimental Techniques. – 2007. – Vol. 50. – №. 5. – P. 639–645.

163. Быковский В. Ф., Кобец А. Г., Коротаев Ю. В., Мешков И. Н., Рудаков А. Ю., Павлов В. Н., Сидорин А. О., Трубников Г. В., Яковенко С. Л. Импульсный инжектор позитронов низкой энергии //Прикладная физика. – 2008. – №. 2. – С. 24-28.

164. Сыртанов М.С. Рентгенодифракционный комплекс для контроля структурно-фазовых изменений в материалах при динамических процессах в газовых средах: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.11.13. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2018. 116 p.

165. Galindo R.E., Forniés E., Albella J.M. Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy Part 1. Crater shape and sputtering rate effects //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2005. – Vol. 20. – №. 10. – P. 1108–1115.

166. Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C. Influence of argon pressure on the depth resolution during GDOES depth profiling analysis of thin films //Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 2000. – Vol. 29. – №. 2. – P. 155–159.

167. Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G.E., Marcus R.K. Influence of interfacial depth on depth resolution during GDOES depth profiling analysis of thin alumina films //Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 2001. – Vol. 31. – №. 9. – P. 869–873.

168. Galindo R.E., Gago R., Forniés E., Muñoz-Martín A., Climent Font A., Albella J.M. Nanometric resolution in glow discharge optical emission spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry depth profiling of metal (Cr, Al) nitride multilayers //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2006. – Vol. 61. – №. 5. – P. 545–553.

169. Galindo R.E., Forniés E., Albella J.M. Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy Part 2. Evaluation of depth resolution function and application to thin multilayer coatings //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2005. – Vol. 20. – №. 10. – P. 1116–1120.

170. Shulepov I., Lomygin A., Roman L., Kashkarov E., Syrtanov M. Correction of the distribution profiles of the intensities of elements considering the uneven dispersion of the glow-discharge optical emission spectrometer for multilayer coatings analysis //2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). – IEEE, 2020. – P. 1155-1159.

171. Zhu W. et al. First-Principles Study of Different Polymorphs of Crystalline Zirconium Hydride // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society. – 2010. – Vol. – 114. – №. 50. – P. 22361–22368.

172. Cantrell J.S., Bowman R.C.J., Sullenger D.B. X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance studies of the relationship between electronic structure and the tetragonal distortion in zirconium hydride (ZrH_x) // *Journal of Physical Chemistry*. American Chemical Society. – 2002. – Vol. – 88. – №. 5. – P. 918–923.
173. Quijano R., de Coss R., Singh D. J. Electronic structure and energetics of the tetragonal distortion for TiH₂, ZrH₂, and HfH₂: A first-principles study // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. – 2009. – Vol. 80. – №. 18. – Article number. 184103. – P. 1–8.
174. Bowman R.C. et al. Electronic structure of zirconium hydride: A proton NMR study // *Physical Review B*. American Physical Society. – 1983. – Vol. 27. – №. 3. – P. 1474 – 1488.
175. Abdulmenova A. V., Syrtanov M. S., Kashkarov E. B., Sidelev D. V. Molybdenum Texture Effect on High Temperature Oxidation Resistance of Cr/Mo-Coated Zr–1Nb Alloy // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2023. – №. 6. – P. 39-44.
176. Stylianou R., Tkadletz M., Schalk N., Penoy M., Czettl C., Mitterer C. Effects of reference materials on texture coefficients determined for a CVD α -Al₂O₃ coating // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 359. – P. 314-322.
177. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. North-Holland. – 2010. – Vol. 268. – №. 11–12. – P. 1818–1823.
178. Laptev R., Stepanova E., Pushilina N., Svyatkin L., Krotkevich D., Lomygin A., Ognev S., Siemek K., Doroshkevich A., Uglov V. Distribution of Hydrogen and Defects in the Zr/Nb Nanoscale Multilayer Coatings after Proton Irradiation // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – №. 9. – Article number 3332. – P. 1–17.
179. Wang F., Gong H.R. First principles study of various Zr–H phases with low H concentrations // *International Journal of Hydrogen Energy*. Pergamon. – 2012. – Vol. 37. – №. 17. – P. 12393–12401.
180. Ford D.C., Cooley L.D., Seidman D.N. First-principles calculations of niobium hydride formation in superconducting radio-frequency cavities // *Superconductor Science and Technology*. IOP Publishing. – 2013. – Vol. 26. – №. 9. – Article number. 095002. – P. 1–10.
181. Kashkarov E. B., Kudiiarov V. N., Kurdyumov N., Krinitcyn M. G., Sidelev D. V. Hydrogenation behavior of Cr-coated laser beam welds of E110 zirconium alloy // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – Vol. 570. – Article number. 153980. – P. 1–10.
182. Laptev R., Stepanova E., Lomygin A., Krotkevich D., Sidorin A., Orlov O. Hydrogen-Induced Microstructure Changes in Zr/Nb Nanoscale Multilayer Structures // *Metals*. – 2024. – Vol. 14. – №. 4. – Article number 452. – P. 1–11.

183. Kudiiarov V. N., Murashkina T. L., Syrtanov M. S., Anzhigatova E. D. Study of Structure-Phase Transformations during Hydrogen Desorption by a VT1-0 Titanium Alloy and an E110 Zirconium Alloy //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2023. – Vol. 17. – №. Suppl 1. – C. S155-S161.

Приложение А. Акт внедрения результатов в ТПУ

(справочное)

**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave, Tomsk, 634050, Russia
Tel.: +7-3822-606333, +7-3822-701779
Fax: +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations): 02069303,
Company Number: 027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: +7-3822-606333, +7-3822-701779
факс: +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 016902004

№ _____



УТВЕРЖДАЮ

Директор Инженерной школы
ядерных технологий ТПУ

О.Ю. Долматов

« ____ » _____ 2025 г.

внедрения результатов диссертационной работы
Ломыгина Антона Дмитриевича

Комиссия в составе:

Председатель: доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ, к.п.н., доцент Складорова Е.А, члены комиссии: доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.т.н., доцент, Лаптев Р.С., доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.ф.-м.н., доцент Кашкаров Е.Б., доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ, к.т.н., доцент Кудияров В.Н., составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Ломыгина Антона Дмитриевича «Анализ структурных особенностей нанопламинированных систем Nb/Zr при радиационном и водородном воздействии», представленная на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, используются в учебном процессе отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета в лекционных и методических материалах следующих дисциплин: «Приборы и установки для анализа твердого тела», «Дефекты в твердых телах и модифицирование материалов», «Специальный физический практикум», «Экспериментальные методы в исследовании конденсированного состояния», а также при выполнении магистерских диссертаций и курсовых проектов студентами отделения.

Председатель комиссии
Члены комиссии

Е.А. Складорова
Р.С. Лаптев
Е.Б. Кашкаров
В.Н. Кудияров

Приложение Б. Акт внедрения результатов в ТГАСУ
(справочное)



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"Томский государственный архитектурно-строительный университет"

пл. Соляная, 2, г. Томск, 634003, телефон (3822) 65-32-61, факс (3822) 65-24-22, e-mail: canc@tsuab.ru
ОКПО 02069295690001, ОГРН 1027000882886 ИНН/КПП 702000080/701701001

№ _____

На _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе ТГАСУ
Д.Н. Песков
2021 г.



Акт
внедрения результатов диссертационной работы
Ломыгина Антона Дмитриевича

Комиссия в составе:

Председатель: д.ф.-м.н., профессор Тришкина Л.И., члены комиссии: д.ф.-м.н., доцент Соловьева Ю.В., д.ф.-м.н., профессор Теплякова Л.А., к.ф.-м.н., доцент Никоненко Е.Л. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Ломыгина Антона Дмитриевича «Анализ структурных особенностей наноламинированных систем Nb/Zr при радиационном и водородном воздействии», представленная на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, используются в учебном процессе кафедры физики, химии и теоретической механики института цифровых технологий и естественных наук Томского государственного архитектурно – строительного университета в лекционных и методических материалах дисциплины: «Общая физика».

Председатель комиссии

Члены комиссии

 Л.И. Тришкина
 Ю. В. Соловьева
 Л.А. Теплякова
 Е.Л. Никоненко