缺陷景观工程抑制陶瓷中的氦损伤

Nabil Daghbouj[1]*、Ahmed Tamer AlMotasem[1*]、Bingsheng Li[2*]、Vladimir Krsjak[3], Jan Duchoň[4], 葛芳[5], Maceig Oskar Liedke[6]，Andreas Wagner[6], Mohamed Bensalem[1], Fateh Bahadur[1], Frans Munnik[7], Miroslav Karlik[8], Anna Macková[9,10], Tomas Polcar[1,11]，William J. Weber[12]

[1]布拉格捷克理工大学电气工程学院控制工程系，*Technická 2，160 00* 布拉格 *6*，捷克

[2]西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室，中国四川绵阳 *621010*

[3]斯洛伐克理工大学电气工程与信息技术学院核与物理工程研究所，*Ilkovicova 3，812 19* 布拉迪斯拉发，斯洛伐克

[4]捷克科学院物理研究所，*Na Slovance 1999/2，182 21* 布拉格*8*，捷克

[5]先进纳米材料与器件实验室，中国科学院宁波材料技术与工程研究所，中国科学院，宁波*315201*，中国

[6]辐射物理研究所，德累斯顿-罗森多夫亥姆霍兹中心，*Bautzner Landstr. 400，01328* 德累斯顿，德国

[7]亥姆霍兹中心离子束物理与材料研究所，亥姆霍兹中心，*Bautzner Landstr. 400，01328* 德累斯顿，德国

[8]材料系，核科学与物理工程学院，布拉格捷克理工大学，*Trojanova 13，120 00* 布拉格*2*，捷克

[9]捷克科学院核物理研究所，*250 68* 胡西内茨-热日，捷克

[10]扬·埃万杰利斯塔·普尔基涅大学理学院物理系，拉贝河畔乌斯季 *400 96*，捷克共和国

[11]*Sc*南安普顿大学工程学院，南安普顿 *SO17 1BJ*，英国

[12]田纳西大学材料科学与工程系，诺克斯维尔，田纳西州 *37996*，美国

关键词：碳化硅；纳米气泡；片状结构；预存损伤；耐辐照性；密度泛函理论；分子动力学 * 通讯作者邮箱：daghbnab@fel.cvut.cz，alasqahm@fel.cvut.cz，libingshengmvp@163.com

摘要

核能、聚变和航空航天系统中使用的结构陶瓷会因氦累积而发生肿胀、开裂和早期失效，但如何控制这种损伤一直难以解决。在此，我们提出缺陷景观工程，即在氦暴露前有意形成空位团簇，将其作为抑制氦诱导退化的通用策略。我们以α-碳化硅为模型，结合先进显微技术、应变映射、氦深度剖析、正电子湮没谱学和原子尺度模拟，证明通过预先设计的损伤可改变氦缺陷演化。氦不会形成扩展片层和纳米裂纹，而是被捕获于稳定且均匀分散的纳米气泡中。模拟揭示，小空位团簇可发挥双重作用，既是辐照诱导间隙原子的汇，也是优先氦捕获位点，从根本上改变级联复合动力学。这种机制与成分无关且易于扩展，为碳化物、氮化物和氧化物陶瓷的耐辐照设计提供了新原则。通过将缺陷调控视为可调参数，而非固定的材料属性，本研究勾勒出一条可能的设计路径，以提升极端环境中使用的陶瓷的耐辐照性。

引言

随着全球竞相推动能源系统脱碳并缓解日益加剧的气候变化影响，先进核能技术已成为关键解决方案。其提供可靠低碳电力的潜力无可比拟，但要实现这一愿景，关键取决于一个因素：在由人类设计的最极端环境中运行的结构材料能否保持韧性。在核反应堆堆芯内部，材料持续遭受高能中子的轰击，所承受的剂量最高可达每原子位移数（dpa）200 [1,2]。在如此强烈的条件下，维持这些材料的机械完整性、安全性和长期性能，已成为该领域最紧迫的挑战之一。

当前反应堆寿命的延长以及下一代裂变与聚变系统的部署，进一步加剧了对具有卓越辐照耐受性的材料的需求[3,4]。金属和陶瓷在受到中子或重离子辐照时，会积累一系列缺陷，包括空位、间隙原子、位错环、空洞、气泡和层错四面体 [5–11]，这些缺陷会演变为脆化、空洞肿胀、辐照硬化和蠕变等宏观退化现象 [12–17]。

氦是辐照损伤中特别隐蔽而有害的因素之一，它可由嬗变反应产生，也可在等离子体面对环境中从外部引入。由于氦在固体中的溶解度极低，氦原子很容易聚集形成气泡、空腔和片状结构，并不断长大、聚并，最终形成纳米裂纹和更大尺度的缺陷 [18–22]。随着这些充气空腔在材料表面下方不断积聚，内部压力可能达到临界阈值，从而导致起泡、表面隆起，并最终发生剥落 [23–25]。在碳化硅（SiC）等材料中已观察到这种起泡行为：氦注入会导致气泡形核、片层生长以及表面失效 [26–28]。

研发具有内在抗退化能力的材料，已成为核材料科学的核心目标。新一轮创新带来了多种颇具前景的策略，例如晶界工程，通过调控晶界特征及其分布来提高缺陷汇效率 [29–32]；多层纳米复合材料，利用界面主导结构吸收并湮灭辐射诱发缺陷 [33–36]；金属玻璃，其非晶结构在辐照下能够抵抗非晶化和空洞形成 [37–39]；通过物理气相沉积（PVD）制备的纳米通道结构，可促进氦逸出和热自愈 [40,41]；纳米孪晶金属，其中共格孪晶界可作为缺陷陷阱，并提高强度和抗辐照性 [42,43]；

高熵合金（HEA）得益于迟滞扩散和晶格畸变效应，其耐辐照性优于传统合金[44–46]。

在陶瓷材料中，碳化硅仍是最有希望用于裂变和聚变环境结构部件的候选材料之一。其高热导率、耐腐蚀性和辐照稳定性，使其成为包壳和结构应用的理想材料。然而，碳化硅并不能免受氦致损伤。由于氦在其中的溶解度和扩散能力较低，注入的氦原子会被困在空位或预存缺陷中，形成稳定团簇，并逐渐演化为片状缺陷，最终形成鼓泡[47]。氦在此类基体中难以移动，因此一旦损伤开始形成，就极难加以缓解。

因此，了解氦在碳化硅中的迁移与滞留，尤其是在存在辐照诱导损伤的情况下，具有迫切的科学和技术意义。然而，在真实反应堆条件下，氦在固体中的基本行为特性（如扩散和分辨能）仍缺乏充分表征。Agarwal 等人近期的一项研究 48 提出了一种新方法：对预损伤铁进行自离子辐照。他们结合多普勒展宽谱-正电子湮没寿命谱（多普勒展宽能谱-正电子湮没寿命谱，DBS-PALS）与透射电子显微镜，证明初始空洞的存在会影响级联损伤，使大空洞尺寸减小，同时增加小空位团簇的数量，揭示了一种此前未获认识的缺陷演化机制。受此发现启发，我们在此提出缺陷景观工程，即有目的地调控空位团簇的数量和分布，以此作为控制原子尺度氦行为的策略。通过设计预存损伤分布，可以改变氦迁移路径、稳定纳米气泡，并抑制扩展缺陷形成。我们以 α-碳化硅作为模型陶瓷，证明通过碳自离子注入引入、且损伤水平明确（0.25 dpa 和 0.36 dpa）的预存空位团簇，可模拟与反应堆相关的缺陷数量；这些团簇既是级联产生的间隙原子的汇，也是氦的优先陷阱。这种双重功能改变了氦团簇形成的热力学和动力学，使氦形成分散的稳定纳米气泡，而非大型片状缺陷和裂纹。

我们的实验与计算一体化方法结合了明场扫描透射电子显微镜、纳米预cession电子衍射应变映射、弹性反冲探测分析、深度分辨正电子湮没谱学和原子尺度模拟，揭示了将工程化缺陷态分布与氦损伤抑制联系起来的机制。我们的研究结果确立了一种与成分无关且可扩展的途径，用于调控陶瓷的辐照响应。

对氦缺陷演化所实现的控制提供了一项适用于广泛辐射敏感材料的设计原则，从而提升其在核能、聚变及其他极端环境应用中的性能。

结果

损伤和温度作用下的氦行为

为评估工程化空位分布在控制氦缺陷演化中的作用，我们使用碳离子对α-碳化硅进行注入，在氦辐照前引入可控程度的预存损伤。正品α-碳化硅由较大的晶粒组成，补充图1中的STEM- EDS结果证明了这一点。碳离子能量和注量经过选择，使损伤峰位于与氦注入范围重叠或略深于该范围的深度处，从而确保氦原子与富缺陷区之间发生强烈的空间相互作用。 图1展示了三种条件下由弹性反冲探测分析（ERDA）获得的氦深度分布：（i）室温（RT，黑色曲线）下的He注入；（ii）750 °C下的He注入；以及（iii）将He注入750 °C下经碳离子预损伤至0.36 dpa的碳化硅中（蓝色曲线）。这些结果与通过离子在物质中的阻止与射程（SRIM）模拟得到的He和C离子深度分布进行了比较。在室温和750 °C下注入的未损伤样品中，约850 nm和960 nm处出现两个明显的氦峰，表明发生了部分再分布和热扩散。实验分布偏离SRIM预测结果，说明He迁移率依赖于温度。在预损伤样品中，He分布略浅，主峰位于944 nm附近，与SRIM预测的He离子分布高度吻合。相比之下，在室温或750 °C下单独注入时，主峰位于~960 nm处，深于SRIM预测位置。这些结果突出了温度和碳化硅基体状态对氦输运的共同影响。观测到的氦向较浅深度的部分再分布，可能与损伤峰正下方过高的空位浓度有关。这些空位很可能源于前向散射反冲原子转变为间隙原子后留下的空位，从而形成能够俘获氦的富空位区域。在射程末端附近表观较高的He浓度，可能是由于C反冲离子进入探测器造成的伪影，这是因为离子束能量超出了入射窗箔的最佳适用范围。

高温下氦诱导的微观结构演化

在 750 °C 下进行氦注入，会使烧结的 α-碳化硅产生显著的微观结构变化，这一点可通过对横截面聚焦离子束制备薄片进行常规透射电子显微镜分析观察到（图2）。注入后的样品中可见形貌清晰、长度超过 20 nm 的氦片层（以红色箭头标示），以及最长达 120 nm 的纳米裂纹（图2f 中以黄色箭头标示）。

这些特征在空间上与氦浓度峰值重合，这一点已由 ERDA 和 SRIM 深度分布叠加图证实。晶格分辨率透射电子显微镜成像（图2g）显示，片状缺陷几乎被氦气填满，氦气被困在畸变原子平面之间，这直接证明了气体积聚和局部结构退化。值得注意的是，即使峰值损伤水平达到 1.26 位移/原子，如此高温下的氦注入也不会导致非晶化。相比之下，室温下注入会引发明显的非晶化，并形成较大的 He气泡，如补充图2所示。在欠焦和过焦条件下记录的明场透射电子显微镜图像（图2b 和 c）显示，注入区内存在一条晶界（GB），其附近没有氦气泡和片状结构。相反，沿晶界可观察到气泡贫化区（BDZ），这表明该界面能够有效吸收辐照诱导点缺陷和/或小团簇，从而抑制其附近的气泡形核。在多种辐照材料中，已有报道指出，类似的气泡贫化区形成机制涉及缺陷湮灭，或在晶界等扩展缺陷处优先捕获 [49,50]。然而，周围的基体明显发生畸变，表明存在氦诱导缺陷。

为量化由此产生的晶格畸变，我们进行了纳米束进动电子衍射（N-PED）。将样品调整至 [214] 带轴，并以未受损、无应变的碳化硅参考区域为基准计算原子平面偏差，从而生成相应的应变图（图2d）（见补充图3）。图中显示了局部应变，在晶界附近及沿晶界方向，应变值最高约为 2.5%。在晶粒内部，接近 1% 的峰值拉伸应变与氦浓度最高的区域相对应。图2e所示的应变分布曲线取自应变图中标出的区域。关于晶界附近应变演变和缺陷行为的进一步分析，详见其他文献 [51]。

低剂量预损伤对氦诱导微观结构的影响

图3a展示了在室温下用碳离子辐照烧结的α-碳化硅明场扫描透射电子显微镜图像，以产生0.25 dpa的低预损伤程度，损伤峰位于约1060 nm处。叠加的SRIM计算损伤分布突出了这一峰值，高分辨率插图显示了缺陷密度最高的区域。扫描透射电子显微镜-电子能量损失谱（补充图4）显示，即使在碳浓度峰值处，碳硅比也几乎相同，这归因于较低的碳含量（0.2 at%）以及光谱仪的分辨率限制。碳注入产生的辐射诱发缺陷导致局部损伤积累，尤其是在位移峰值区域。离子注入通常会造成晶格畸变，主要表现为拉伸应变，且方向垂直于晶粒表面

。采用与仅氦样品相同的[214] 带轴，通过N-PED进行应变映射（图3b）发现，碳诱导损伤峰值处的最大拉伸应变接近3%。相应的应变分布曲线见图3c，应变测量的更多细节见补充图5。沿 [2¯203]带轴的高分辨透射电子显微镜图像（图3d）显示出缺陷严重的微观结构，相应的快速傅里叶变换（插图）突出显示了用于几何相位分析的(112¯0)衍射斑点。逆快速傅里叶变换滤波图像（图3c）显示出清晰的(112¯ 0)条纹，这些条纹局部弯曲或不连续，表明存在晶格畸变。g = (112¯ 0)的相位图（图3d）更清楚地呈现了这一现象：在相对未受扰动的区域，相位几乎呈线性变化；而在若干弯曲带状区域内，则出现明显的折 kink 和项链状扰动。由该相位图导出的应变张量分量 ε_{xx}和ε_{yy}（补充图6）呈现出相应的拉伸区域与压缩区域交替分布的网络，这反映了强烈的局部晶格畸变，与辐照诱发缺陷团簇的高密度及局部晶格弯曲有关。随后，对同一样品在750 °C下以1×10^{17} He/cm2的注量进行氦注入。所得微观结构显示于图4a的明场透射电子显微镜图像中；扫描透射电子显微镜-能量色散X射线谱（补充图7）中叠加了氦和碳的损伤分布。图4a中黄色圆圈标出的辐照区放大图见图4b。该区域出现了分散的氦气泡（黄色箭头）和排列成列的气泡阵列（蓝色箭头），但没有氦片层形成的迹象。这些气泡阵列在注入区边缘附近更为明显，而该处的总体气泡密度较低。损伤区末端出现氦气泡，可能受到局部应变梯度以及氦向应变最大的区域扩散的影响。这表明存在一种由缺陷密度和应变场驱动的氦再分布机制，可有效抑制扩展片层和纳米裂纹的形成；这些结构在仅氦注入样品中通常可见。为进行高分辨透射电子显微镜分析，图4c和4d展示了沿带轴取向的晶粒大视野图像。分别在近表面区域（图4c）和损伤峰值区域（图4d）拍摄高分辨透射电子显微图像，两处分别以红色和绿色圆圈标出。损伤峰值处的微观结构（图4d）呈现出严重缺陷和畸变的晶格，表明与近表面区域相比，该处存在显著的辐射诱发损伤。

E高剂量预损伤对氦片层及气泡阵列抑制的影响

图5a显示了经碳离子辐照、预损伤程度达到较高水平0.36 dpa的烧结α-碳化硅的明场扫描透射电子显微镜图像，损伤峰位于约1060 nm处。叠加的剖面显示，与0.25 dpa条件相比，损伤区域范围更广、分布更集中，约从850 nm延伸至1200 nm。补充图8展示了扫描透射电子显微镜-能量色散X射线光谱分析。沿[2^{-} 203]带轴的高分辨透射电子显微镜成像（图5b）显示微观结构中存在大量缺陷，相应的快速傅里叶变换（插图）显示了用于几何相位分析的(112^{-} 0)衍射斑点。逆快速傅里叶变换滤波图像（图5c）显示清晰的(112^{-} 0)晶格条纹，这些条纹局部弯曲或不连续，表明存在晶格畸变。$g = (112^{-}0)$的相位图（图5d）进一步凸显了这一现象：在相对未受扰动的区域，相位几乎呈线性，但沿数条弯曲带出现明显的折 kink 和项链状扰动。由该相位得到的应变张量分量ε_{xx}和ε_{yy}（补充图9）呈现出相应的交替拉伸区域和压缩区域网络，表明高密度的辐照诱导缺陷团簇及局部晶格弯曲造成了强烈的局部晶格畸变。

预损伤后，样品在 750 °C 下进行了氦共注入，注量与此前相同，为 1×10^{17} He/cm^2 。所得微观结构如图 6a 所示，其中叠加显示了氦和碳离子分布曲线；扫描透射电子显微镜-能量色散X射线谱结果见补充图10。

图6a中红色圆圈（氦浓度峰）和蓝色圆圈（碳浓度峰，以黑色衬度显示）标记区域的放大图分别见图6c和d，拍摄时采用欠焦条件。这些图像仅显示直径约为1 nm的纳米级氦气泡（黄色箭头所示），未见氦片层的迹象。图6c展示了共辐照样品的应变映射；为确保一致性，采用了与先前测量相同的[214] 带轴。最大拉伸应变约为1.5%，位于碳浓度峰的尾缘，表现为厚度为~60 nm的黑色层（图a中的黑色衬度），对应应变图中的强红色区域。该应变水平高于仅氦注入所诱发的应变，但显著低于0.25 dpa预损伤样品中观察到的3%。碳浓度分布尾部显著的应变表明，在第二步于750 °C进行氦离子辐照期间，部分碳原子向晶格深处略微扩散，并可能形成间隙原子团簇，从而导致局部应变。这些观察结果表明，较高的预损伤程度不仅会影响注入氦的再分布，

还会通过促进孤立纳米级气泡的形成，而非氦片层或纳米裂纹等扩展缺陷，减轻应变累积。图6e展示了沿 [214] 带轴取向的晶粒及其对应的选区电子衍射图。分别从靠近表面的区域（图6f）和投影损伤峰处（图6g）获取了高分辨率透射电子显微镜图像，位置分别以红色和绿色圆圈标出。损伤峰处的微观结构（图4d）呈现出严重扭曲的富缺陷晶格，表明其辐照损伤远比近表面区域严重。

不同辐照条件下的应变行为比较

图7展示了在三种不同辐照条件下，沿垂直于晶粒表面测量的[01-1-4] 方向应变分布的比较分析：750 °C下无预损伤的氦注入（红色曲线）、预先进行0.25 dpa碳预损伤后再于750 °C进行氦注入（绿色曲线），以及预先进行0.36 dpa碳预损伤后再于750 °C进行氦注入（蓝色曲线）。在仅氦样品（红色）中，晶粒内部的诱导应变适中，峰值约为1%。引入0.25 dpa碳诱导预损伤后（绿色），由于富缺陷区域附近晶格畸变增强，应变显著增大至接近3%。然而，当预损伤程度提高至0.36 dpa（蓝色）时，峰值应变降低至~1.7%。在0.36 dpa条件下，最大应变与碳浓度分布的尾部相吻合，而不是与氦浓度峰相对应。这表明碳间隙原子对晶格畸变的贡献更大，并且氦可能已部分扩散至预损伤区域。与仅碳损伤相比，应变的降低表明，部分缺陷可能在750 °C氦注入过程中发生了湮灭，因为碳和硅间隙原子在碳化硅中的扩散会在600 °C以上开始活跃[52]。尽管峰值应变较低，但应变分布变得更宽，这意味着氦原子正被俘获在预先存在的或辐照诱导的空位中，形成He_nV_m 团簇。这种团簇化导致晶格畸变广泛分布，同时减少了可迁移氦和空位的数量，而后者原本可能促成更大规模的缺陷生长。总体而言，这些结果揭示了预损伤程度与应变演变之间存在非线性关系，表明可能存在一种最佳缺陷密度，能够最大限度地减小氦诱导肿胀和力学性能退化。

缺陷结构的正电子湮没谱学分析

采用慢正电子束的多普勒展宽谱（DBS），结合VEPFIT建模，用于研究不同辐照条件下烧结碳化硅中的缺陷结构。该技术利用了正电子 preferentially 被晶格缺陷，尤其是空位俘获这一事实，这是由于缺乏带正电的离子实。当正电子被俘获后，与价电子湮灭的正电子比例会导致511 keV伽马射线峰的能量分布变窄。该分布的宽度通过S参数进行量化；S参数是一种线形参数，代表正电子与低动量电子发生湮灭，并可作为缺陷密度的敏感指标。为评估注入正电子的初始深度分布，使用马霍夫分布函数[53]计算了停止分布，并在图8中展示了入射正电子能量为8、16、24和35 keV时的结果。α-SiC中单能正电子和注入离子的停止分布，说明了慢正电子束分析的深度依赖灵敏度。这些分布包括300 keV氦离子、1080 keV碳离子以及不同注入能量下的正电子。对于氦离子和碳离子，考虑了总阻止本领（即核能 + 电子能量损失）。对于正电子，分布仅反映电子（非弹性）阻止本领，这符合正电子注入模拟的典型情况。注入后，正电子通过非弹性散射迅速损失能量，在晶格中扩散，最终发生湮灭。由马霍夫函数确定的正电子穿透深度与入射正电子能量[54]直接相关。正如停止分布所示，较低的注入能量会导致较浅的穿透深度，而较高的能量则允许更深的探测，但深度分辨率会降低。35 keV正电子能量不仅与300 keV氦离子和1080 keV碳离子的注入区重叠，而且显著超过离子束改性区域，从而有效探测未辐照体材料。然而，尽管探测深度更深，测得的S参数并未恢复至本底体材料水平，因为正电子在热扩散和湮灭过程中仍会“感知”富缺陷的注入区，导致辐照改性层对正电子响应的影响范围扩大

图9a展示了S参数分布曲线S(E)，其绘制为正电子能量及相应平均注入深度的函数。S参数反映了与低动量价电子发生湮没的正电子比例，并与总体缺陷浓度成正比。结果显示，仅接受氦辐照的样品与先注入碳离子、随后接受氦辐照的样品在S(E)行为上存在显著差异，表明二者具有不同的缺陷结构。变能多普勒展宽谱的一个重要优势在于能够

提取材料内部正电子扩散的信息，并据此估算缺陷特异性俘获特性。通过使用VEPFIT代码拟合S(E)剖面，提取了正电子扩散长度（L_+），结果如图9b所示。VEPFIT是正电子湮没研究中的标准工具[55]，通过求解多层结构中的时间平均正电子密度方程，对深度相关的S参数剖面进行建模。

表1汇总了基于四层模型的拟合过程结果。表中列出了各层得到的S参数和正电子扩散长度，以及拟合过程中固定的参数，以确保迭代具有数值稳定性，且结果具有物理合理性。拟合层结构及相应的正电子扩散长度示意图见图10。

图10所示的拟合层模型，对氦辐照和C+He共辐照的α-碳化硅中正电子湮没特性随深度的变化给出了如下解释。各层对应于样品中物理性质不同的区域，其特征正电子扩散长度和S参数反映了潜在的缺陷结构及其在不同辐照条件下的演变。

i) 第1层（~10 nm）：与表面相关的特征，源于氧化或样品制备。尽管为提高拟合精度而将其纳入，但其物理意义不大。ii) 第2层（550–900 nm）：离子径迹区域，位移损伤会提高S参数，表明正电子俘获增强。损伤程度和俘获效率取决于辐照温度和先前的注入。

iii) 第 3 层（注入／损伤峰）：差异最为显著。

- 在室温氦辐照样品中：较高的 S 值和较短的扩散长度（~10 nm）表明存在密集的小型缺陷团簇。
- 在 750 °C纯氦辐照样品中：较低的 S 值和较长的扩散长度（~70 nm）表明缺陷数量较少但尺寸较大，例如聚并片状缺陷或气泡。
- 在碳 + 氦共注入样品中：S 值和扩散长度（~50nm）均处于中间水平，这与小型、分散的空位型缺陷相符；透射电子显微镜图像也显示了纳米气泡，但未见大型片状结构。

iv) 层 4（块体碳化硅）：表示未受损的碳化硅，其 S参数和扩散长度固定为 85 nm，该数值基于文献值。

总体而言，多普勒展宽能谱结果与透射电子显微镜观察结果高度一致。单独进行高温He注入往往会产生数量较少但尺寸较大的缺陷，例如扩展片层或气泡。相比之下，通过碳离子注入对材料进行预损伤会改变缺陷演化路径，促进形成尺寸更小、数量更多的空位型缺陷，这些缺陷能够有效俘获氦并抑制更大缺陷结构的形成。共注入样品表现出比仅氦样品更高程度的正电子俘获，表明其中存在更多小型空位团簇。应变分析和模拟结果进一步证实了这一解释，凸显了预损伤在调控缺陷态分布方面的作用 [55]。

讨论

结果表明，烧结 α-碳化硅中的预损伤工程显著改变了氦诱导缺陷演化。微观结构并未形成片状结构和纳米裂纹等扩展缺陷，而是转变为稳定的亚纳米级氦-空位团簇。这一转变源于受控碳自离子辐照引入的预存空洞和空位团簇，它们作为高效的汇，同时俘获间隙原子和氦原子。如图1所示，在750 °C下向未受损的α-碳化硅中注入的氦，重新分布有限，并容易形核形成扩展缺陷，尤其是在氦浓度峰值附近（~930 nm）局部形成的纳米裂纹和片状结构，如图3 a-g所示。相比之下，经过剂量为0.25-0.5 位移/原子的碳离子共辐照的样品，氦迁移明显转向更深区域（~1120 nm），与碳诱导损伤峰相吻合。这一行为证实，氦优先被俘获在富缺陷区。

预损伤程度增加所产生的影响在图 4 和图 5 中显而易见。在 0.25 dpa 时，氦形成离散气泡和排列整齐的气泡阵列，表明扩展缺陷受到部分抑制。在 0.5 dpa 时，未观察到片状结构/纳米裂纹；仅残留孤立的亚纳米级氦气泡，表明大尺度缺陷的形成受到完全抑制。

为阐明这些观察结果背后的原子尺度机制，我们对含有预存空洞的 6H-SiC 进行了分子动力学（MD）级联模拟。初级撞出原子（PKA）通常为硅原子，其动能设为 10 keV，方向沿 z 轴负方向。在所有级联模拟中，为便于比较，初级撞出原子与空洞中心之间的初始距离约为 15 Å。图11展示了完好系统（图11a）以及含有不同半径空洞（5、10、15 和

20 Å；图11b–e）的预损伤系统的原子级快照。在级联模拟的最后阶段，我们进行了团簇分析，以研究预存空洞对级联缺陷的影响。在快照图11a–e中，最大的空位团簇以蓝色突出显示，红色圆圈表示预存空洞。总体而言，我们注意到 V_C 的数量显著高于 V_{Si}；这一现象近期已有报道[56]，证实了所选原子间势的适用性和正确性。这种现象可归因于密度泛函理论计算[57]预测的、在 6H-SiC 中 较低的形成能（4.52 eV），相比之下 为 8.03 eV。此外，我们比较了级联缺陷的尺寸，即排除预存空洞后的空位团簇，结果见图11f。数据表明，预存空洞与级联缺陷之间存在明显的反向关系：初始空洞尺寸越大，大型空位团簇的形成受到的抑制越明显。这一趋势与早期研究一致，后者报告了预损伤材料中缺陷产生减少[58,59]。此外，Ayanoglu 等人[60]通过实验观察到，奥氏体 Fe-21Cr-32Ni 合金箔经 5 MeV 铁$^{++}$ 离子预辐照后，再于 50–713 K 温度范围内进行 Kr 离子原位再辐照，会发生空洞收缩。

在这些研究中，新形成的大空位团簇受到抑制被归因于预存损伤的存在，但其潜在机制仍不清楚。本研究提出了一种空洞收缩机制，该机制基于新生成的间隙原子和弗伦克尔对与预存空洞之间的相互作用（见补充影片1）。图12展示了级联过程的中间阶段和最终阶段缺陷的微观结构演化，突出了级联诱导缺陷与预存空洞结构之间的动态相互作用。生成了多种类型的缺陷，包括碳空位（V_C）、硅空位（V_{Si}）、硅间隙原子（I_{Si}）和碳间隙原子（I_C）。在此分析中，我们重点关注间隙原子与弗伦克尔对缺陷之间的相互作用。如图12 a-d所示，在中间阶段，会形成单个、双原子和三原子等不同类型的间隙原子构型，以及弗伦克尔对缺陷；这些缺陷倾向于向空洞迁移，并在空洞内部或空洞—基体界面处聚集。这种聚集促使预存空洞收缩。

到最后阶段，间隙原子和弗伦克尔对的数量显著减少，这表明空洞是点缺陷复合的汇。因此，尽管预先存在的空洞有助于消除间隙原子，但它们也会改变缺陷动力学，促使形成分散且较小的空位团簇。

最终阶段的复合效率（），随预先存在的空洞半径（=5、10、15 和 20 Å）的变化，使用公式（1）计算，并绘制于图12e中。图中显示，（）的值最初下降，随后在约 36 ps 时趋于稳定。正如图12e插图所示，预先存在的空洞越大，复合速率越高。

$$\eta = \left(\frac{N_{\max} - N_d}{N_{\max}} \right) \times 100 \tag{1}$$

其中 是在不同时间获得的弗伦克尔对数量，而是最终模拟过程中在时获得的弗伦克尔对最大数量。

相比之下，在不存在空洞时，级联往往会产生更大、分布更集中的空位团簇，这是更大氦诱导缺陷的前驱体。通过碳注入引入空洞，会改变这一演化路径，因为它促进间隙原子吸收并抑制团簇生长。间隙原子向空洞内流动会导致空洞收缩，而相应的空位则仍分散在晶格中，通常以孤立点缺陷或小团簇的形式存在。这种重新分布促进了氦气泡而非大型片状结构的形核，与透射电子显微镜和多普勒展宽能谱的发现一致。

为了深入了解氦原子与碳化硅中空位团簇之间的相互作用，我们计算了氦原子与空位团簇（）、氦（）及混合型（）的单体结合能，如图13所示。请注意，在所有密度泛函理论计算中，氦间隙原子均位于R位点，该位点是6H-SiC中最稳定的间隙位置[61]。氦原子 与含有个氦原子和个空位的氦-空位复合体的单体结合能通过以下表达式计算：

（He）

氦

$$E_b(\mathrm{He}) = E(\mathrm{He}) + E(\mathrm{He}_{m-1}\mathrm{V}_n) - E(\mathrm{He}_m\mathrm{V}_n) - E(\mathrm{perfect}) \tag{2}$$

其中 表示单个氦原子占据 R 间隙位点时系统的总能量，而 和 分别表示超胞中有和没有.....时的总能量

（氦-V）

（完美）

缺陷，分别如此。负结合能表示吸引相互作用，正结合能表示排斥相互作用。

图13a展示了 对最多含有16个硅、碳混合空位的空位团簇的 以及碳空位的密度泛函理论计算结果。总体而言，数据表明，随着团簇尺寸增大，氦原子越来越倾向于与空位团簇结合，这与先前的密度泛函理论研究结果一致[57,61]。此外，曲线先显著上升，随后达到平台。团簇尺寸处于早期阶段（成核阶段）时，的相对百分比差异（RDP）最大；随着团簇尺寸增大，该差异逐渐减小，因此较大团簇的RPD值较低。这一趋势表明，氦原子强烈倾向于与小空洞结合。相比之下，如图13b所示，氦原子与纯氦团簇的结合始终呈排斥性，这说明在没有空位的情况下形成氦团簇在能量上并不有利。对于混合团簇，则呈现出两种截然不同的趋势。当氦空位比小于1时，氦原子明显倾向于与较小的团簇结合。然而，随着氦空位比接近1，这种吸引作用显著减弱，如图13c和13d所示。这些发现清楚表明，氦原子优先与小团簇结合；这与预损伤样品中分散的亚纳米He气泡的实验观测结果一致。

氦 $V_{m\ n}$

氦原子在氦空位比方面表现出的差异，凸显了团簇尺寸的关键作用：较小的团簇是更有效的俘获位点，有助于形成稳定纳米泡。相比之下，较大的团簇若与较高的氦浓度及能增强局部扩散的高温相结合，则更有利于氦累积和片层形成。

此外，我们计算了不同 He_mV_n 构型的迁移能垒，以阐明 He 形成气泡/片层的倾向。图14展示了迁移能垒的计算结果；结果发现，相较于 He 团簇，He 与纯空位结合所需的迁移能更低，这与相应的单体结合能结果（图13a和b）一致，表明氦-空位复合体对气泡形成至关重要。此外，He 迁移至 He_3V_3 所需的能量低于迁移至 He_3V_6所需的能量。当氦空位比远大于1时

由于团簇尺寸增大，He 迁移能高于迁移至 He_3V_3 所需的能量。在这一比值下，这种行为是合理的，因为预计会形成片层。模拟结果与实验观测之间的相关性凸显了预存损伤在调控 α-碳化硅中 He 诱导缺陷演化方面的关键作用。基体中有无预损伤时氦的行为可描述如下：在向预辐照样品进行 He 注入时，入射离子产生的碰撞级联会与预存空洞重叠。这些空洞是间隙原子的有效汇，导致空洞局部收缩（图12），并改变级联复合动力学。因此，级联核心附近会形成大量小空位团簇。这些团簇作为分散的氦俘获位点，促使缺陷分布在空间上更加弥散。例如，在0.36位移/原子时，He气泡分布在宽达~400 nm的区域内；而在未损伤样品中，氦累积导致片层和纳米裂纹形成，气泡则局限于~100 nm范围内。这种空间展宽反映在图9所示的较宽应变分布中。因此，预存空位团簇具有双重作用：（1）作为可动间隙原子的汇；（2）作为氦俘获的形核位点。这些小团簇中的局部He浓度低于片层形成的阈值。模拟显示，较小空位团簇中的氦结合能增强，表明相较于片层形成，分散纳米气泡在热力学上更稳定。相比之下，在未损伤样品中，级联诱导的团簇化倾向于形成较大的空位聚集体。在较高辐照温度下，增强的迁移能力使氦原子能够过量填充这些大团簇（He/空位比 >1），触发片层成核并聚并，形成过压片状结构，最终形成纳米裂纹（图2）。因此，保持高密度、彼此孤立的小空位团簇，是抑制扩展缺陷生长的关键。这些发现凸显了利用缺陷工程调控氦缺陷态分布的潜力。低剂量预损伤有利于形成分散的He气泡，而高剂量预损伤则会形成均匀排列的亚纳米He气泡，且没有片层或裂纹的迹象。这种方法从根本上改变了氦行为，并提高了 α-碳化硅的耐辐照性。

尽管本文是在α-碳化硅中进行验证的，但缺陷景观工程这一概念广泛适用于各种辐射敏感陶瓷。许多用于核能、聚变和航空航天环境的高性能陶瓷，包括碳化物（ZrC、TiC、B_4碳）、氮化物（TiN、AlN、Si_3N_4）和氧化物（Al_2O_3, MgO、ZrO_2），都表现出较低的He溶解度和较高的迁移率，从而导致类似的气泡粗化、片层形成和裂纹萌生过程。引入定制化预存空位团簇，为调控氦输运和团簇化提供了一种与晶粒尺寸、相组成或界面密度无关的

独立手段。在由于制造限制或鉴定要求而难以进行成分改性的体系中，可以通过受控离子注入、中子辐照，甚至通过在加工过程中引入富空位区域的增材制造途径来实施预损伤工程。本文所确定的机制原理——空位团簇兼具氦陷阱和级联汇的双重功能——具有普适性和可扩展性，为延长陶瓷部件在多种极端环境应用中的使用寿命和可靠性提供了多功能设计路径。

本研究表明，经精心设计的空位分布能够从根本上重塑陶瓷中的氦缺陷演化。通过稳定均匀分散的纳米气泡并抑制扩展缺陷形成，缺陷景观工程提供了一种通用且与成分无关的策略，可提升耐辐照性。这种方法将陶瓷中的缺陷调控从被动属性重新定义为可主动调节的设计参数，从而能够打造新一代材料，使其在最严苛的运行环境中持续保持性能。

材料与方法

离子分布与注入策略

为研究氦与预存损伤之间的相互作用，对烧结的α-碳化硅样品进行了一系列受控离子辐照。采用1080 keV碳离子在室温下进行碳自离子辐照，注量分别为2×1015 ions/cm2和4×1015 ions/cm2，产生的位移损伤水平分别约为0.25 dpa和0.5 dpa。使用碳作为自离子可确保不受外来元素污染，并能精确控制缺陷产生；此外，该能量与聚变中子在碳化硅中产生的碳反冲能相关。碳离子辐照后，将相同样品以300 keV氦离子注入，注量为1×10^{17} He/cm2。作为对比，另取样品仅在相同条件下进行氦注入。所有辐照过程中，样品均相对法线倾斜7°，以尽量减小离子沟道效应。采用SRIM 程序结合全级联模拟[62]计算所得离子分布和损伤分布。碳原子和硅原子的位移阈能分别设为20 eV和35 eV[63]，并假设α-碳化硅的原子密度为3.21 g/cm3。SRIM 模拟表明，氦注入的投影射程（Rp）峰值约为930 nm，最大浓度约为7 at%。而碳注入，

则会在约1060 nm处产生峰值损伤水平。相应的碳离子浓度较低，注量为2×10^{15} ions/cm2时约为0.13 at%，注量为 4×10^{15} ions/cm2时约为0.26 at%，浓度最大值位于更深处，约1120 nm。为促进氦在富空位区域中被俘获，同时尽量减少其与注入碳的直接相互作用，设计碳注入分布时使其峰值深于氦分布，从而使迁移的氦原子主要遇到预存空位团簇，而非稀少的注入碳原子。这种有意设置的偏移确保氦原子主要与受损结构相互作用，而不是与注入的碳原子本身相互作用。如图15所示，这一设计使氦浓度与碳含量在空间上分离，从而能够单独考察预存损伤对氦行为的影响。这种受控注入策略有助于系统研究辐照诱导缺陷如何影响碳化硅中的氦俘获、扩散和团簇演化。

通过ERDA进行氦深度剖析

为表征氦的深度分布，采用 48 MeV $Cl7^{+}$ 离子束进行了弹性反冲探测分析（ERDA）。入射束与样品法线成 75°角，散射角为 30°，分析面积约为 2×2 mm2。使用布拉格电离室（BIC）探测反冲原子和散射离子，该设备可同时实现能量分辨和原子序数（Z）识别。氦反冲由专用固态探测器探测，该探测器位于 40°散射角处。在探测器前放置了一片 25 μm Kapton箔，以阻挡较重的反冲粒子和散射离子，确保选择性探测氦。尽管箔中的能量损失涨落会降低深度分辨率，但这种配置能够探测更深的区域，这对于分析平均注入深度为 ~1 μm 的氦至关重要。为增加分析深度，采用了 48 MeV 和 47 MeV 的离子束能量。然而，在如此高的能量下，反冲碳原子也可能穿透箔，从而在氦能谱中产生背景信号。使用镀金旋转叶片（1 Hz）和固态探测器监测束流剂量；该探测器记录金靶产生的氯背散射信号。所有数据，包括 BIC 事件、氦探测器信号和旋转叶片计数，均以列表模式记录。这种格式可在离子轰击期间进行时间分辨监测，以追踪元素损失，尤其是氦耗尽。采集完成后，通过绘制氦总计数与累积剂量的关系曲线来评估氦损失行为。随后对这些曲线进行拟合并

外推至零剂量，以估算离子诱导耗尽发生前的原始元素浓度。使用 NDF 软件 9.6i 版 [64] 对采集的数据进行分析。

通过纳米进动电子衍射（N-PED）进行透射电子显微镜观察与应变映射)

进行了透射电子显微镜测量，以研究样品的微观结构。使用配备镓离子源的 FEI Helios NanoLab 660 工作站，通过聚焦离子束（FIB）制备横截面 TEM薄片，离子能量最高可达 30 kV。以 9 nA 电流切割沟槽，并以 2 nA 电流清理横截面。随后切下薄片并转移至铜透射电镜网格。使用 30 至 2 kV 的加速电压和 20 nA 至 7 pA 的离子电流对薄片进行抛光。制备完成后，使用 JEM-2200 FS 透射电子显微镜和 FEI Tecnai TF20 X-Twin 在 200 kV 下成像，并采用高角环形暗场（HAADF）和明场（BF）探测器。在欠焦和过焦条件下采集透射电子显微镜明场图像，离焦量为 400 nm，以观察样品中的片状结构、纳米裂纹和气泡。使用 Gatan GIF 2001 系统采集扫描透射电子显微镜电子能量损失谱，能量分辨率为 ~0.7 eV，汇聚半角为 5.86 mrad，收集半角为 14.68 mrad，束流为 9.87 nA，探针尺寸为 ~0.35 nm。优化采集条件，以增强碳 K 边（起始能量 ~284 eV）和硅 $L_{2,3}$ 边（起始能量 ~99–100 eV）的信号，同时尽量减小样品漂移。为解析离子注入诱导的应变场，采用纳米进动电子衍射（N-PED）进行测量，所用 Tecnai TF20 透射电子显微镜在 200 kV 下运行，配备 NanoMEGAS DigiSTAR 进动系统，并由 Topspin 软件 [65] 控制。使用 20 μm 聚光镜光阑产生准平行电子束，从而获得高衬度衍射斑点。电子束以 1° 角度进动，并以 5 nm 步长、4 nm 束径扫描辐照区域。每个位置的衍射图样以 ~20 ms 曝光时间采集。从名义上的无应变区域采集参考图样，作为基线（$\varepsilon_{zz} = 0$）。采用互相关算法提取斑点位移并计算二维应变张量。使用 ASTAR 平台和 AutoSTRAIN 模块，以纳米级空间分辨率生成应变图和取向图。电子束进动技术可最大限度地减少动力学散射效应，并降低样品厚度变化导致的衬度伪影，从而显著提高应变测量的准确性和保真度；该方法用于确定晶界、位错和孪晶周围的局部应变[66–70]。此外，通过数字化选取中心衍射斑点生成虚拟明场扫描透射电子显微镜图像，为辐照区提供互补的结构衬度图。

深度分辨多普勒展宽测量

采用连续单能束进行多普勒展宽能谱测量，可在 E = 0.04-35 keV 范围内进行正电子注入。使用高纯锗探测器记录每个束流能量下特征性的 511 keV伽马射线，该探测器在 511 keV 处的能量分辨率为 1.09 ± 0.01 keV。通过测量多普勒频移引起的特征性 511 keV湮灭伽马射线能量偏差来解读实验数据；该频移由低动量价电子引起。数据以称为 S 参数的线形缺陷参数表示，该参数为能谱中间区域（ 511±0.70 keV ）所占的比例。有关多普勒展宽能谱测量及分析的详细信息，见其他文献 [71,72]。

模拟方法

我们开展了一系列级联模拟，以了解预存损伤对辐射诱发缺陷的影响。6H-SiC晶体具有六方晶体结构，其晶格常数为 a = b = 0.3081 nm，c = 1.5117 nm。模拟晶胞通过沿 x、y 和 Z 方向重复 6H晶胞 $60 \times 90 \times 20$ 次构建，包含约 1,100,000 个原子。模拟盒沿 x[1100], y[1120], 和 z[0001]方向取向。所得晶胞首先淬火至 0K，以消除多余的势能，随后使用等压等温Berendsen恒温器在 1073 K 下弛豫 200 ps。在级联模拟中，我们采用如下多阶段时间步长程序：按照参考文献 [19,73] 所述的程序，使用最大值为 1fs 的可变时间步长。系统尺寸足够大，因此模拟过程中系统温度未出现升高，这表明级联缺陷形成受到的影响较小，且未考虑热浴。通过赋予选定硅原子 10 keV 的动能，并使其沿负 z 方向运动，将其设为初级反冲原子（初级撞出原子），从而形成级联。通过移除以模拟盒中心为球心、半径预设的球体内的原子，生成空洞。所有分子动力学模拟均使用 Plimpton 等人开发的大规模原子/分子大规模并行模拟器（LAMMPS）[74] 完成。硅碳原子之间的相互作用采用 Devanathan 等人开发的 Tersoff型势[75] 描述。短程相互作用采用 ZBL（Ziegler-Biersack-Littmark）[76] 势描述，该势考虑了级联模拟过程中发生的短程相互作用。采用 Wigner–Seitz分析对系统中的间隙原子和空位进行定量分析，并使用 OVITO 中实现的团簇分析确定新生成空位团簇的尺寸 [77]。

我们使用维也纳从头算模拟软件包 VASP [78]研究各种缺陷的能量学（结合能和迁移能）。交换与相关函数采用 Perdew 和 Wang（PW91）提出的形式，并基于广义梯度近似（GGA）[79]。超胞由 4×4×1 个晶胞构成，包含 192 个原子。本研究中用于弛豫超胞原子位置、形状和体积的平面波基组能量截断值为 450 eV。布里渊区积分采用均匀的 5×5×5 k 点网格，并使用 Monkhorst-Pack 方法。。缺陷的迁移能垒能量通过 VTST 代码 [81] 中实现的爬升图像弹性带方法（CI-NEB）[80] 计算。NEB 模拟采用较小的 3×3×1 超胞，并沿迁移路径至少设置九个图像。最小化过程中，允许超胞内所有原子充分弛豫。超胞内原子位置的弛豫容差为：原子力 0.01 eV/Å，总能量 10^{-6} eV。

数据可用性

支持本研究结论的数据均可在本文及其补充信息文件中获取。本研究期间生成和/或分析的其他数据集可根据合理请求向通讯作者获取。

代码可用性

Vienna 从头算模拟软件包（VASP）可从 https://www.vasp.at/ 获取。 .
LAMMPS 分子动力学模拟器（LAMMPS）可从 https://www.lammps.org/ 获取。开放可视化工具（OVITO）可从 https://www.ovito.org/ 获取。本研究所使用的定制代码可根据合理请求向通讯作者获取。

参考文献

1. Zinkle, S. J. & Snead, L. L. 为聚变能材料设计抗辐照性*。材料学年评 **44**, 241–267 (2014). 2. Norgett, M. J., Robinson, M. T. & Torrens, I. M. 一种计算位移剂量率的方法。核工程与设计 **33**, 50–54 (1975). 3. Zinkle, S. J. & Was, G. S. 核能面临的材料挑战。材料学报 **61**, 735–758 (2013). 4. Katoh, Y., Snead, L. L., Szlufarska, I. & Weber, W. J. 用于核结构应用的碳化硅辐照效应。固态材料科学前沿 **16**, 143–152 (2012). 5. Daghbouj, N. 等。(Fe, He)辐照6H-SiC中铁析出物的微观结构演化：结合透射电子显微镜与多尺度建模。核材料杂志 **584**, 154543 (2023).

6. Costantini, J.-M. & Ribis, J. 硅离子辐照下SiC扩展缺陷演化与非晶化的透射电子显微镜研究。美国陶瓷学会志 **104**, 1863–1873 (2021). 7. Li, B. S. 等。6H-SiC中铁的热行为：氦诱导缺陷的影响。《材料科学》**218**, 114805 (2022). 8. Mokgadi, T. 等。室温下向SiC共注入氦和锶并进行等时退火：SiC的结构演化及锶的迁移行为。材料化学与物理 **294**, 126998 (2023). 9. Meher, S., van Rooyen, I. J. & Jiang, C. 通过纳米尺度表征和建模理解TRISO燃料SiC层中裂变产物的输运。核材料杂志 **527**, 151793 (2019). 10. Wang, X. 等。陶瓷中的辐照诱导偏析。自然材料 **19**, 992–998 (2020).

11. Sun, T. 等 双束辐照 FeCrAl合金中晶界对氦气泡形成影响的原位研究。材料学报 **245**, 118613 (2023)。

12. Leide, A. J., Todd, R. I. & Armstrong, D. E. J. 离子注入碳化硅中肿胀诱导残余应力的测量及其对微力学性能的影响。材料学报 **196**, 78–87 (2020)。

13. Sorieul, S., Costantini, J.-M., Gosmain, L., Thomé, L. & Grob, J.-J. 重离子辐照α-碳化硅的拉曼光谱研究。凝聚态物理杂志 **18**, 5235 (2006)。14. Lin, Y.-R. 等 辐照诱导的3C-SiC微观结构演化与肿胀。核材料杂志 **459**, 276–283 (2015)。

15. Gozzelino, L. 等 氦辐照对用于碳化硅基材料连接的微晶玻璃的影响。核材料杂志 **472**，28–34（2016）。

16. Yang, C., Li, X., Wei, Y., Gao, Y. & Liu, M. 650 °C下氦离子辐照对无压固相烧结碳化硅的微观结构演化、化学键变化及硬化的影响。国际陶瓷 **51**，21726–21734（2025）。

17. Sprouster, D. J. 等 中子辐照3C-SiC的微观结构演化。《材料科学》 **137**，132–136（2017年）。

18. Daghbouj, N., Cherkashin, N. & Claverie, A. 一种测定鼓泡中储存气体压力和密度的方法：应用于硅中的氢和氦顺序离子注入。微电子工程 **190**，54–56（2018年）。

19. Wang, Z. 等 结合实验与模拟技术，研究800°C下氦辐照单晶和纳米晶3C-SiC中的缺陷行为。材料学报 **279**, 120281 (2024).

20. Liu, C. 等 外加拉伸/压缩应力对氦辐照碳化硅的影响：通过实验研究和密度泛函理论模拟考察缺陷演化。国际陶瓷 **50**, 47902– 47909 (2024).

21. Clay, B. T., Donnelly, S. E. & Greaves, G. 氦离子辐照3C碳化硅过程中氦片状结构的观察。核材料杂志 **559**, 153426 (2022).

22. Liu, M. 等 氦离子辐照诱导的CVD-碳化硅微观结构演化、肿胀和硬化，辐照温度为650 °C。国际陶瓷 **49**, 1880–1887 (2023).

23. Daghbouj, N., Li, B. S., Karlik, M. & Declemy, A. 6H-SiC 中起泡效率与氢注入注量的关系。应用表面科学 **466**, 141–150 (2019).

24. Taylor, C. A. 等 纳米层状金属/氢化物复合材料中的氦气泡与起泡。材料 **14**, 5393 (2021).

25. Agarwal, S., Bhattacharya, A., Trocellier, P. & Zinkle, S. J. 氦诱导的 ZrC 微观结构损伤、纳米尺度晶粒形成及氦滞留行为。材料学报 **163**, 14–27 (2019).

26. Allen, F. I., Hosemann, P. & Balooch, M. 氦离子辐照钨的肿胀与起泡的关键机理特征。《材料科学》 **178**, 256–260 (2020). 27. Daghbouj, N. 等 轻离子注入 6H-SiC 单晶的结构演化：比较氦与氢的影响。材料学报 **188**, 609–622 (2020).

28. Linsmeier, Ch. 等 开发先进的高热流和等离子体面对材料。《核聚变》 **57**, 092007（2017年）。

29. Beyerlein, I. J. 等 耐辐照损伤纳米材料。《今日材料》 **16**, 443–449（2013年） .

30. Li, J. 等 氦的影响：揭示极端条件下Fe2AlB2中的气泡形成 o f

温度和注量。核材料杂志 **598**，155187（2024）。

31. Jamison, L. 等 电子辐照下纳米晶碳化硅抗非晶化能力增强的实验与第一性原理研究。核材料杂志 **445**，181–189（2014）。

32. Zhang, L. 等 高温下金离子辐照对纳米晶3C-SiC晶粒生长的影响。*J. Phys. Appl. Phys.* **49**，035304（2015）。

33. Zhang, H. 等 通过多层结构工程增强陶瓷在辐照下的相稳定性。《科学进展》 **7**，eabg7678（2021）。

34. Yu, K. Y. 等 不互溶Ag/Ni纳米层中氦离子与质子辐照引起的辐照损伤比较。核材料杂志 **440**，310–318（2013）。

35. Zhang, X. 等 纳米结构材料中的辐照损伤。《材料科学进展》 **96**, 217–321 (2018)。

36. Sen, H. S. 等 重离子辐照Zr/Nb纳米级金属多层膜中的界面驱动应变：通过局部应变映射验证畸变建模。《ACS应用材料与界面》 **14**, 12777–12796 (2022)。

37. Che, S. 等 硬化非晶SiC在高温氢离子注入下表现出优异的抗辐照性。《欧洲陶瓷学会志》 **45**, 117459 (2025)。

38. Sun, W. J. 等 热退火影响非晶TaTiZr中熵合金的微观结构演化和蠕变行为。《材料科学与技术》 **225**, 174–187 (2025)。

39. Brechtl, J. 等 离子辐照过程中铜基块体金属玻璃的力学性能与微观结构演化研究。《金属间化合物》**116**，106655（2020）。

40. Wang, R. 等 通过结构调控和成分优化提升铬基涂层的抗辐照与抗氧化性能。《材料科学与技术》**218**，153–169（2025）。

41. Qin, W. 等 W 中的纳米通道结构可提高耐辐照性。材料学报 **153**, 147– 155 (2018).

42. Zhang, Y. 等 耐辐照碳化硅的纳米尺度工程。*Phys. Chem. Chem.Phys.* **14**, 13429–13436 (2012).

43. Chen, C.-H. 等 纳米工程化碳化硅中氦气泡形成的剂量依赖性（700 °C）。核材料杂志 **472**, 153–160 (2016)。

44. El-Atwani, O. 等 钨基高熵合金具有卓越的抗辐照性。《科学进展》 https://doi.org/10.1126/sciadv.aav2002 (2019) doi:10.1126/sciadv.aav2002。

45. Zhang, G. 等 探究（Hf0.2Zr0.2Ta0.2Ti0.2Nb0.2）C高熵碳化物陶瓷中的辐照损伤：结合实验与原子尺度研究。*Int. J. Refract. Met. HardMater.* **123**, 106755 (2024)。

46. Zhang, R. 等 CrCoNi中熵合金中的短程有序及其影响。*Nature***581**, 283–287 (2020)。

47. Daghbouj, N. 等 不同辐照条件和退火温度下氦辐照6H–SiC的微观结构演化：一项多重表征研究。材料学报 **181**, 160–172 (2019).

48. Agarwal, S. 等 基于对铁中离子辐照诱导缺陷进行无损深度分辨原子尺度测量，揭示空洞-级联相互作用的新机制。《科学进展》 **6**, eaba8437 (2020).

49. Han, W. Z., Demkowicz, M. J., Fu, E. G., Wang, Y. Q. & Misra, A. 晶界特征对汇效率的影响。材料学报 **60**, 6341–6351 (2012).

50. Daghbouj, N. 等 HCP/BCC Zr/Nb多层界面的非对称缺陷汇行为：Nb层中的无气泡区。材料学报 **301**, 121579 (2025).

51. Daghbouj, N. 等 辐照碳化硅中的纳米尺度应变演化与晶界介导的缺陷汇行为：来自 N-PED 和密度泛函理论的见解。材料学报 **303**, 121739 (2026)。

52. Leclerc, S., Beaufort, M. F., Declémy, A. & Barbot, J. F. 高温下氦离子注入碳化硅中间隙原子的应变诱导漂移。核材料杂志 **397**, 132–134 (2010).

53. Dryzek, J. & Horodek, P. 慢正电子束注入剖面的 GEANT4 模拟。*Nucl.Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **266**, 4000–4009 (2008). 54. Čížek, J. 通过正电子湮没谱学表征金属材料中的晶格缺陷：综述。《材料科学与技术》 **34**, 577–598 (2018).

55. Veen, A. van, Schut, H., Vries, J. de, Hakvoort, R. A. & Ijpma, M. R. 利用"VEPFIT"分析正电子剖面数据。*AIP Conf. Proc.* **218**, 171–198 (1991).

56. Chen, Y., Liu, H., Gao, T. & Wei, H. 基于分子动力学原理模拟 6H-SiC 的辐照级联效应。*Micromachines* **14**, 455 (2023).

57. Obaidullah, O. 等 通过密度泛函理论计算研究 6H-SiC 中氦杂质的稳定化与扩散行为。*Nucl. Eng. Technol.* **55**, 2879–2888 (2023).

58. Granberg, F., Byggmästar, J. & Nordlund, K. 铁中级联与空位型缺陷的重叠。*Eur.Phys. J. B* **92**, 146 (2019).

59. Fellman, A., Sand, A. E., Byggmästar, J. & Nordlund, K. 钨中空洞与空位团簇级联重叠引起的辐照损伤。凝聚态物理杂志 **31**, 405402 (2019)。

60. Ayanoglu, M., Ulmer, C. J. & Motta, A. T. 对低剂量下原位离子辐照的Fe-21Cr-32Ni奥氏体模型合金和800H合金进行表征。核材料杂志 **555**, 153149 (2021)。

61. Sen, H. S. 等 层错与Fe-He辐照的6H-碳化硅中的点缺陷/扩展缺陷的相互作用。材料学报 **256**, 119129 (2023)。

62. Weber, W. J. & Zhang, Y. 使用离子在物质中的阻止与射程代码预测单原子和多元素靶材中的损伤产生：挑战与建议。固态材料科学现状 **23**, 100757 (2019)。

63. Devanathan, R., Weber, W. J. & Gao, F. 辐照 3C-SiC 中缺陷产生的原子尺度模拟。应用物理学杂志 **90**, 2303–2309 (2001). 64. Barradas, N. P., Jeynes, C. & Webb, R. P. 卢瑟福背散射数据的模拟退火分析。应用物理快报 **71**, 291–293 (1997). 65. » 应变映射。https://nanomegasusa.com/strain-mapping/.

66. Daghbouj, N. 等 揭示离子辐照多层膜中的纳米尺度应变机制。材料学报 **229**, 117807 (2022).

67. Gammer, C., Issa, I., Minor, A. M., Ritchie, R. O. & Kiener, D. 单个位错周围的应变场控制失效。*Small Methods* **8**, 2400654 (2024)。

68. Leu, B., Kumar, M. A., Rottmann, P. F., Hemker, K. J. & Beyerlein, I. J. 镁中不规则变形孪晶相关的微观力学场。材料工程与性能杂志 **32**, 2688– 2699 (2023)。

69. Rottmann, P. F. & Hemker, K. J. 多晶材料的纳米尺度弹性应变映射。材料研究快报 **6**, 249–254 (2018)。

70. Ma, L., Rottmann, P. F., Xie, K. & Hemker, K. J. 镁合金中孪晶的纳米尺度弹性应变图。显微学与微量分析 **24**, 970–971 (2018)。

71. Selim, F. A. 核能与辐照材料中缺陷的正电子湮没谱学：综述。材料表征 **174**, 110952 (2021).

72. Anwand, W., Brauer, G., Butterling, M., Kissener, H. R. & Wagner, A. 用于固体与表面研究的慢正电子束的设计与建造。缺陷与扩散论坛 **331**, 25–40 (2012).

73. Farrell, D. E., Bernstein, N. & Liu, W. K. 3C–SiC中10keV硅初级反冲原子级联的热效应。核材料杂志 **385**, 572–581 (2009).

74. Plimpton, S. 短程分子动力学的快速并行算法。计算物理学杂志 **117**, 1–19 (1995).

75. Devanathan, R., Diaz de la Rubia, T. & Weber, W. J. β-SiC中的位移阈能。核材料杂志 **253**, 47–52 (1998).

76. Ziegler, J. F. & Biersack, J. P.《离子在物质中的阻止与射程》。载于《重离子科学论丛》第*6*卷：天体物理学、化学与凝聚态物质（编者：Bromley, D. A.），93–129页（施普林格美国公司，波士顿，马萨诸塞州，1985年）。doi:10.1007/978-1-4615-8103-1_3。

77. Stukowski, A. 使用 OVITO——开放可视化工具，对原子模拟数据进行可视化与分析。《模型模拟与材料科学工程》《模型模拟与材料科学工程》 **18**, 015012 (2009)。

78. Kresse, G. & Furthmüller, J. 使用平面波基组进行从头算总能量计算的高效迭代方案。物理评论*B*辑 **54**, 11169–11186 (1996)。

79. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. 广义梯度近似简明介绍。物理评论快报 **77**, 3865–3868 (1996)。

80. Sheppard, D., Terrell, R. & Henkelman, G. 寻找最小能量路径的优化方法。化学物理杂志 **128**, 134106 (2008)。

81. Sheppard, D., Xiao, P., Chemelewski, W., Johnson, D. D. & Henkelman, G. 广义固态弹性带推力法。化学物理杂志 **136**, 074103 (2012)。

致谢

本研究获得欧盟通过机器人与先进工业生产项目（注册号：CZ.02.01.01/00/22_008/0004590）提供的经费支持。作者还谨此说明，本研究获得斯洛伐克共和国教育、科学、研究与体育部及斯洛伐克科学院科学资助局的支持（VEGA资助编号：1/0511/25）。A. M 感谢关键使能技术先进多尺度材料项目提供的帮助，该项目由捷克共和国教育、青年与体育部资助。项目编号：CZ.02.01.01/00/22_008/0004558，由欧盟共同资助。”——AMULET项目。本研究部分工作在德累斯顿-罗森多夫亥姆霍兹中心（亥姆霍兹联合会成员单位）的 IBC 开展。四川省科技计划（资助编号：2025NSFJQ0044）。国家自然科学基金委员会（编号：12575304）。本研究部分工作在德累斯顿-罗森多夫亥姆霍兹中心（亥姆霍兹联合会成员单位）的 ELBE 开展。我们感谢设施工作人员提供的帮助。本研究通过捷克共和国教育、青年与体育部的 e-INFRA CZ （编号：90254 ）获得支持。

作者贡献

Nabil Daghbouj 负责透射电子显微镜薄片制备、透射电子显微镜成像、应变映射、数据整理、形式分析和可视化，并参与了概念构思、方法学、项目管理以及初稿和修订稿的撰写。Ahmed T. AlMotasem 完成了密度泛函理论模拟、数据整理、形式分析和可视化，并参与了方法学和论文撰写。Bingsheng Li

完成了离子辐照实验，并参与了论文修订。Vladimir Krsjak 参与了可视化、验证和论文修订。Jan Duchon 开展了 STEM–EELS测量。Fang Ge 参与了论文审阅和编辑。Maciej Oskar Liedke 和 Andreas Wagner 完成了多普勒展宽能谱测量，并参与了论文修订。M. Bensalem 参与了论文审阅和形式分析。Fateh Bahadur 制备了TEM薄片。Frans Munnik 完成了ERDA测量，并参与了论文修订。Miroslav Karlik 和 Anna Mackova 参与了可视化、验证和论文修订。Tomas Polcar 提供了监督、项目管理和经费获取，并参与了可视化、验证和论文修订。William J. Weber 参与了可视化、验证、形式分析和论文修订。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

图注列表

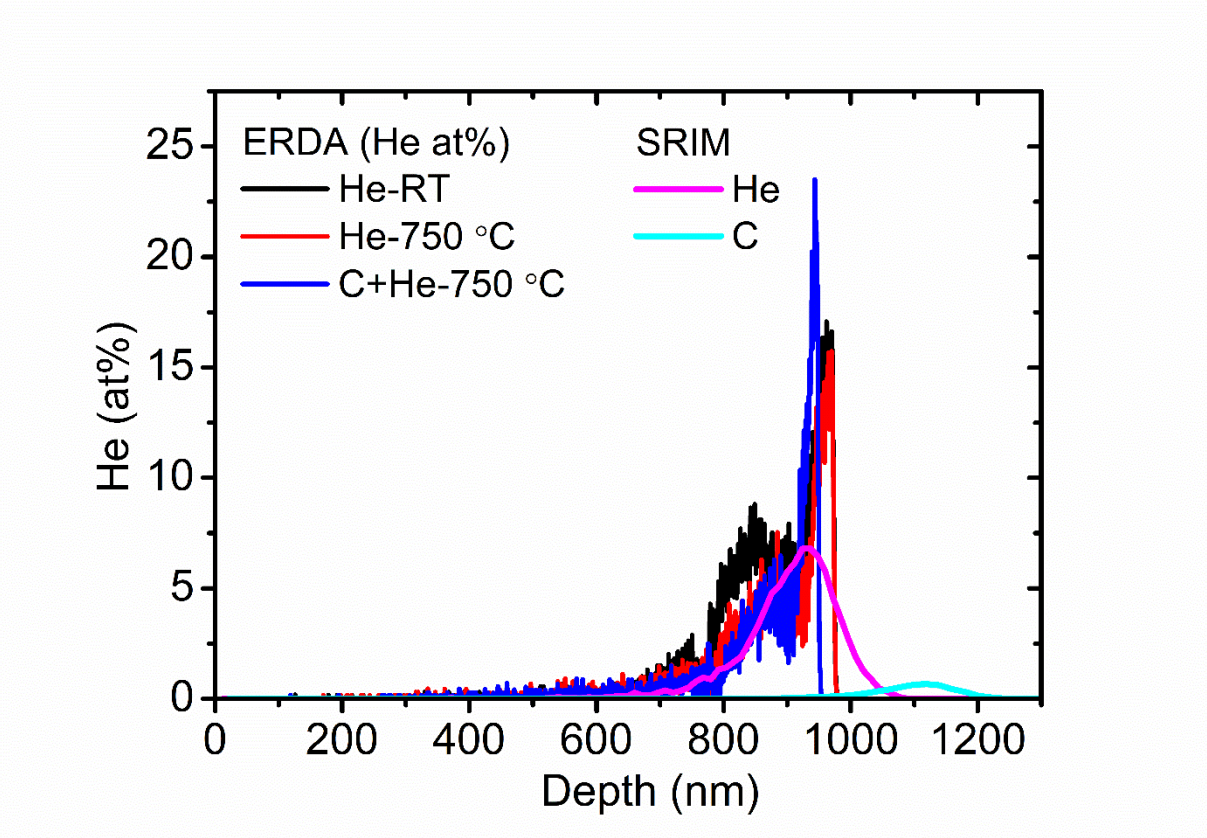

图1。 定制的预损伤会改变 α-碳化硅中的氦深度分布。通过 ERDA 测得的样品氦深度剖面：样品分别在室温、750 °C 下进行注入，以及在 750 °C 下对预损伤碳化硅（0.36 位移/原子）进行共注入。ERDA 得到的两个高斯峰表明发生了氦再分布。

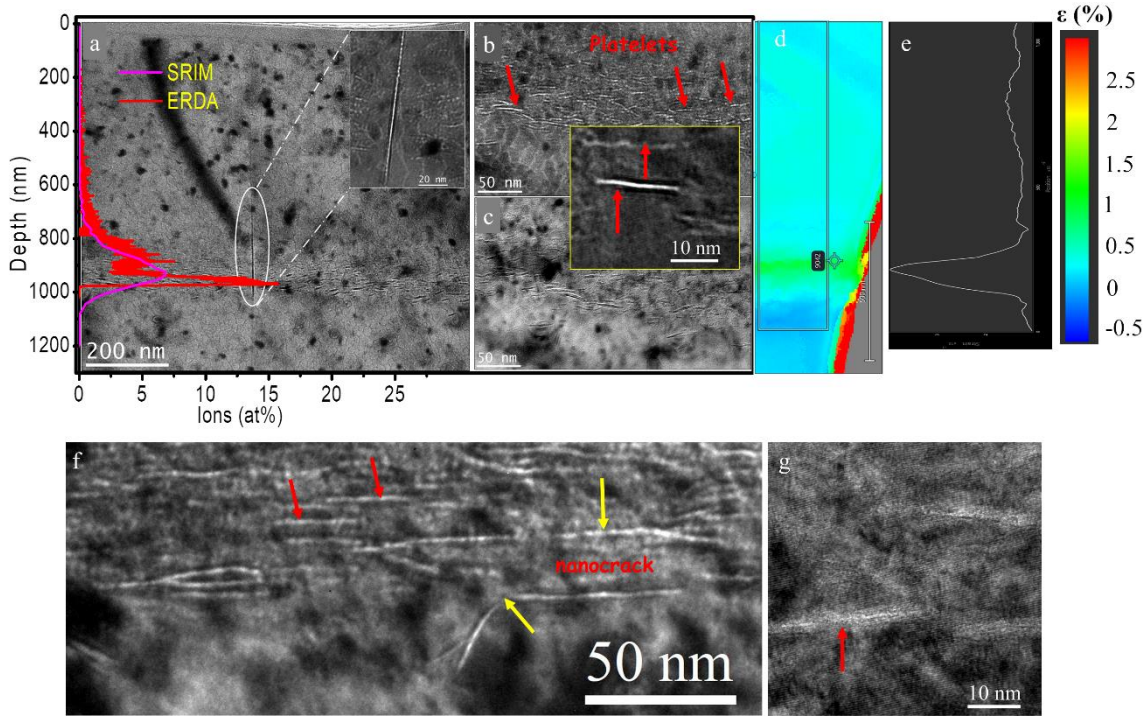

图2。 高温氦注入会在未受损的α-碳化硅中产生扩展缺陷。对烧结α-碳化硅进行透射电子显微镜表征，该材料经1 × 1017 He/cm2注入，温度为750 °C：(a) 总览图显示氦片层形成，并叠加了ERDA和SRIM氦深度分布。插图突出显示了晶界附近一个气泡/片层贫化区；(b、c) 在欠焦(b)和过焦(c)条件下采集的明场透射电子显微镜图像，以红色箭头标出高倍下的氦片层。插图详细展示了两个氦片层；(d) 沿[01-1-4] 带轴通过N-PED获得的应变图，显示晶粒内部存在~1%拉伸应变，晶界附近及沿晶界处存在~2.5%应变；(E) 从(d)中的矩形区域提取的对应应变分布曲线；(f、g) 高倍透射电子显微镜图像显示了纳米裂纹（黄色箭头）和沿氦浓度峰值排列的细长氦片层（红色箭头标出）；(g) 晶格分辨率显微图显示，氦气被困在畸变原子平面之间的片状结构中。

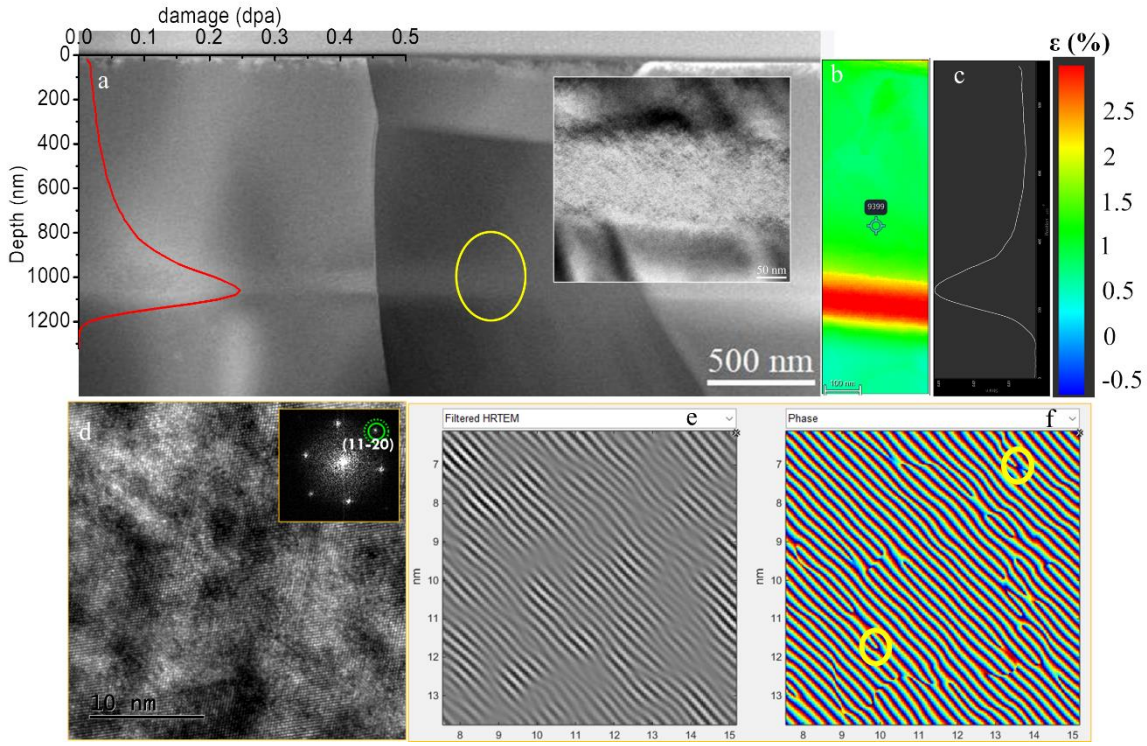

图 3. α-SiC 中 0.25 dpa 碳辐照的微观结构和应变效应。

烧结 α-SiC 经碳离子预辐照至 0.25 dpa后的微观结构和应变分析：(a) BF-STEM 图像显示碳损伤分布，其峰值位于 ~1060 nm；插图突出显示富缺陷区域；(b) 通过 N-PED 沿 [01-1-4] 带轴获取的应变图，显示峰值损伤深度处的最大拉伸应变为 ~3%；(c) 对应于 (b) 中所示区域的应变分布曲线；**(d)** 沿 [2¯203]带轴观察的高分辨透射电子显微镜图像。插图显示对应的快速傅里叶变换 (FFT)；用于几何相位分析的 (112¯0)反射以绿色圆圈标出。**(e)** 通过选取 (112¯0)反射获得的逆快速傅里叶变换滤波高分辨透射电子显微镜图像。图像显示出清晰分辨的 (112¯0)晶格条纹及其局部畸变。**(f)** 对应 (112¯0)g矢量的相位图。在未畸变区域内，相位近似呈线性，但在局部出现明显扰动和由黄色圆圈标出的“项链状”特征，表明存在晶格位移梯度。

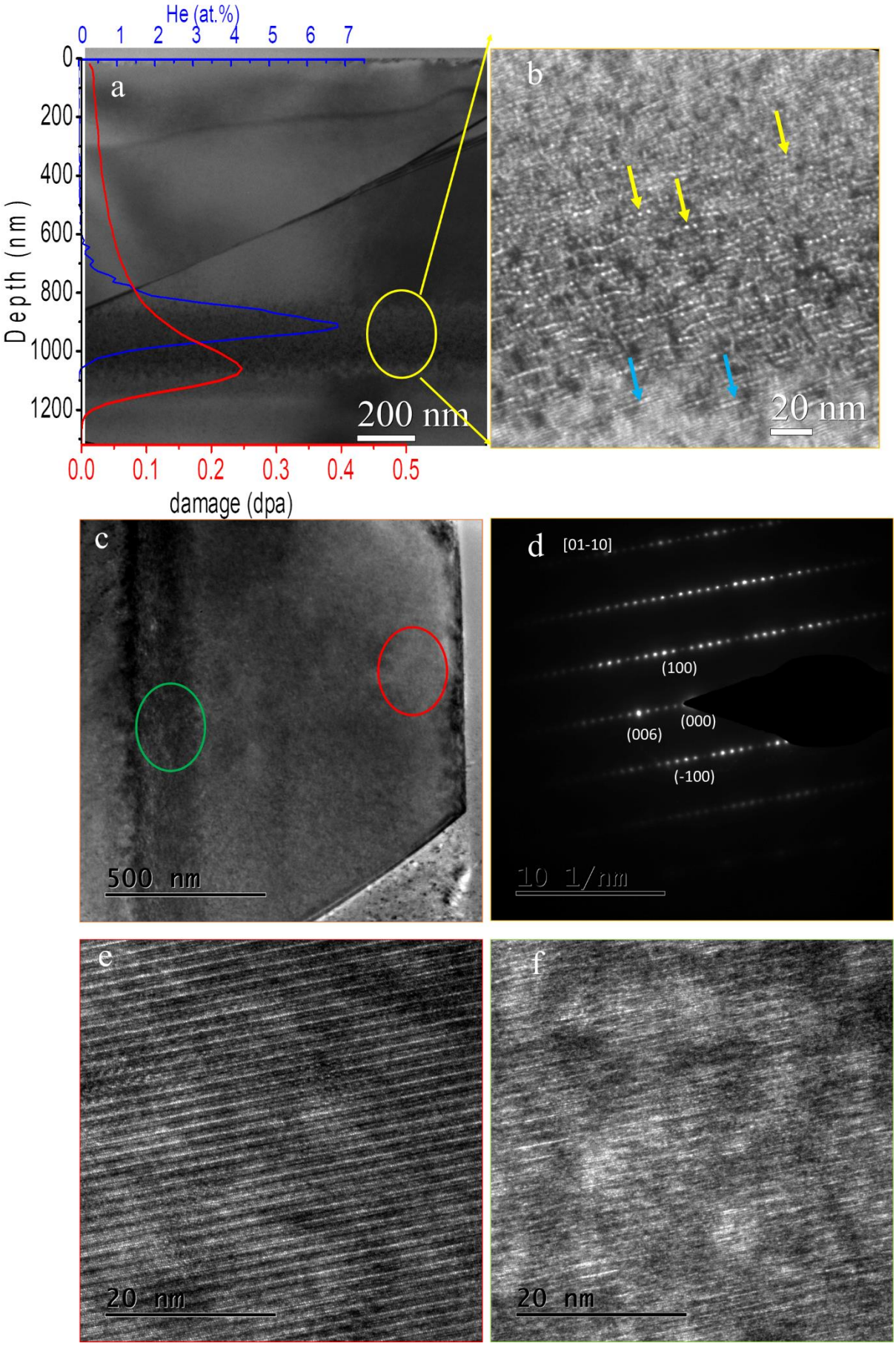
He (at.%)
0 1 2 3 4 5 6 7
Depth (nm)
0
200
400
600
800
1000
1200
a
200 nm
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
damage (dpa)
b
20 nm
c
500 nm
d
[01-10]
(100)
(000)
(006)
(-100)
10 1/nm
e
20 nm
f
20 nm

图4。**低 低剂量预损伤抑制片层形成并促进气泡阵列形成** **s.**

(a) 经过碳离子预损伤至 0.25 dpa 的烧结 α-碳化硅的明场透射电子显微镜图像，随后在 750 °C 下进行氦离子注入（1×10^{17} He/cm^2），显示氦和碳损伤分布。(b) (a) 中黄色椭圆标记区域的高倍图像，显示离散的氦气泡（黄色箭头）和气泡阵列（蓝色箭头），片层形成被完全抑制。(c) 沿带轴 [0110 ¯] 取向的晶粒低倍明场透射电子显微镜图像。(d) 标定为 [01 –10] 带轴的选区电子衍射图，证实所分析区域具有单晶特性及其取向。(e) 红圈标记的近表面区域的高分辨透射电子显微镜图像。(f) 绿圈标记的损伤峰值区域的高分辨透射电子显微镜图像。

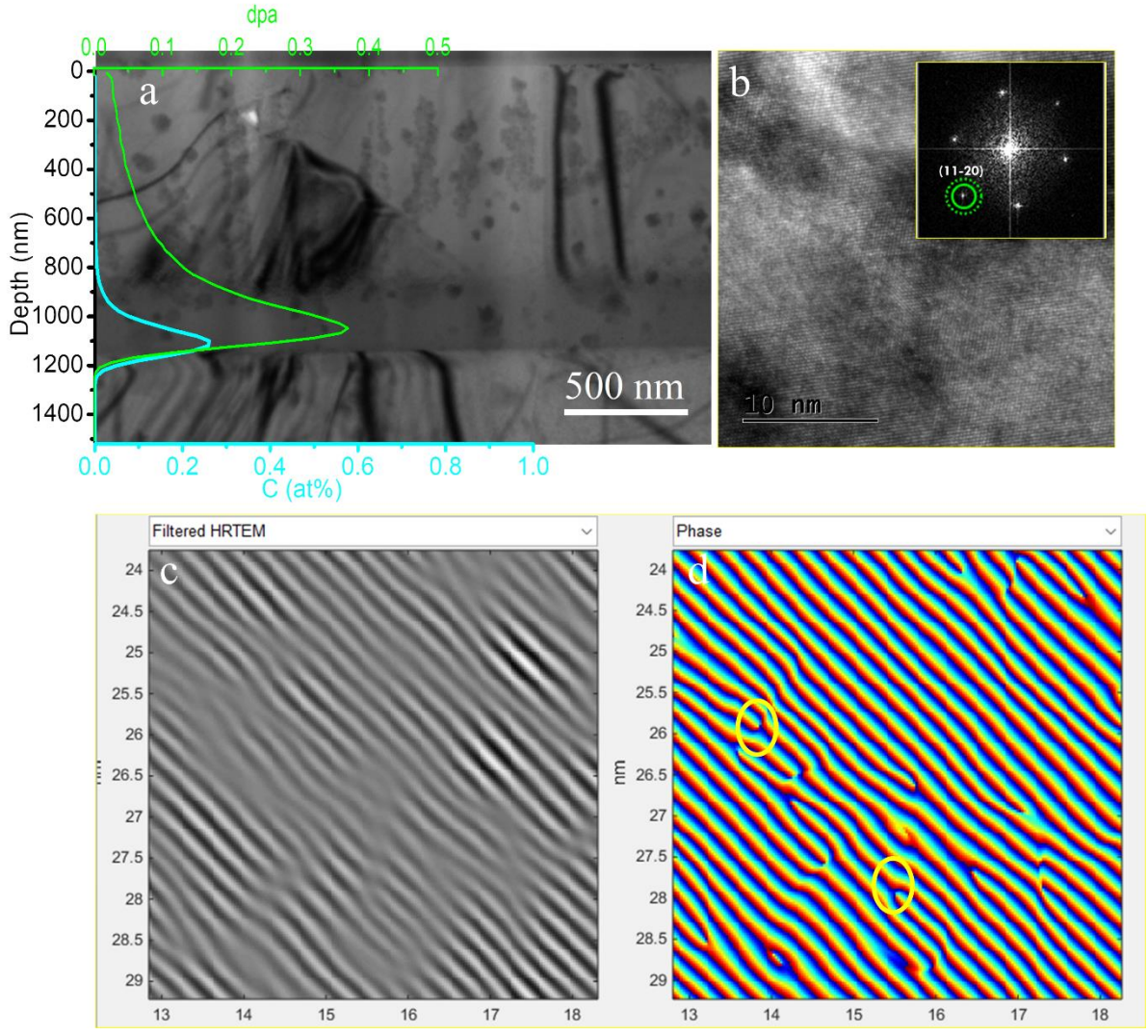

图5。 微 在 α-碳化硅中，0.36 位移/原子碳辐照的微观结构和应变效应

C.经碳离子预损伤至 0.36 位移/原子的烧结 α-碳化硅，随后在 750 °C 下进行氦注入的微观结构与应变分析：(a) 显示碳的明场扫描透射电子显微镜图像

损伤分布峰值位于约 1060 nm 处；**(b)** 沿 [2¯ 203] 带轴观察的高分辨透射电子显微镜图像。插图显示对应的快速傅里叶变换（FFT）；用于几何相位分析的 (112¯ 0)反射以绿色圆圈标出。**(c)** 选取 (112¯ 0)反射获得的逆快速傅里叶变换滤波高分辨透射电子显微镜图像。图像显示清晰分辨的 (112¯ 0)晶格条纹及其局部畸变。**(d)**对应的 (112¯ 0)g矢量相位图。在未畸变区域内，相位近似呈线性，但在黄色圆圈标出的区域出现明显的局部扰动和“项链状”特征，表明存在晶格位移梯度。

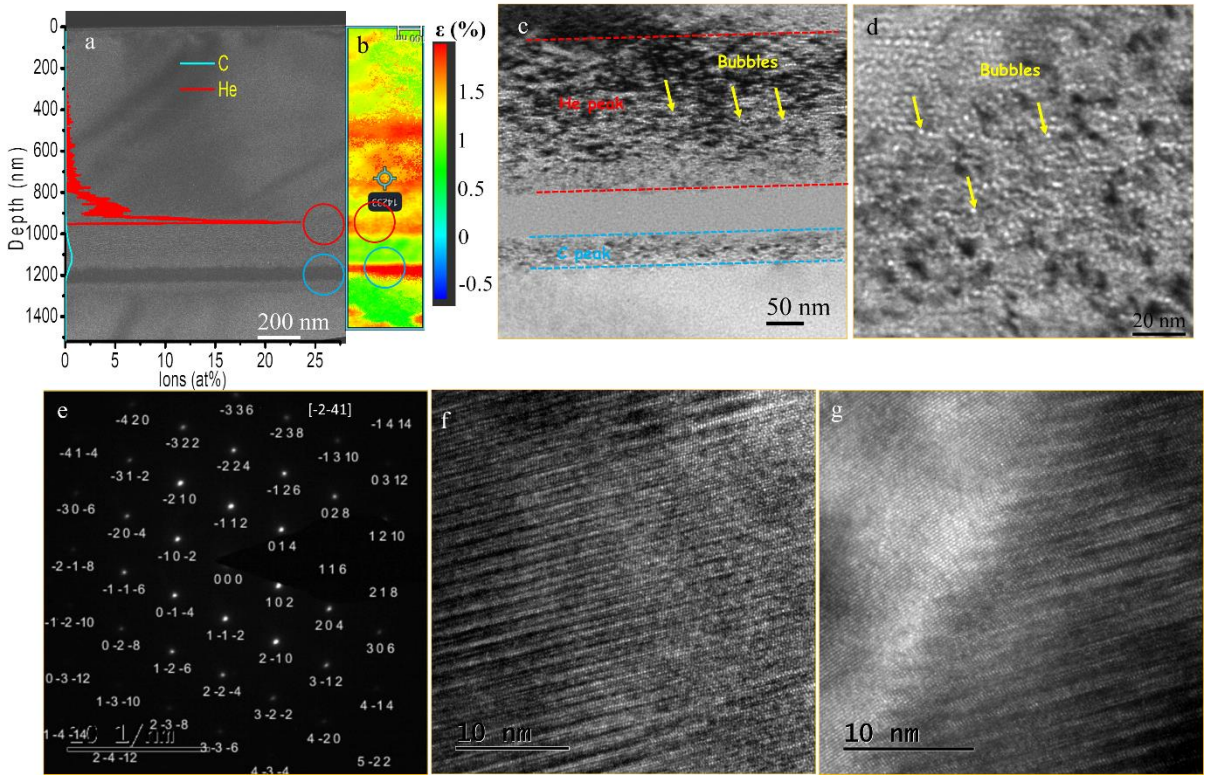

图6. **高剂量预损伤仅产生纳米级氦气泡并降低应变。**

(a) 在 750 °C 下以 1 × 1017 He/cm2 进行共注入后的明场透射电子显微镜图像，叠加显示了氦和碳的分布；(c) 沿 [214] 带轴的 N-PED 应变图，显示峰值损伤深度处的最大拉伸应变为 ~1.5%；(d、e) 对 (b) 中标记区域进行成像所得的高倍透射电子显微镜图像，分别在欠焦 (d) 和过焦 (e) 条件下拍摄，显示出纳米级氦气泡（~1 nm，黄色箭头），但没有片状缺陷或纳米裂纹形成的迹象。(d) 中的插图为放大视图，进一步确认不存在扩展缺陷。(e) 沿 [214] 带轴标定的选区电子衍射图，确认了所分析区域的取向。(f) 在靠近表面处拍摄的高分辨透射电子显微镜图像，以红色圆圈标出。(g) 在峰值损伤区域拍摄的高分辨透射电子显微镜图像，以绿色圆圈标出。

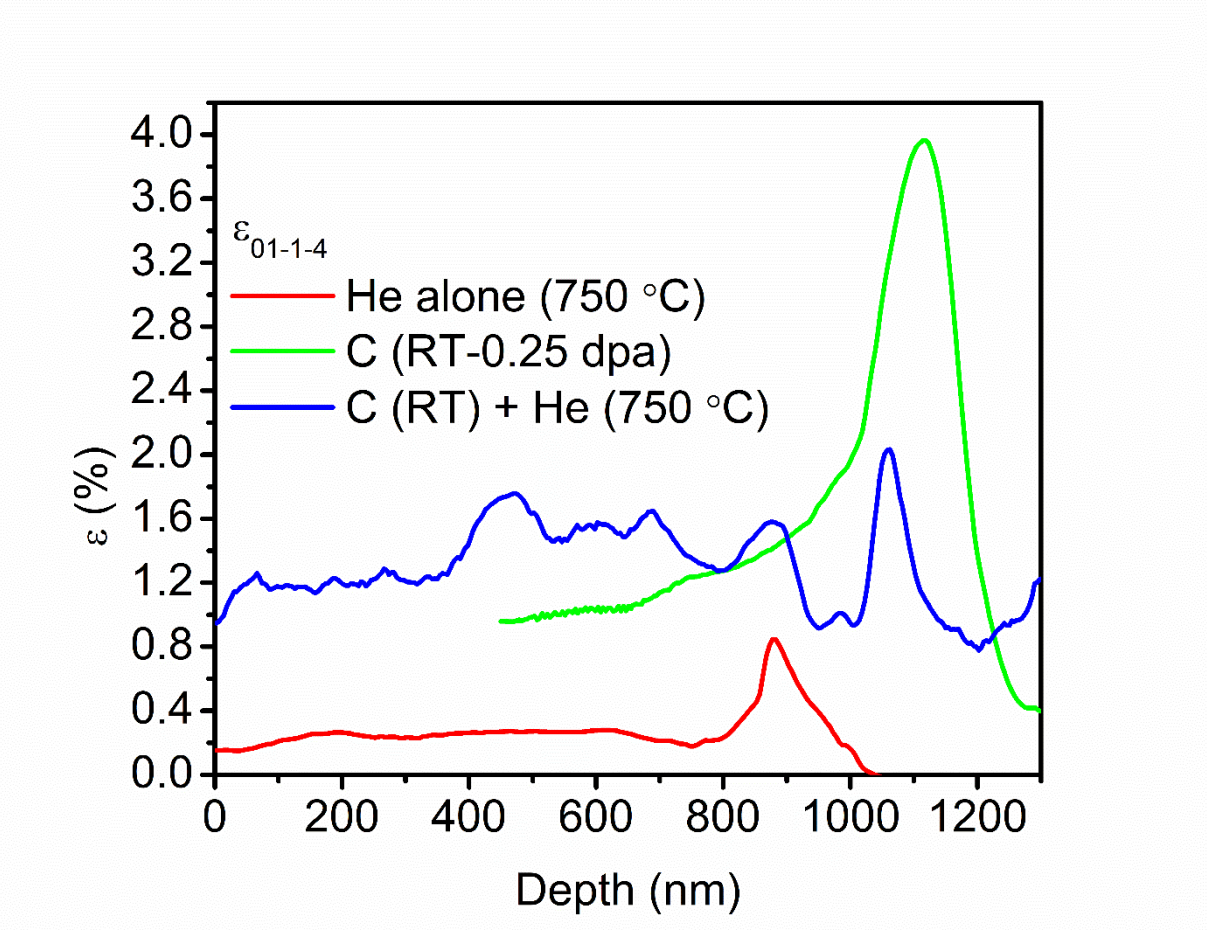

图7。 预损伤程度控制应变幅值和分布。 在三种辐照条件下垂直于晶粒表面测得的应变分布曲线 ε_{01-1-4} 对比：在 750 °C 下进行氦注入，未进行预损伤（红色曲线）；碳预损伤至 0.25 dpa 后，在 750 °C 下进行氦注入（绿色曲线）；碳预损伤至 0.36 dpa 后，在 750 °C 下进行氦注入（蓝色曲线）。

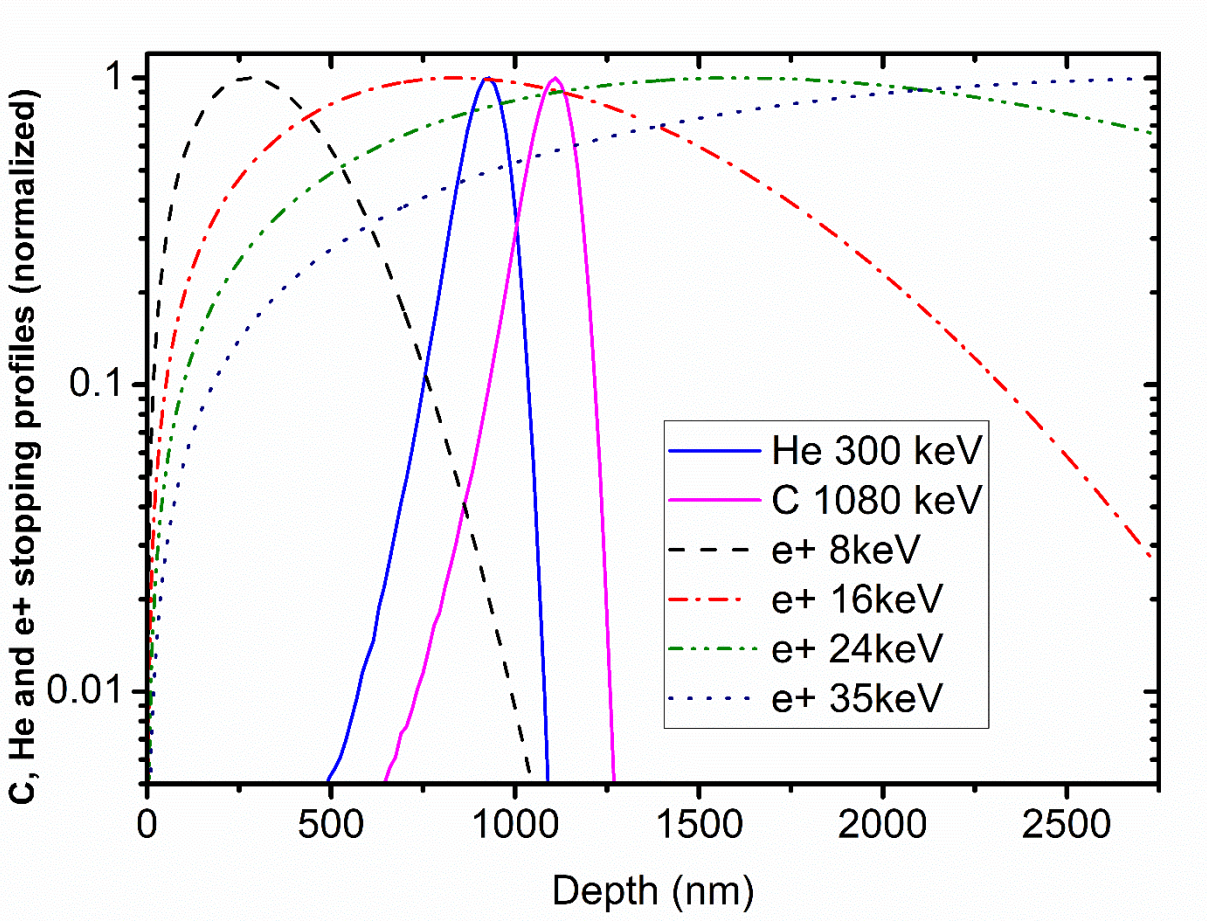

图8。 辐照后α-碳化硅中正电子束分析的深度灵敏度。单能正电子和注入离子在α-碳化硅中的停止分布，展示了慢正电子束分析的深度依赖灵敏度。该图包括300 keV氦离子、1080 keV碳离子以及不同注入能量下正电子的停止分布。

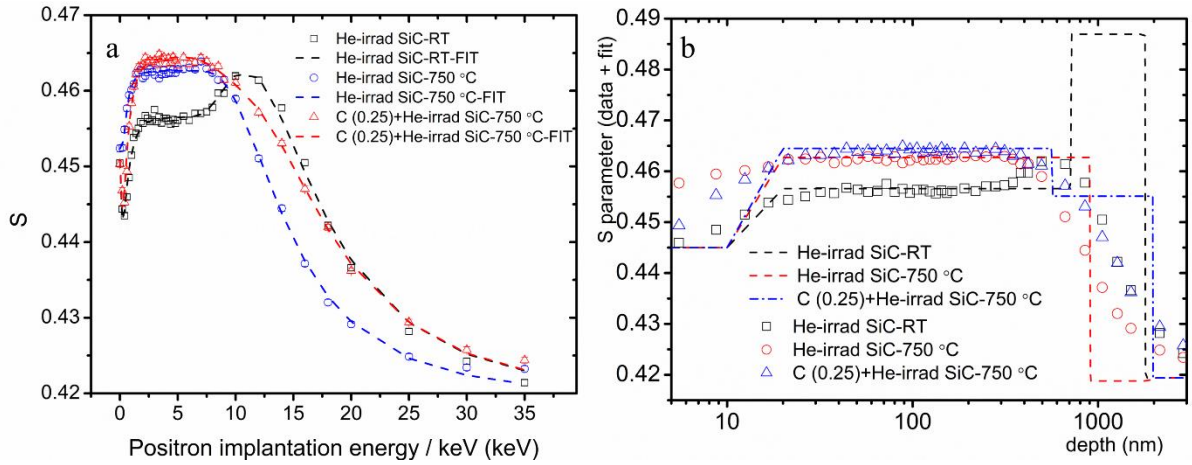

图9。 预损伤改变了通过正电子湮没谱学检测到的空位缺陷群体。多普勒展宽谱（DBS）得到的S参数深度分布及其对应的VEPFIT模型，适用于在室温和750 °C下注入的碳化硅样品。（a）S参数与正电子

能量以及（b）重构的 S 随深度的变化，揭示了 He 和 C+He 共注入形成的不同缺陷分布；双离子情况下的损伤更深且更显著

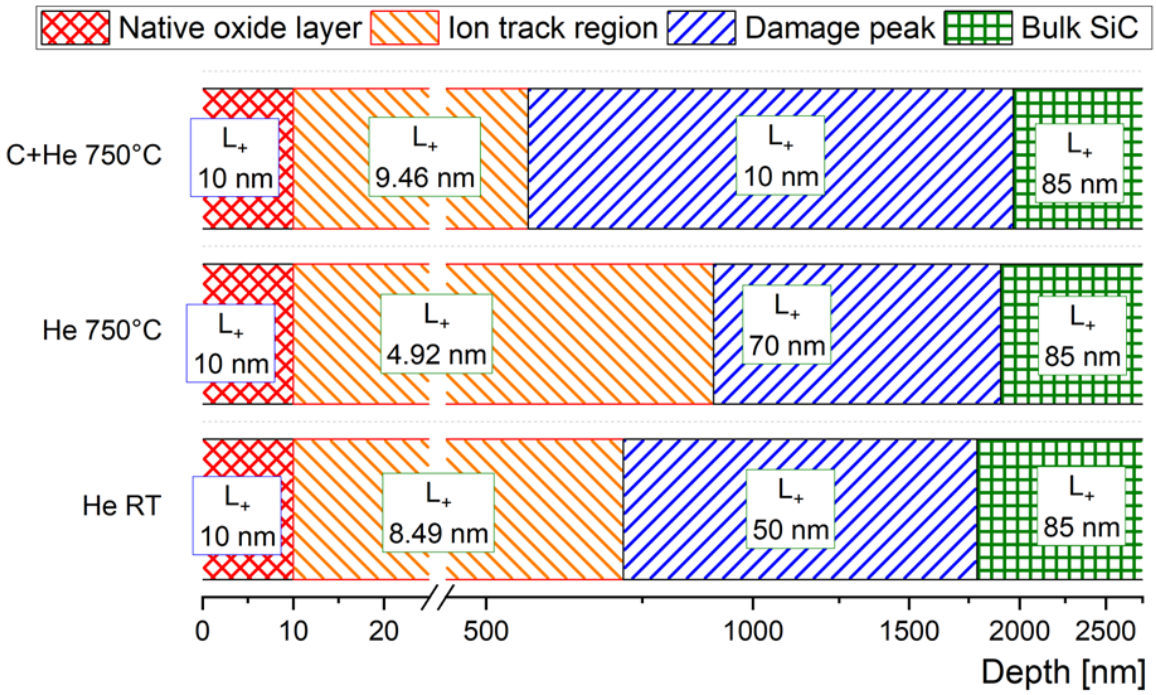

图10。 VEPFIT 分析所得层模型揭示了随深度变化的缺陷结构 **e.** 示意图展示了对 He 注入和 C+He 共注入的 α-碳化硅样品进行慢正电子多普勒展宽测量，并通过 VEPFIT 分析得到的拟合层结构和正电子扩散长度（L^+）

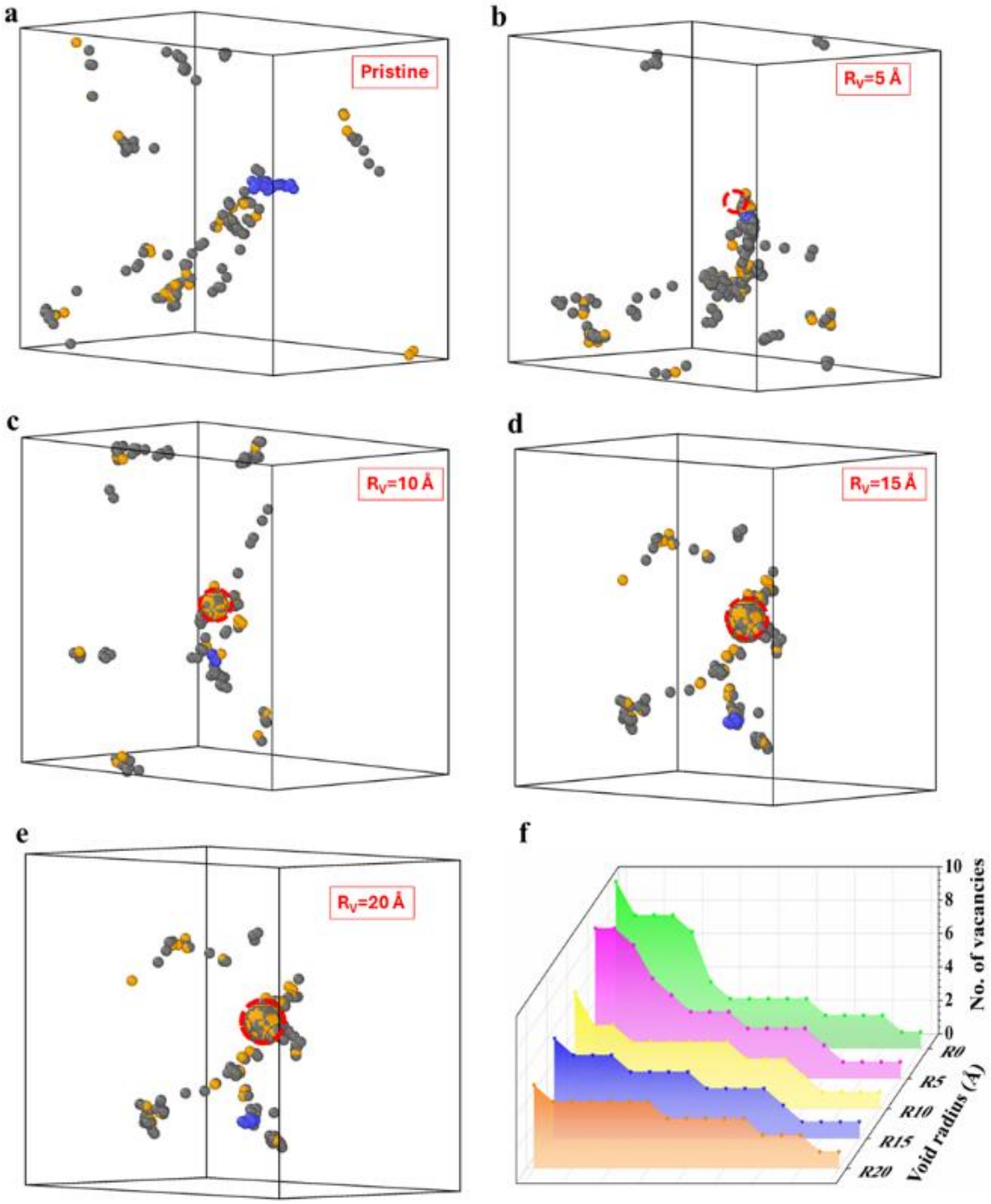

图1。 分子动力学模拟显示，空洞介导了对大空位团簇的抑制。 分子动力学模拟快照：碳化硅中级联与预存空洞的相互作用。大空位团簇受到抑制，转而形成分散的小团簇。橙色和灰色球体分别表示 V_{Si} 和 V_C。红色虚线圆表示预存空洞，蓝色突出显示最大的团簇尺寸。采用维格纳-赛茨分析对级联缺陷进行了定量分析。

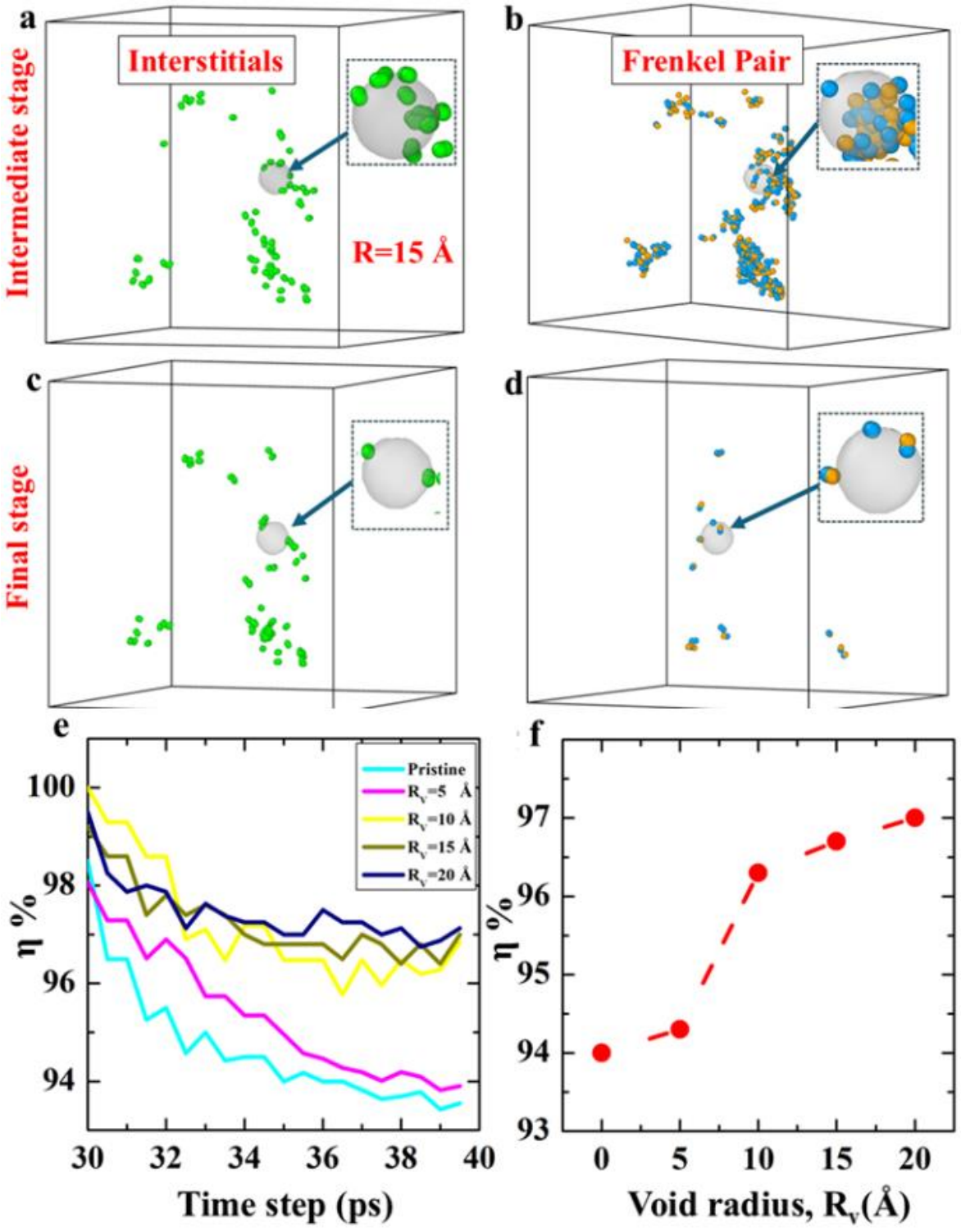

图12。 预存空洞充当级联产生的间隙原子的动态汇。展示中间阶段和最终阶段间隙型缺陷（a、c）及相应弗伦克尔对缺陷（b、d）演化过程的原子级快照，适用于= 15 Å。（e）绘制了级联最终阶段复合效率（公式（1））随时间的变化 R_V

模拟结果。（f）不同空洞半径下复合效率平均值（最后4 ps）的曲线。绿色和橙色（青色）分别表示间隙原子、空位（间隙原子）弗伦克尔对。

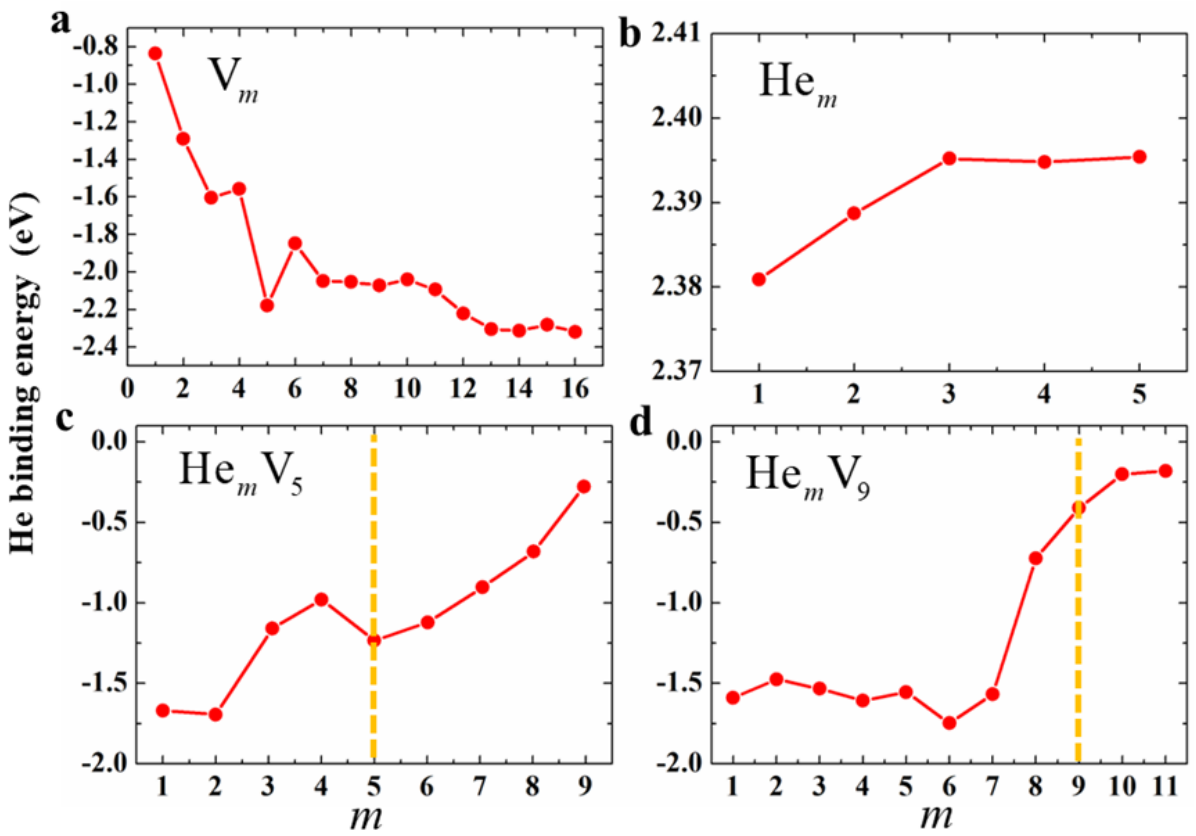

图13。 密度泛函理论结合能计算表明，小型空位团簇具有很强的氦亲和力。根据公式（2）计算得到的氦原子与各种纯 He_mV_n 团簇（a、b）和混合 He_mV_n 团簇（c、d）的结合能密度泛函理论结果。黄色虚线表示 He/V=1。小型空位团簇更强的结合能力支持了实验观察到的片层抑制现象。

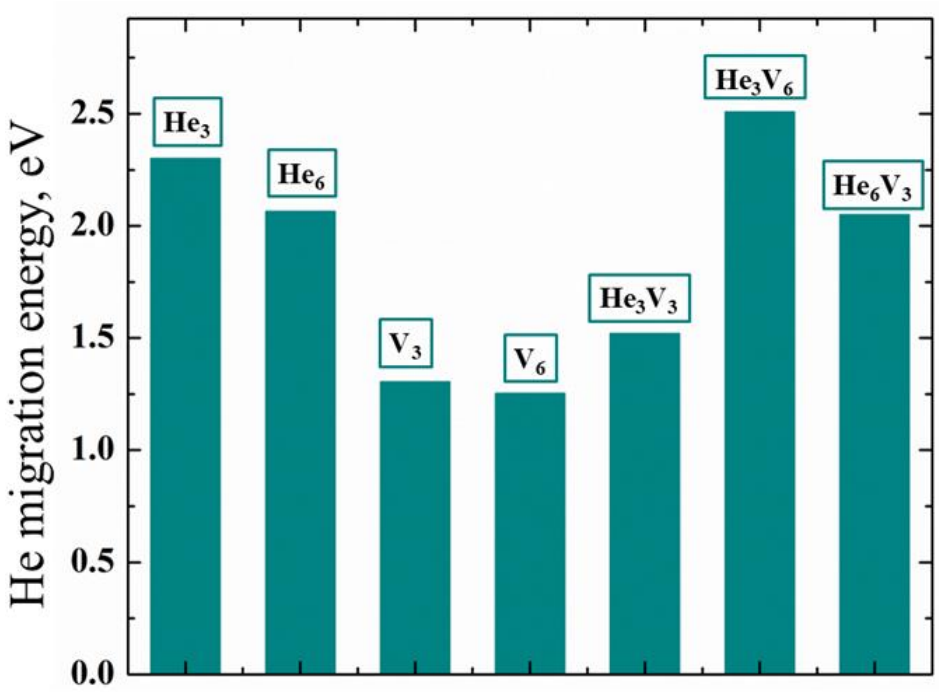

图14。 氦迁移能垒证实，与片层生长相比，空位俘获更受青睐。 氦原子迁移至不同 He_mV_n 团簇的迁移能垒能量（eV）。迁移能计算表明，与已有氦团簇相比，氦原子更容易迁移至空位。小型 He_mV_n 复合物的迁移能垒较低，表明纳米气泡形成在动力学上更受青睐，而较高的 He/V 比则有利于片层成核。

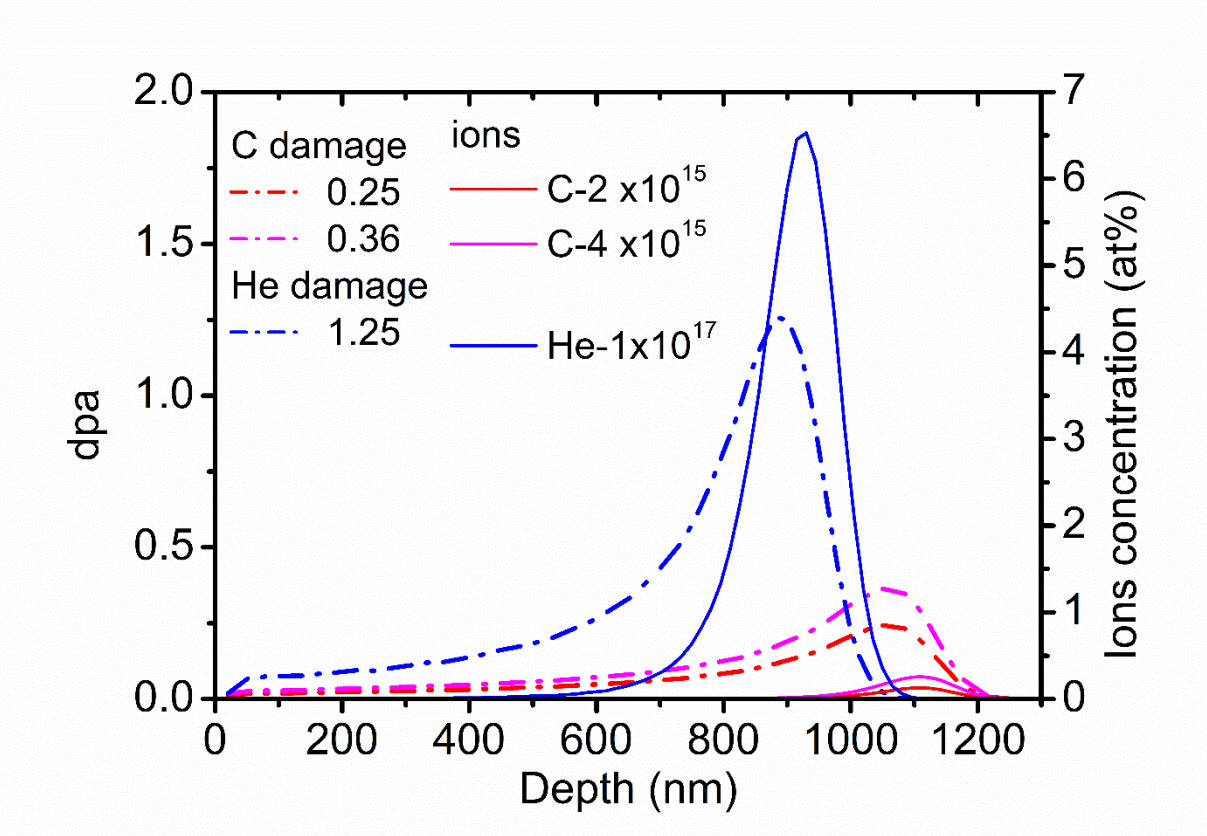

图15。 SRIM计算的注入He和碳离子在α-碳化硅中的分布。碳离子损伤（0.25和0.36位移/原子）的峰值位置被设计在氦注入区域之外，以避免直接重叠，并使He主要与损伤发生相互作用。