

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПОР В КРИСТАЛЛАХ СЛЮДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОТОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ И ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Н.В. Бразовская, В.Е. Бразовский, В.С. Троицкий

Введение

Развитие современных технологий, создает потребность в сверхчистых веществах. Один из основных способов получения таких веществ – диффузия через мелкопористые мембраны.

С этой точки зрения перспективными являются кристаллические мембраны из слюды, изготовленные при помощи протонной бомбардировки и химического травления. Таким образом, вызывает интерес, с одной стороны, расчет процесса диффузии вещества через пористую мембрану, с другой стороны расчет свойств самого пористого вещества. Экспериментальные методы исследования радиационного порообразования чрезвычайно трудоемки и дороги. Формирование поры происходит быстро и трудно поддается экспериментальному наблюдению, поскольку часто используются мембраны с размерами пор порядка 2 нм, что доступно только для электронного микроскопа. Аналитические методы не годятся в связи со сложной структурой материала мембраны. Таким образом, естественный путь изучения структуры пор – использование методов математического моделирования.

Для моделирования и исследования таких дефектов существует множество методов и моделей. Примеры современных моделей: модель теплового электронного пика, модель ионного взрывного клина, модели ударных и акустических волн, которые изучают вероятности перехода из одного состояния в другое под влиянием возмущения, природу и спектр квантовых состояний, индуцируемых заряженной частицей, пространственное распределение актов потерь, процессы релаксации, особенности радиационно-химических реакций и т.д. Но все это – отдельные процессы, протекающие при формировании первичного трека (траектории ионов, распределение энергии), что позволяет только предполагать форму трека, а целью нашего исследования является построение модели пор, т.е. дополнительно к радиационному необходимо учесть результат воздействия химического реагента на латентный трек.

В настоящей работе предлагается модель, описывающая процесс образования

поры в минералах группы слюд под воздействием протонной бомбардировки и химического травления. В качестве модельных кристаллов в вычислительном эксперименте использовалась слюда мусковит и другие минералы, которые могут рассматриваться как дефекты замещения мусковита.

Анализ исходных данных

В экспериментальных исследованиях, описанных в работе [1] использовались мелкопористые мембраны, изготовленные из слюды мусковит. Технология изготовления заключалась в бомбардировке слюды протонами с энергией 10 МэВ при плотности потока 10^{15} см⁻² и последующем ее травлении. Методы электронной микроскопии выявили правильность геометрической формы входов пор и отсутствие аморфизации слюды. Сами поры представляют собой прямые каналы ромбовидного сечения. Поперечный размер пор от 2 до 4 нм. Расстояния между порами сравнимы с их размерами. Так как толщина мембраны порядка 40 мкм, то пора – это тонкий и очень длинный канал, ромбовидное сечение которого объясняется структурой слюды. В плоскости аОб она основывается на гексагональной сетке из кремнекислородных тетраэдров. Схематичное изображение, а также возможный вид поры изображен на рис. 1.

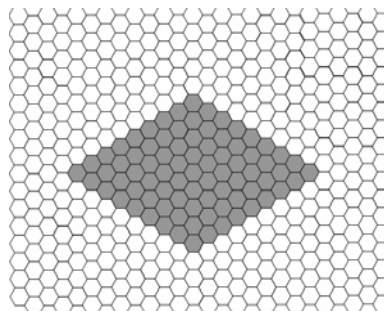


Рис. 1. Гексагональная сетка и возможный вид поры

Как видно из рисунка, возможны три различных ориентировки пор, но, к сожалению, экспериментальные данные о действительной ориентировке пор отсутствуют. Они

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПОР В КРИСТАЛЛАХ СЛЮДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОТОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ И ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

могут иметь как случайное распределение, так и одно фиксированное.

Прямой канал поры нельзя объяснить моноклинной симметрией мусковита. Моноклинный угол слюды равен

$$\cos \beta = -\frac{a|3}{c} = -\frac{1,72}{20,04} = -0,0856,$$

где $\beta = 94^\circ 55'$.

Аналогичный наклон относительно плоскости мембраны должны были бы иметь и каналы пор, если бы они повторяли симметрию кристалла. Такой наклон был бы легко выявлен оптическими методами. Но данных об этом не опубликовано. И вероятнее всего такого наклона в реальном эксперименте не происходит. Причем в идеале каналы пор должны были бы быть не прямыми, а ступенчатыми, повторяя зигзагообразное смещение сеток в соседних слоях, что показано на рис. 2.

Таким образом, симметрией кристаллической структуры слюды объяснить прямолинейность каналов невозможно.

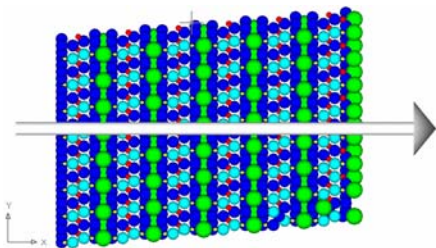


Рис. 2. Симметрия мусковита и ось канала поры

Из работ по скрытым трекам [2, 3] известно, что для быстрых ионов с кинетической энергией более 1 МэВ/а.е.м. интенсивность передачи энергии в электронную подсистему кристалла в 10^3 - 10^4 раза выше, чем в ядерную подсистему (на прямое смещение атомов из узлов кристаллической решетки). Потери энергии ионом на единицу длины в кристалле могут составлять до нескольких десятков кэВ/нм. Выделение высокой энергии в электронную подсистему усиливает роль электронных возбуждений в генерации дефектов структуры и интенсивное неупругое распыление материала и вызывает специфические эффекты, такие, как локальное плавление, аморфизация, образование необычных твердых фаз (фазы высокого давления и фуллерены), генерация ударных волн и разрушение материала. Наиболее важным результатом прохождения в твердом теле высокоэнергетического иона является формирование специфического вытянутого

вдоль траектории иона макродефекта – скрытого трека.

Если толщина подвергаемой воздействию пластинки слюды порядка 40 мкм, энергия налетающего протона порядка 10 МэВ, а потери энергии порядка десятков кэВ/нм, то протяженность макродефекта в виде скрытого трека будет сравнима с толщиной мембраны. Учитывая плотность потока равную 10^{15} см⁻², можно предположить, что в результате воздействия налетающих частиц в мембране образуется ряд макродефектов в виде скрытых треков проходящих сквозь всю мембрану.

Экспериментально установлено, что скорость травления по треку определяется лишь той частью потерь энергии иона, которая локализуется вблизи оси трека в цилиндрическом объеме небольшого радиуса (4-6 нм). Именно в этой области и наблюдаются наиболее существенные нарушения в среде, производимые ионом.

Таким образом, мы будем считать, что для наших условий налетающая частица (протон) сталкивается с мишенью (кристалл слюды мусковит) перпендикулярно плоскости аОб и сохраняет эту траекторию вплоть до выхода из мишени. Двигаясь внутри мишени, протон рассеивает свою энергию в цилиндрическом объеме определенного радиуса, как в электронную подсистему кристалла, так и в ядерную. В результате этого образуется трехмерный макродефект называемый скрытым треком.

Далее полученный образец подвергают кислотному травлению. В результате чего из латентного трека образуется видимый трек – наша пора. Экспериментально установлено, что мусковит весьма устойчив по отношению к химическим реагентам; кислоты действуют на него весьма слабо. Из этого следует, что под воздействием кислоты были удалены “дефектные” атомы, из которых состоит скрытый (латентный) трек. Возможно, кислота воздействует не на все атомы из трека, а только на некоторые, также возможно, что ее воздействию подвержены и близлежащие атомы. Но в любом случае зона воздействия кислоты локализуется вблизи нашего дефекта.

Модель

Ранее нами была разработана модель кристалла слюды мусковит [4]. Рассматривая другие минералы группы слюд как дефекты замещения в слюде мусковит, нами были рассчитаны структуры данных кристаллов. Таким образом, мы имеем все необходимые

для моделирования параметры таких кристаллов как слюды мусковит, парагонит, флогопит, клинтинит и маргарит.

Каждый атом наших моделей имеет пространственные координаты и связан с соседними атомами набором химических связей. Взаимодействие налетающего протона с кристаллом в нашей модели можно описать либо изменением пространственных координат атома кристалла (прямое смещение) либо изменением его связей с соседними атомами (возбуждение электронов). И в первом и во втором случае, происходит нарушение химических связей атома с соседями. Поэтому будем считать, что результатом взаимодействия протона с атомом кристалла будет разрушение всех его связей. Причем, так как химическая связь симметрична, то разрушение всех связей атома приведет и к разрушению отдельных связей соседних атомов. Так как получаемые каналы прямолинейны, то и траекторию протона в кристалле будем считать прямолинейной. В результате чего после воздействия протона в модели кристалла у атомов, находившихся вблизи его траектории (т.е. расстояние от центра атома до траектории меньше или равно заданному параметру), произойдет разрушение химических связей. В кристалле образуется цилиндр, в котором атомы не будут связаны друг с другом и с остальными атомами кристалла. На границе этого цилиндра будут находиться атомы, у которых будет отсутствовать часть химических связей, а далее неповрежденные атомы. Таким образом, после описанных манипуляций мы получим кристалл, содержащий модель скрытого трека. Далее полученную модель кристалла необходимо подвергнуть воздействию кислоты.

“Дефектными атомами” в нашей модели будут атомы с отсутствующей одной или несколькими химическими связями. То есть те атомы в модели кристалла, у которых химические связи повреждены, должны прореагировать с кислотой и быть удалены. Но в нашей модели есть три вида атомов: атомы, у которых отсутствуют все связи (свободные атомы); атомы у которых отсутствует хотя бы одна связь и неповрежденные атомы. Воздействие кислоты будем моделировать по следующему итерационному алгоритму. Вначале из кристалла удаляются все атомы, не имеющие связей вообще (свободные атомы). Затем атомы с максимальным количеством поврежденных связей. Потом мы удаляем из кристалла атомы, у которых повреждена хотя бы одна связь. В результате этого появится

ряд новых атомов с поврежденными связями. Далее описанный процесс будет повторен. Количество итераций при моделировании кислотного травления будет отражать время травления в реальном эксперименте.

Результаты моделирования

Так как в реальном эксперименте использовалась слюда мусковит [1] и для нее известны характеристики пор, то в первую очередь нами проведено моделирование с использованием именно такого кристалла. Модельный кристалл представлял собой куб с размером грани 100 нм. Траектория налетающего протона проходила через центр кристалла параллельно оси OZ. Кислотное травление моделировалось итерационным удалением атомов, имеющих хотя бы одну поврежденную связь. Подбирая параметры модели, нам удалось добиться получения поры, внешний вид которой в проекции на плоскость XOY, представлен на рис. 3.

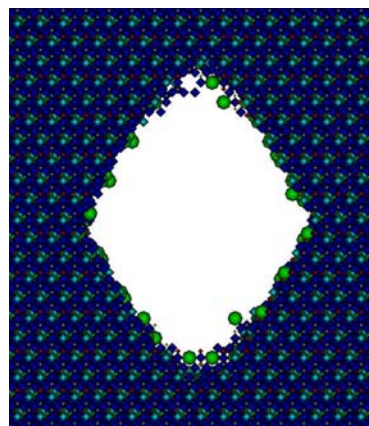


Рис. 3. Вид поры в слюде мусковит в проекции на плоскость XOY

Как видно из рисунка, пора представляет собой прямой канал ромбовидного сечения. Стенки имеют ровную поверхность, сильно выраженных дефектов не наблюдается. При моделировании кислотного травления использовался параметр, определяющий количество итераций по удалению атомов. Его можно интерпретировать как время травления пластинки слюды в кислоте. Данный параметр был подобран таким образом, чтобы поперечный размер поры (4,76 нм) был бы близок к экспериментальным [1]. В результате нами получена модель поры по своим характеристикам соответствующая пористой слюде изготовленной И.К. Мешковским (ЛИТМО) [1] и используемой в качестве мембран в экс-

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПОР В КРИСТАЛЛАХ СЛЮДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОТОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ И ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

периментах по лазерному индуцированию диффузии.

Разработанные нами модели кристаллов слюды флогопит, парагонит, маргарит и клинтонаит(ксантофиллит) базируются на модели слюды мусковит и рассчитаны как ее дефекты замещения. То есть одни группы атомов целиком замещались другими с последующей минимизацией общей энергии полученной системы. Следовательно, положительные результаты моделирования образования пор в модели слюды мусковит должны гарантировать корректную работу алгоритмов моделирования и на этих моделях кристаллов. Другими словами, мы сможем предсказать характеристики мембран из этих минералов.

Вычислительные эксперименты были проведены с использованием моделей кристаллов всех указанных слюд. Параметры модельного кристалла, алгоритмов протонной бомбардировки и кислотного травления полностью аналогичны предыдущему эксперименту. Результаты представлены ниже.

Флогопит

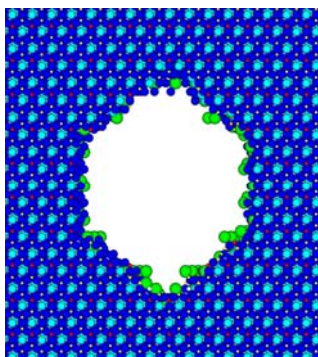
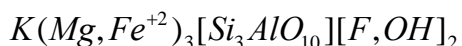


Рис. 4. Проекция поры в слюде флогопит

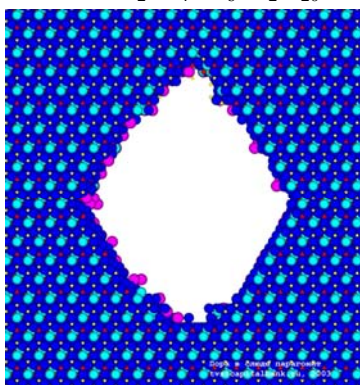
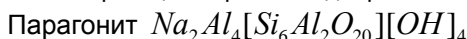


Рис. 5. Проекция поры в слюде парагонит

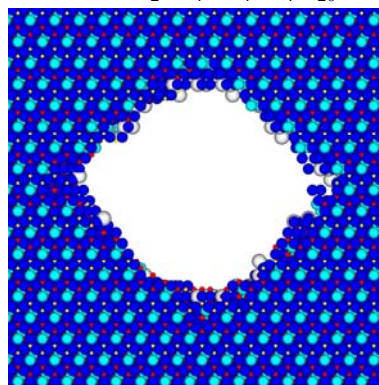
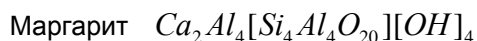


Рис. 6. Пора в слюде маргарит

Клинтонаит и ксантофиллит

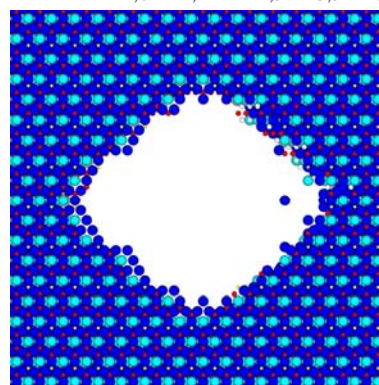
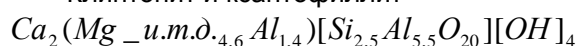


Рис. 7. Пора в слюде клинтонаит

Выводы и обсуждение

Нами проведены вычислительные эксперименты образования пор в ряде минералов группы слюд. Были исследованы слюды различных полиморфных разновидностей, разных пространственных групп с различным числом слоев.

Все полученные поры, вне зависимости от типа слюды, имели прямые каналы. Стенки каналов представляют собой ровную поверхность без существенных дефектов. Небольшие искажения наблюдались лишь на стыках стенок поры друг с другом. Поперечные размеры пор также мало зависят от типа слюды. Основную роль для них играет время моделирования кислотного травления, соответствующее времени воздействия кислоты в реальном эксперименте. Такие результаты хорошо соответствуют физическим экспериментам [1].

Наиболее интересным результатом нашего исследования является геометрия по-

перечных сечений пор, различная для разных видов слюд.

Как видно из рисунков поры в мусковите и парагоните практически не отличаются друг от друга. В клинтоните и маргарите их сечения похожи, а пора в слюде флогопит представляет собой нечто среднее между ними. "Похожесть" пор в мусковите и парагоните была вполне предсказуема. Эти два кристалла по своим характеристикам (за исключением размера) идентичны. Вероятнее всего и в реальном эксперименте результат окажется тем же.

Форма поры в слюде флогопит обусловлена полным заполнением слоя ионами магния, в результате чего относительное расположение кремнекислородных сеток и ионов магния не изменяется при поворотах и сдвигах, что в свою очередь и ведет к более симметричному сечению поры. Однако данное утверждение не справедливо для слюды клинтонит и маргарит. Оба этих минерала в слое катионов содержат кальций. Ион кальция, обладая вдвое большим положительным зарядом, создает условия для "симметричного" размещения ионов кислорода уже в основаниях тетраэдров. В результате чего даже неполное заполнение слоя катионов между обращенными внутрь вершинами

слоями кремнекислородных тетраэдров не может существенно изменить картину.

Таким образом, форма поперечного сечения поры зависит от "симметричности" ионного взаимодействия между слоями слюды. "Симметричное взаимодействие" обуславливает шестиугольную форму сечения поры, в то время как при отсутствии такового форма поры будет ромбовидной. Причем основную роль играет взаимодействие ионов находящихся в основаниях тетраэдров, а не в их вершинах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко В.А., Орлов А.Н., Петров Ю.Н., Прохоров А.М. Резонансные гетерогенные процессы в лазерном поле.- М.: Наука, 1988.- (Тр. ИОФ АН; Т. 11).- 160 с.
2. Комаров Ф.Ф., Формирование треков в кристаллах // Соросовский образовательный журнал. – №6. – 1997. – С.97-100.
3. Митерев А.М. Теоретические представления о формировании и эволюции треков заряженных частиц // Успехи физических наук. – Т. 172. – №10. – С.1131-1162.
4. Бразовская Н.В., Бразовский В.Е., Троицкий В.С. Модель кристалла слюды-мусковит // Горизонты образования. 2002. в. 4. С. 3-22.
5. <http://edu.secna.ru/main/review/2002/n4/braz03/pdf>.