

УДК 538.971

ЭФФЕКТ СКОРОСТИ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОПОР С НЕКРУГОВЫМ ПОПЕРЕЧНЫМ СЕЧЕНИЕМ МЕТОДОМ ТРАВЛЕНИЯ ТРЕКОВ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В ОЛИВИНЕ

© 2024 г. С. А. Горбунов^{а, *}, П. А. Бабаев^а, А. Е. Волков^а, Р. А. Воронков^а, Р. А. Рымжанов^б

^аФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

^бОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: gorbunovsa@lebedev.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Исследован эффект скорости при синтезе нанопор с некруговым поперечным сечением методом травления треков быстрых тяжелых ионов в оливине. Разработанная атомистическая модель травления оливина, облученного быстрыми тяжелыми ионами, предсказывает возможность синтезировать в нем нанопоры с некруговым поперечным сечением. Модель состоит из связанных блоков, описывающих последовательные стадии формирования и травления трека. Модель Монте-Карло TREKIS описывает начальные электронное и решеточное возбуждения в наноразмерной окрестности траектории налетающего иона. Эти результаты используют в качестве начальных условий для молекулярно-динамического моделирования структурных изменений вдоль траектории. Полученные координаты атомов после остывания структурно-поврежденной области служат исходными данными для оригинальной атомистической модели травления треков в оливине. Результаты применения модели показывают, что можно управлять поперечным сечением этих пор, изменяя ориентацию кристалла относительно направления облучения. Представленные результаты моделирования для ионов Хе демонстрируют, что размер получаемых пор зависит от скорости налетающего иона, а не только от его линейных потерь энергии.

Ключевые слова: быстрый тяжелый ион, трек, травление, анизотропия, оливин, нанопора, некруговое сечение.

DOI: 10.31857/S1028096024060098, EDN: DVBBOO

ВВЕДЕНИЕ

Химическое травление материалов, облученных быстрыми тяжелыми ионами ($E > 1$ МэВ/нуклон, $M > 20$ а.е.м.), является перспективным инструментом для производства полимерных фильтров, нанопроволок и нанотрубок, нано- и микроструктурированных пленок [1] и поверхностей [2]. С использованием этой методики можно синтезировать поры длиной до десятков микрон [3]. К дополнительным достоинствам этого подхода стоит отнести высокую скорость производства: плотность потока тяжелых ионов на ускорителях может составлять до 10^{12} ион·с⁻¹ [4]. Однако, как правило, в этих технологиях используют изотропные материалы, например полимеры [5] или стекла [6], что ограничивает

форму полученных нанопор круговым поперечным сечением.

Нанопоры с полигональными поперечными сечениями также представляют технологический интерес [7–9]. Например, от формы нанопоры существенным образом могут зависеть ее адсорбционные [7] или транспортные свойства [8]. В настоящее время нанопоры с некруговыми сечениями синтезируют при помощи электронно-лучевой литографии [7], направленного электронного пучка просвечивающего электронного микроскопа [9] или направленного ионного пучка [10]. Недостатком этих методов является низкая скорость производства, высокая стоимость и ограничение толщины обрабатываемого образца. В [11] была продемонстрирована возможность синтеза

пор с некруговым сечением методом травления треков быстрых тяжелых ионов в анизотропных материалах.

В настоящей работе использована оригинальная мультимасштабная модель для исследования влияния скорости на формирование наноразмерных пор с некруговым поперечным сечением в кристаллическом оливине. Оливин был выбран как достаточно дешевый и доступный материал, для которого отработаны технология травления треков тяжелых ионов [12, 13] и модель формирования структурно измененных треков вдоль всей траектории быстрых тяжелых ионов [14].

Модель состоит из связанных блоков, описывающих последовательные стадии формирования и травления трека [15]. Модель Монте-Карло TREKIS [16] описывает начальные электронное и решеточное возбуждения в наноразмерной окрестности траектории налетающего иона. Эти результаты используют в качестве начальных условий для молекулярно-динамического моделирования структурных изменений вдоль траектории [17]. Полученные координаты атомов после остывания структурно-поврежденной области служат исходными данными для оригинальной атомистической модели травления треков быстрых тяжелых ионов в оливине [18].

В [11] было экспериментально продемонстрировано влияние скорости быстрых тяжелых ионов на формирование в слюде при травлении пор микронного размера. Однако влияние скорости на формирование нанопор исследовано не было, что и послужило мотивацией для выполнения настоящей работы.

НАЧАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ МОДЕЛИ ТРАВЛЕНИЯ

Для исследования эффекта скорости были выбраны ионы Хе с энергией 156 и 950 МэВ (рис. 1). Они доступны на ускорителях быстрых тяжелых ионов [19], что упрощает задачу экспериментальной проверки представленных результатов.

Для описания возбуждения и релаксации электронной подсистемы оливина применили модель Монте-Карло TREKIS [16]. Описание деталей моделирования, таких как, например, кривые энергетических потерь ионов в оливине, оптические коэффициенты, и процедуры получения сечений, учитывающие коллективную реакцию электронов и решетки на вносимое возбуждение, можно найти в [14].

На рис. 2 приведены рассчитанные с использованием TREKIS радиальные распределения энергии, передаваемые в решетку оливина. Структурно-фазовые изменения, стимулируемые пролетом быстрых тяжелых ионов, описывали с помощью этих распределений в качестве начальных условий при помощи молекулярно-динамического пакета LAMMPS [17]. При моделировании использовали межатомный потенциал типа Матсуи [20]. Результаты моделирования представлены на рис. 3.

АТОМИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ

В работе исследовали безжелезистую модификацию оливина, форстерит Mg_2SiO_4 . Кристаллическая решетка форстерита состоит из тетраэдров SiO_4 , соединенных между собой ионами магния.

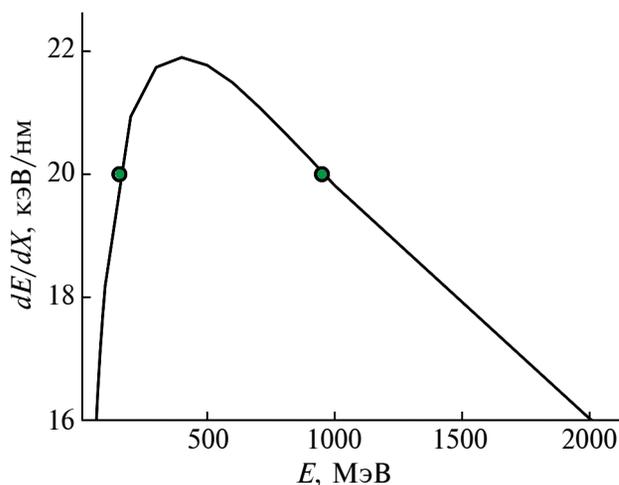


Рис. 1. Линейные потери иона Хе в оливине.

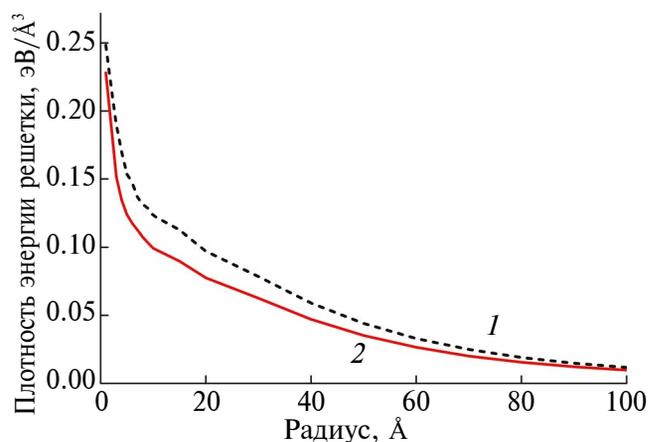


Рис. 2. Радиальные распределения энергии, передаваемой в решетку оливина при пролете ионов Хе с энергией 156 (1) и 950 МэВ (2).

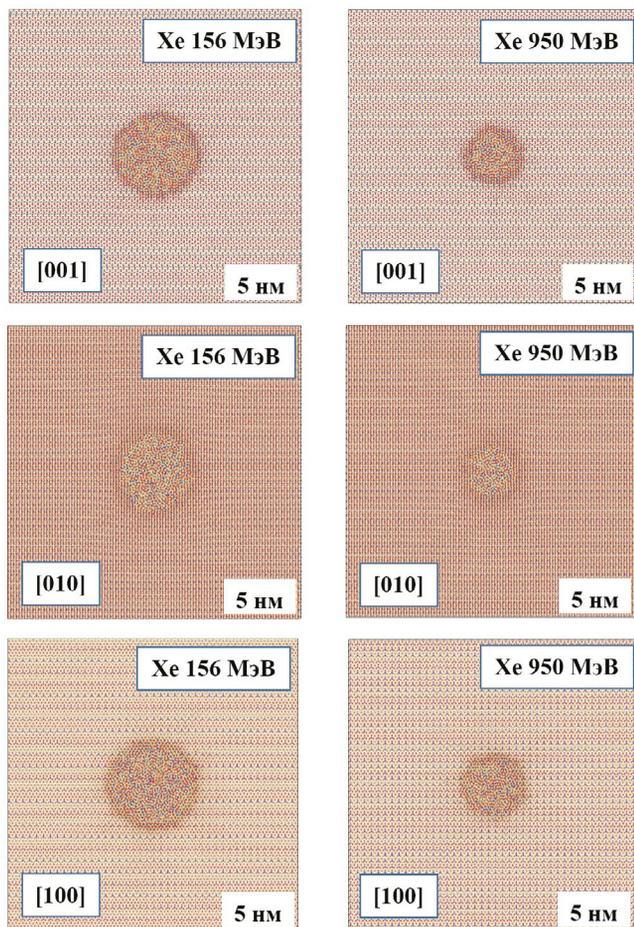


Рис. 3. Структурно-фазовые изменения, стимулируемые пролетом ионов Хе с энергией 156 и 950 МэВ, в оливине вдоль различных осей кристалла.

Использованная в работе модель травления описана в [18]. Ее особенностью является молекулярно-динамический подход — поэтапное описание изменения подверженной травлению поверхности, что позволяет учитывать анизотропию формирования трека травления в кристалле. Модель реализует следующую последовательность действий.

На первом шаге оригинальный алгоритм [18] определяет атомы, принадлежащие поверхности образца, т.е. той части материала, которая соприкасается с травителем.

Поскольку применяемый для травления треков быстрых тяжелых ионов в оливине раствор состоит из смеси кислот, один из вероятных механизмов жидкостного травления — выталкивание атомов магния катионами водорода, входящими в состав травителя, с последующим разрушением химических связей [21, 22]. Поэтому на втором этапе среди поверхностных выбирается атом

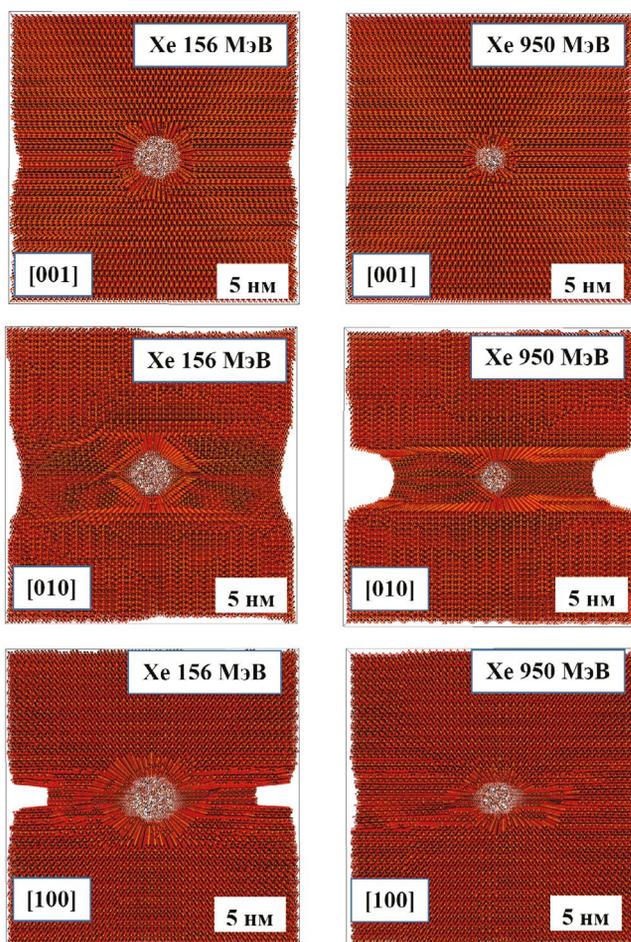


Рис. 4. Ячейки, полученные в результате моделирования травления треков ионов Хе 156 и 950 МэВ, в оливине вдоль различных осей кристалла.

магния, слабее всех связанных с решеткой, т.е. обладающий наибольшей потенциальной энергией. Этот атом удаляется.

На третьем этапе удаляются тетраэдры SiO_4 , у которых либо одна, либо ни одной связи с атомами магния. Затем процедура поиска поверхностных атомов и расчет значений энергии связи, соответствующих новой конфигурации (после удаления), повторяются.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ячейки, полученные в результате моделирования травления треков Хе 156 и 950 МэВ, изображены на рис. 4. Результаты расчетов показаны для различных кристаллографических ориентаций относительно направления налетающего иона после удаления 400000 атомов.

Поверхности травления, полученные в разные моменты времени (после удаления 200000, 300000 и 400000 атомов), показаны на рис. 5–7. Рисунки

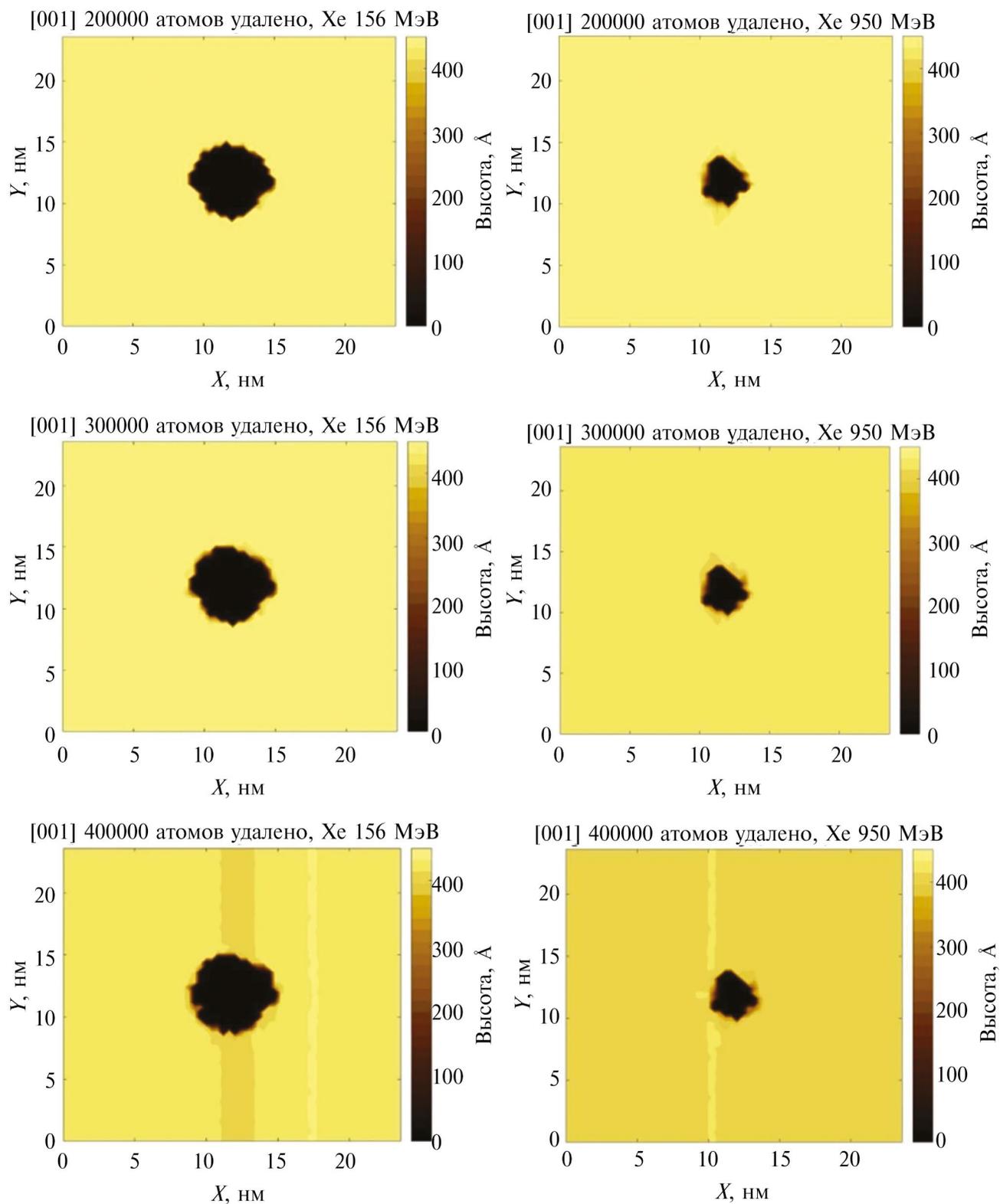


Рис. 5. Поверхность травления треков ионов Хе 156 и 950 МэВ в оливине вдоль кристаллографической оси [001].

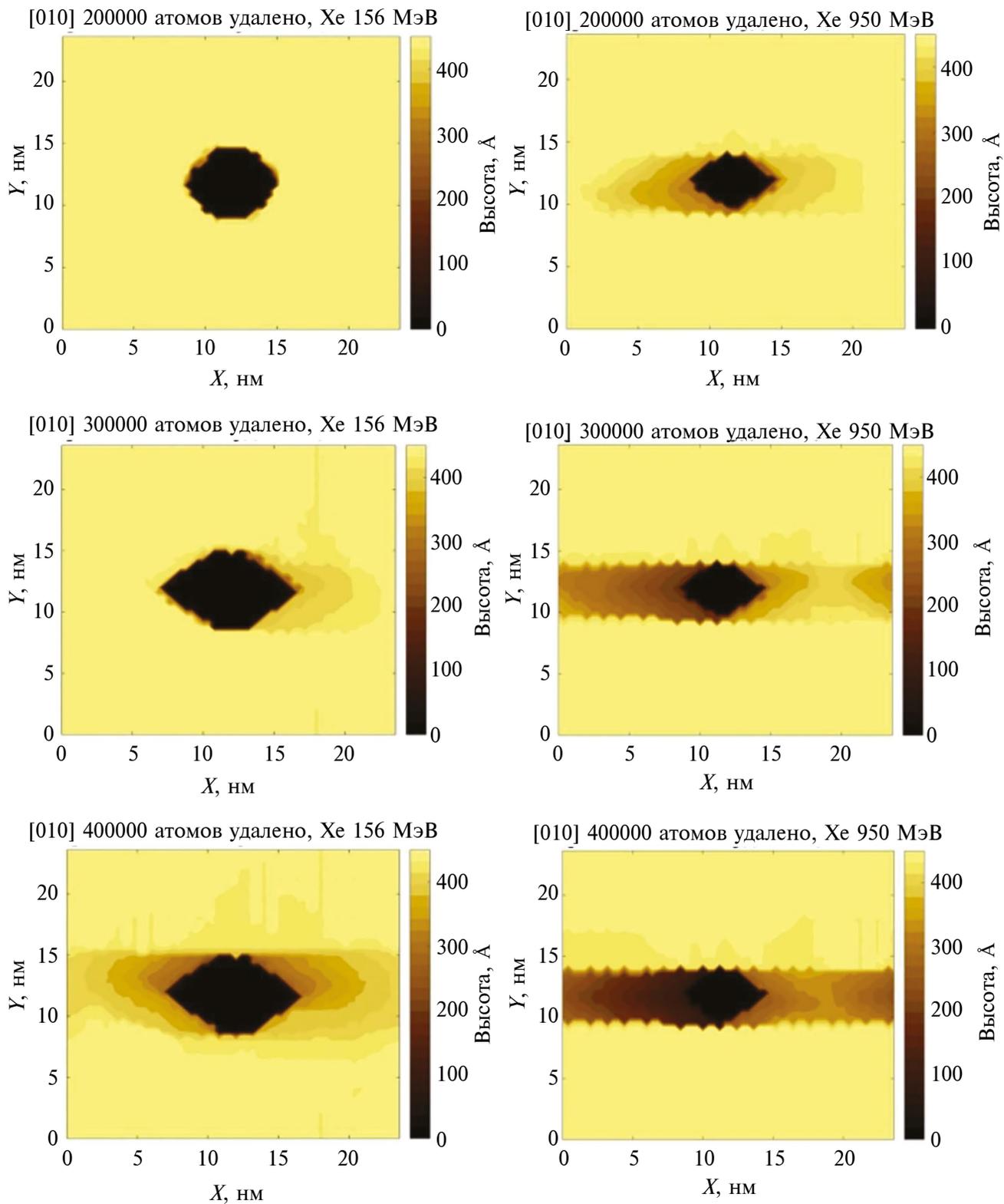


Рис. 6. Поверхность травления треков ионов Хе 156 и 950 МэВ в оливине вдоль кристаллографической оси [010].

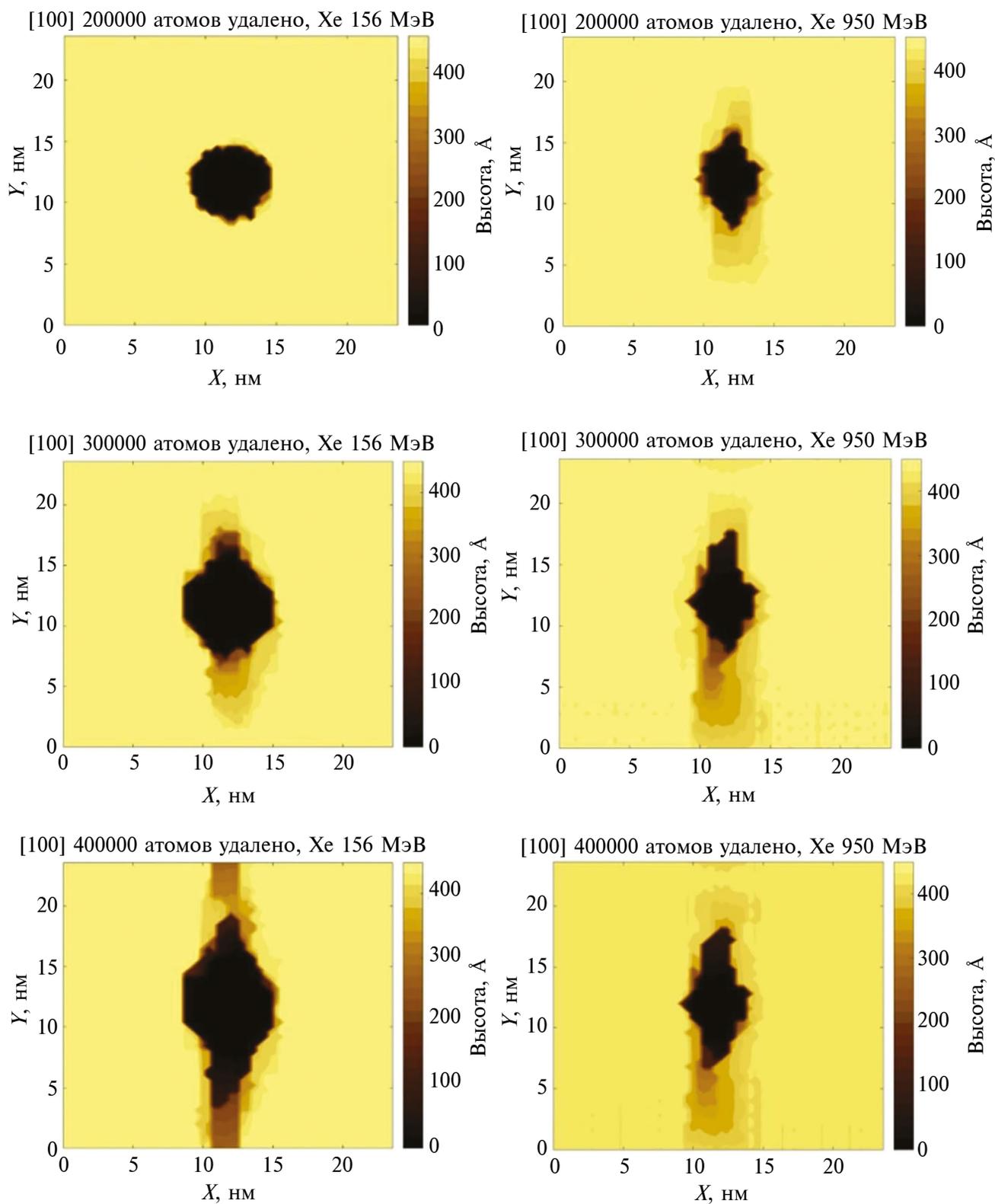


Рис. 7. Поверхность травления треков ионов Хе 156 и 950 МэВ в оливине вдоль кристаллографической оси [100].

демонстрируют, что размер полученных пор существенным образом зависит от скорости налетающего иона при одинаковых линейных потерях энергии вдоль траектории. Однако формы пор травления слабо зависят от скорости налетающего иона. По всей видимости, наибольшую роль в формировании пор в оливине на таких масштабах играют не начальные структурные изменения, а особенности структуры неповрежденной решетки вдоль разных кристаллографических осей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты применения оригинальной атомистической модели травления для описания формирования нанопор в оливине, облученном быстрыми тяжелыми ионами. Результаты моделирования показывают, что форма пор зависит от ориентации осей кристалла относительно налетающего пучка. Исследован эффект скорости. Модель демонстрирует существенное различие размеров пор, полученных в результате травления треков ионов Хе 156 и 950 МэВ, характеризующихся одинаковыми линейными потерями энергии, но разными скоростями (находящимися по разные стороны от брэгговского пика линейных потерь энергии). Однако форма поперечного сечения пор слабо зависит от скорости налетающего иона.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00676, <https://rscf.ru/project/22-22-00676/>). Вычисления проводили на кластере НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru>.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komarov F.F. // *Physics-Uspekhi*. 2017. V. 60. P. 435.
2. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L., Podoyntsyn S.N., Tarakanov V.P., Andreev S.N., Grigoriev Y.V., Naumov A.V. // *Appl. Sci*. 2021. V. 11. P. 1375. <https://doi.org/10.3390/AP11041375>
3. Apel P. // *Radiat. Meas. Pergamon*. 2001. V. 34. № 1–6. P. 559. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00228-1)
4. Barth W., Bayer W., Dahl L., Groening L., Richter S., Yaramyshev S. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2007. V. 577. № 1–2. P. 211. <https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2007.02.054>
5. Apel P.Y. // *Radiat. Phys. Chem*. 2019. V. 159. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.009>
6. Hadley A., Notthoff C., Mota-Santiago P., Hossain U.H., Kirby N., Toimil-Molares M.E., Trautmann C., Kluth P. // *Nanotechnology*. 2019. V. 30. № 27. P. 274001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab10c8>
7. Bruschi L., Mistura G., Prasetyo L., Do D.D., Dipalo M., De Angelis F. // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 1. P. 106. <https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.7B03695>
8. Wu K., Chen Z., Li X. // *Chem. Eng. J*. 2015. V. 281. P. 813. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.07.012>
9. Prakash S., Pinti M., Bellman K. // *J. Micromechan. Microeng*. 2012. V. 22. № 6. P. 067002. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/6/067002>
10. Patterson N., Adams D.P., Hodges V.C., Vasile M.J., Michael J.R., Kotula P.G. // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. № 23. P. 235304. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/23/235304>
11. Lang M., Voss K., Neumann R., Al E. // *GSI Sci. Rep*. 2005. 2006. V. 3. P. 343.
12. Alexeev V., Bagulya A., Chernyavsky M., Gippius A., Goncharova L., Gorbunov S., Gorshenkov M., Kalinina G., Konovalova N., Liu J. et al. // *Astrophys. J*. 2016. V. 829. № 2. P. 120. <https://doi.org/10.3847/0004-637x/829/2/120>
13. Bagulya A.V., Kashkarov L.L., Konovalova N.S., Okat'eva N.M., Polukhina N.G., Starkov N.I. // *JETP Lett*. 2013. V. 97. № 12. P. 708. <https://doi.org/110.1134/S0021364013120047>
14. Rymzhanov R.A., Gorbunov S.A., Medvedev N., Volkov A.E. // *Nucl. Instrum Methods Phys. Res. B*. 2019. V. 440. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.11.034>
15. Medvedev N., Volkov A.E., Rymzhanov R., Akhmetov F., Gorbunov S., Voronkov R., Babaev P. // *J. Appl. Phys*. 2023. V. 133. № 10. P. 100701. <https://doi.org/10.1063/5.0128774>
16. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. // *J. Phys. D*. 2015. V. 48. № 35. P. 355303. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/35/355303>
17. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. // *Comput. Phys. Commun*. 2022. V. 271. P. 108171. <https://doi.org/10.1016/J.CPC.2021.108171>
18. Gorbunov S.A., Babaev P.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E., Voronkov R.A. // *J. Phys. Chem. C*. 2023. V. 127. № 10. P. 5090. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07236>
19. Gulbekyan G., Gikal B., Kalagin I., Kazarinov N. // *Phys. Part. Nucl. Lett*. 2010. V. 7. № 7. P. 511. <https://doi.org/10.1134/S1547477110070186>
20. Matsui M. // *Geophys. Res. Lett*. 1996. V. 23. № 4. P. 395. <https://doi.org/10.1029/96GL00260>
21. Luce R.W., Bartlett R.W., Parks G.A. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1972. V. 36. № 1. P. 35. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90119-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90119-6)
22. Pokharel R., Gerrits R., Schuessler J.A., von Blanckenburg F. // *Chem. Geol*. 2019. V. 525. P. 18. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2019.07.001>

Velocity Effect in Synthesis of Noncircular Nanopores by Etching Tracks of Swift Heavy Ions in Olivine

S. A. Gorbunov^{1, *}, P. A. Babaev¹, A. E. Volkov¹, R. A. Voronkov¹, R. A. Rymzhanov²

¹*Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

²*Joint institute of Nuclear Researches, Dubna, 141980 Russia*

**e-mail: gorbunovsa@lebedev.ru*

The velocity effect was studied in the synthesis of nanopores with a noncircular cross section by etching tracks of swift heavy ions in olivine. The developed atomistic model for the etching of olivine irradiated with swift heavy ions predicts the possibility of synthesizing nanopores with a noncircular cross section in it. The model consists of connected blocks that describe the sequential stages of track formation and etching. The TREKIS Monte Carlo model describes the initial electronic and lattice excitations in the nanoscale vicinity of the trajectory of an incident ion. These results are used as initial conditions for molecular dynamics simulation of structural changes along the ion trajectory. The obtained atomic coordinates after cooling of the structurally damaged area serve as the initial data for the original atomistic model of track etching in olivine. The results of the model application show that it is possible to control the cross section of these pores by changing the orientation of the crystal relative to the direction of irradiation. The presented simulation results for Xe ions demonstrate that the size of the resulting pores depends on the velocity of the incident ion, and not only on its linear energy loss.

Keywords: swift heavy ion, track, etching, anisotropy, olivine, nanopore, non-circular cross section.