УДК 538.971:539.12.04:66.081.6

ИОННО-ЛУЧЕВАЯ (Ag, Au) МОДИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ CeO_2 И ZrO_2: РАСЧЁТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ SRIM/TRIM И ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

Ассистент Каршинского государственного технического университета
Асророва Чарос Бахтиёр кизи.
asrorovacharos10@gmail.com +998914504883

Аннотация. Работа объединяет обзор современного состояния исследований ионно-лучевой модификации оксидной керамики и собственное расчётное исследование имплантации ионов серебра и золота в керамические мембраны на основе диоксида церия и диоксида циркония. Транспорт ионов, распределение внедрённого металла по глубине и профили радиационного повреждения рассчитаны методом Монте-Карло в приближении парных столкновений на физической основе программ SRIM/TRIM: универсальный экранированный потенциал Циглера—Бирсака—Литтмарка с точным численным интегралом рассеяния, электронное торможение в приближении Линдхарда—Шарфа, аддитивность по правилу Брэгга и модифицированная модель Кинчина—Пиза с разделением энергии по Норгетту—Робинсону—Торренсу. Модель верифицирована по опубликованным данным SRIM/TRIM для шести опорных систем со средним отклонением проективных пробегов 7,7 ***%. Для энергий 50—2026 кэВ получены проективные пробеги (21—358 нм для*** Ag и 17—237 нм для Au в CeO_2), их разбросы, полное число вакансий на ион (до 6913), профили повреждения в единицах смещений на атом, максимальные достижимые концентрации металла и коэффициенты распыления поверхности. Показано, что во всём рассмотренном диапазоне

дефектообразование контролируется каскадами атомных смещений: равенство электронной и ядерной тормозных способностей достигается лишь при 548 кэВ для Ag и 1916 кэВ для Au. Получено масштабное соотношение, согласно которому при фиксированном флюенсе пиковые значения концентрации металла и повреждения не зависят от пористости мембраны, а профили растягиваются по глубине пропорционально 1/(1−P). Сформулированы рекомендации по выбору энергии и флюенса для задач формирования каталитически активных, плазмонных и антибактериальных слоёв, а также программа экспериментальной верификации.

Ключевые слова: керамические мембраны, диоксид церия, диоксид циркония, ионная имплантация, серебро, золото, SRIM/TRIM, приближение парных столкновений, каскады смещений, смещения на атом, радиационная стойкость, наночастицы благородных металлов.

1. Введение

Керамические мембраны на основе оксидов переходных и редкоземельных элементов занимают особое место среди материалов мембранного разделения. В отличие от полимерных аналогов они сохраняют работоспособность при температурах в несколько сотен градусов, в агрессивных средах и при высоких перепадах давления, что делает их практически незаменимыми в каталитических мембранных реакторах, системах высокотемпературного разделения газов, водоподготовке и электрохимических устройствах. Диоксид церия и диоксид циркония выделяются в этом ряду сочетанием химической инертности, механической прочности и — что особенно важно — развитой дефектной подсистемой по кислороду, обеспечивающей как ионную проводимость, так и способность к самозалечиванию радиационных повреждений.

Функциональные возможности такой мембраны существенно расширяются при введении в её приповерхностный слой благородных металлов. Серебро и золото придают поверхности каталитическую активность

в реакциях окисления, формируют локализованный плазмонный резонанс, используемый в сенсорике и фотокатализе, и обеспечивают выраженный антибактериальный эффект, критичный для мембран водоподготовки и биомедицинских применений. Традиционные способы введения металла — пропитка, золь-гель-нанесение, химическое или электрохимическое осаждение — обладают, однако, принципиальным недостатком: распределение металла по глубине слабо контролируется, а осаждённая фаза стремится локализоваться в устьях пор, снижая проницаемость и деградируя селективность мембраны.

Ионная имплантация свободна от этих ограничений. Глубина залегания внедряемого металла определяется энергией ускоренных ионов, интегральная доза — флюенсом, а латеральная однородность — качеством сканирования пучка; при этом процесс не требует растворителей, протекает вне условий термодинамического равновесия и позволяет достигать концентраций, заведомо превышающих предел растворимости металла в оксидной матрице. Именно последнее обстоятельство открывает путь к формированию нанокластеров Ag и Au непосредственно в объёме приповерхностного слоя керамики. Платой за эти возможности является радиационное повреждение матрицы: каждый внедрённый тяжёлый ион создаёт каскад атомных смещений, изменяющий локальную структуру, стехиометрию по кислороду и, потенциально, геометрию порового пространства.

Проектирование режима имплантации сводится поэтому к задаче оптимизации: пробег ионов должен быть согласован с толщиной функционального (селективного) слоя мембраны, концентрация металла — достаточна для достижения целевого эффекта, а уровень повреждения — приемлем с точки зрения сохранения структурной целостности и транспортных характеристик. Решение этой задачи «на ощупь», подбором параметров в эксперименте, требует значительных ресурсов ускорительного времени. Компьютерное моделирование транспорта ионов, реализованное в

широко используемом семействе программ SRIM/TRIM, позволяет сузить область поиска на порядок ещё до постановки эксперимента.

Цель настоящей работы двойственна. Во-первых, систематизировать современные представления о взаимодействии тяжёлых ионов с керамикой на основе CeO_2 и ZrO_2, включая механизмы дефектообразования, радиационную стойкость этих оксидов и закономерности формирования в них металлических нанокластеров. Во-вторых, выполнить количественный расчёт имплантации Ag и Au в оба материала в технологически значимом интервале энергий 50—2000 кэВ, получив полный набор проектных параметров: пробеги, профили концентрации и повреждения, дозовые зависимости и коэффициенты распыления — и на этой основе сформулировать конкретные рекомендации по режимам облучения.

2. Керамические мембраны на основе CeO_2 и ZrO_2

Керамическая мембрана представляет собой, как правило, асимметричную многослойную структуру. Механическую основу образует крупнопористая подложка с размером пор от единиц до десятков микрометров и пористостью 30—45 %, на которую последовательно наносят один или несколько промежуточных слоёв с уменьшающимся размером пор и, наконец, селективный (разделяющий) слой толщиной от нескольких десятков нанометров до 1—2 мкм. Именно селективный слой определяет разделительные характеристики мембраны, и именно он является объектом ионно-лучевой модификации: типичная его толщина — 50—500 нм — по порядку величины совпадает с проективными пробегами тяжёлых ионов при энергиях в сотни килоэлектронвольт.

Диоксид церия кристаллизуется в структуре флюорита (пространственная группа Fm3m) и сохраняет её во всём температурном интервале до плавления. Определяющей особенностью CeO_2 является легкость перехода $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$, сопровождающегося образованием кислородных вакансий: нестехиометрический CeO_{2-x} способен отдавать и

поглощать значительные количества кислорода без разрушения катионной подрешётки. Эта «кислородная ёмкость» лежит в основе применения церия в катализе дожигания, в трёхмаршрутных автомобильных катализаторах, а в мембранной технологии — в кислород-проводящих и кислород-разделительных мембранах смешанной проводимости. Для целей настоящей работы важно, что высокая равновесная концентрация кислородных вакансий и их подвижность делают решётку CeO_2 эффективным «поглотителем» радиационных дефектов.

Диоксид циркония существует в трёх полиморфных модификациях — моноклинной (устойчива до ≈ 1170 °C), тетрагональной и кубической. Практический интерес представляют стабилизированные оксидами иттрия, церия или кальция тетрагональная и кубическая фазы: первая обладает рекордной для оксидной керамики трещиностойкостью за счёт трансформационного упрочнения, вторая — высокой кислород-ионной проводимостью, определившей роль стабилизированного диоксида циркония как основного электролита твердооксидных топливных элементов. Мембраны на основе ZrO_2 широко применяются в ультра- и нанофильтрации, в том числе в агрессивных средах, где недопустимы полимерные и оксид-алюминиевые материалы.

С точки зрения радиационной физики CeO_2 и ZrO_2 образуют удачную пару для сравнительного исследования. Оба оксида имеют флюоритовую или производную от неё структуру и близкую атомную плотность ($7{,}58\cdot10^{22}$ и $8{,}87\cdot10^{22}$ $см^{-3}$ соответственно), но существенно различаются массой катиона (140,1 и 91,2 а.е.м.) и электронной структурой: церий обладает доступным для восстановления 4f-уровнем, цирконий — нет. Это различие определяет как отклик решётки на смещение атомов, так и поведение внедрённых атомов благородного металла, чувствительное к окислительно-восстановительному состоянию матрицы. Кроме того, CeO_2 нередко используется как имитатор диоксида урана в исследованиях радиационной стойкости ядерного топлива,

благодаря чему для него накоплен обширный массив экспериментальных данных по ионному облучению.

Литература

1. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.

2. Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter (2010) // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. Vol. 268, No. 11—12. P. 1818—1823.

3. Biersack J. P., Haggmark L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets // Nucl. Instrum. Methods. 1980. Vol. 174, No. 1—2. P. 257—269.

4. Robinson M. T., Torrens I. M. Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 9, No. 12. P. 5008—5024.

5. Lindhard J., Scharff M. Energy dissipation by ions in the keV region // Phys. Rev. 1961. Vol. 124, No. 1. P. 128—130.