

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА НАНОСТРУКТУРЫ

Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина

*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова*

E-mail: novikov@sinp.msu.ru

Введение

В ближайшие годы наноматериалы и изделия на их основе будут все шире использоваться при создании новых космических аппаратов (КА). Одним из главных требований, предъявляемых к материалам КА, является их стойкость к различным по физической природе воздействиям окружающей космической среды, в числе которых доминирующую роль играют воздействия потоков электронов и ионов с энергиями $\sim 10^3 - 10^{20}$ эВ, входящих в состав радиационных поясов Земли, солнечных и галактических космических лучей [1]. Поэтому проблеме обеспечения высокой радиационной стойкости материалов КА уделяется значительное внимание на всем протяжении развития космонавтики.

Уникальные свойства наноструктур и материалов на их основе делают их весьма перспективными для применения в космической технике [2]. Однако изучение закономерностей изменения свойств таких материалов под действием факторов космического пространства, в том числе за счет радиационных воздействий, сейчас только начинается. В настоящей статье рассмотрены особенности механизмов радиационного воздействия на наноструктуры, описаны различные виды радиационных дефектов и приведены некоторые результаты моделирования радиационных воздействий на наноструктуры.

Радиационные эффекты в наноструктурах

Радиационные эффекты, возникающие под действием ионизирующего излучения в наноструктурах, имеют ряд особенностей по сравнению с аналогичными эффектами в объектах, размеры которых лежат в микро- и макродиапазонах. Весьма интересными с точки зрения практического применения при создании новых материалов и элементов оборудования КА являются углеродные наноструктуры – фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ), графен и графеновые наноленты [3], а также нанотрубки из нитрида бора BN [4].

Очевидно, что при взаимодействии электрона или иона достаточно высокой энергии, характерной для космического излучения, с наноструктурой ей передается лишь очень незначительная энергия налетающей частицы. Следовательно, в наноразмерном объекте возникает малое количество дополнительных носителей заряда или структурных дефектов. При этом с ростом энергии налетающих частиц количество создаваемых носителей и дефектов будет снижаться в соответствии с уменьшением линейной передачи

энергии, хотя применительно к наноструктурам правильнее говорить об уменьшении сечения взаимодействия с атомами вещества. В противоположность этому в обычных объемных материалах суммарное число носителей заряда и структурных дефектов растет с увеличением энергии налетающих частиц, если их пробег укладывается в линейные размеры объекта [5].

Следующим важным обстоятельством, которое необходимо учитывать при таком сопоставлении, является отличие условий перемещения зарядов и структурных дефектов в двух рассматриваемых случаях. Углеродные наноструктуры в общем случае характеризуются низким числом структурных дефектов [6]. В УНТ и графене могут существовать как точечные дефекты (вакансии, адсорбированные атомы – рис. 1а,б), так и топологические дефекты, представляющие собой нарушения гексагональной структуры [7]. Наиболее часто встречаемый точечный дефект в УНТ – одиночная вакансия, а топологический – дефект 5–7–7–5, часто называемый дефектом Stone–Wales и представляющий собой сочетание двух пятиугольников и семиугольников (рис. 1в). Такие дефекты являются более стабильными, чем одиночные вакансии, и могут существенно влиять на электропроводность УНТ [8].

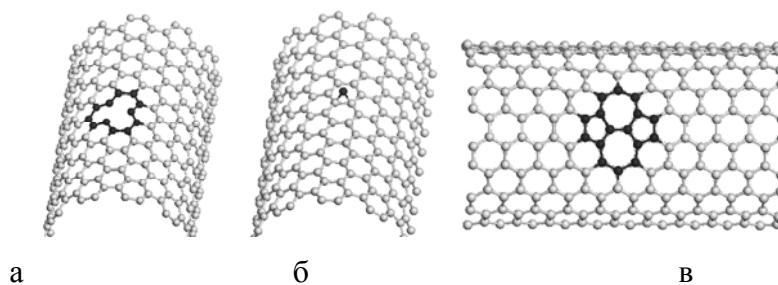


Рис. 1. Различные виды дефектов в УНТ: а – вакансия; б – адсорбированный атом; в – дефект 5–7–7–5

На основании результатов компьютерного моделирования в [9] был сделан вывод о том, что при сравнительно низких энергиях (до 1 МэВ) налетающих ионов основным механизмом радиационного воздействия на углеродные наноструктуры (графен, УНТ) является удаление атома из гексагональной решетки вследствие передачи ему части кинетической энергии налетающей частицы. Там же было показано, что среди дефектов, образующихся при облучении УНТ ионами инертных газов, преобладают одиночные и двойные вакансии, которые могут трансформироваться, переходя в устойчивое состояние. Выбиваемый атом может вылететь за пределы УНТ, а если энергия, передаваемая ему при столкновении с налетающей частицей, относительно мала, то он адсорбируется на стенке УНТ, но не в междоузлии, а над С–С связью или под ней (рис. 1б). Следует отметить, что при облучении в УНТ могут образовываться и другие дефекты, в том числе топологические.

Имеющиеся данные [10, 11] свидетельствуют о том, что УНТ проявляют высокую устойчивость к образованию и накоплению структурных дефектов под действием ионизирующего излучения, что в значительной степени определяется их способностью к «залечиванию» дефектов. Вакансии,

возникающие в гексагональных ячейках, могут трансформироваться, переходя в устойчивое состояние с минимальной энергией. Кроме того, часть смещенных из узлов атомов углерода может захватываться поверхностью УНТ и мигрировать по ней, что приводит к ликвидации вакансий при их рекомбинации с мигрирующими атомами. Снижению количества радиационных дефектов в УНТ способствует и то обстоятельство, что из-за развитой поверхности нанотрубки значительная часть атомов углерода, выбиваемых из узлов гексагональных ячеек, уходит из УНТ, не вступая во взаимодействие с другими атомами.

Наконец, необходимо подчеркнуть, что характеристики взаимодействия излучения с веществом в большинстве своем определяются на основании усреднения по большому числу столкновений частиц, по объему облучаемого вещества, длине пробега и т.п. Применительно к наноструктурам такой подход часто некорректен.

До настоящего времени отсутствует достаточно полное и общепринятое описание специфики радиационных эффектов в наноструктурах и их влияния на свойства наноматериалов и характеристики изделий, создаваемых на их основе. Поэтому активно ведутся расчетно-теоретические и экспериментальные исследования, направленные на решение всей совокупности обозначенных вопросов. Некоторые результаты этих исследований представлены ниже.

Моделирование радиационных воздействий на наноструктуры

Радиационные процессы в веществе характеризуются сильно различающимися временными масштабами: при столкновении налетающей частицы с атомами вещества и дальнейшем развитии каскадного процесса важно учитывать атомные колебания с периодами порядка 10^{-15} с, а миграция и рекомбинация дефектов развиваются на значительно больших временных интервалах. Кроме того, процесс миграции дефектов характеризуется нерегулярностью переходов системы из одного состояния в другое (так называемые системы с нерегулярными событиями – *infrequent event systems*) [12,13].

Одним из наиболее часто используемых методов моделирования радиационных воздействий является метод молекулярной динамики, однако в общем случае из-за малого шага интегрирования его можно применять только на относительно небольших временных интервалах (до нескольких микросекунд). Для решения этой проблемы в ряде случаев используются различные методы ускоренной молекулярной динамики (*accelerated molecular dynamics methods*), которые предполагают либо одновременное моделирование эволюции системы, либо изменение потенциала взаимодействия для ускорения переходов в новое состояние или повышение температуры системы с последующим удалением переходов, невозможных при начальной температуре [12].

Моделирование радиационных воздействий на наноструктуры сопряжено с дополнительными сложностями. Как уже указывалось, существующие в настоящее время подходы к их моделированию рассматривают процесс воздействия налетающей частицы на материал как совокупность большого множества независимых друг от друга столкновений, в каждом из которых частица взаимодействует с атомами среды. Очевидно, что для наноструктур подобный подход несправедлив.

Метод молекулярной динамики и его разновидности, упомянутые выше, активно применяются и для моделирования взаимодействия налетающих частиц с наноструктурами. Однако такой подход основан на решении уравнений классической механики, и поэтому не может полностью описывать все особенности взаимодействия частиц с наноструктурами. Например, многие эмпирические потенциалы параметризованы для равновесных положений атомов, поэтому необходима их модификация для использования на малых расстояниях. Также в ряде случаев требуется изменять шаг интегрирования, вводить дополнительные силы для описания процессов электронного возбуждения и т.д. [14].

Несмотря на указанные проблемы, метод молекулярной динамики активно используется для моделирования радиационных воздействий на наноструктуры [15–17]. Например, известны результаты компьютерного моделирования воздействия на УНТ различных ионов с энергиями до 1–5 кэВ [17]. На рис. 2 приведены результаты расчета сечений образования дефектов.

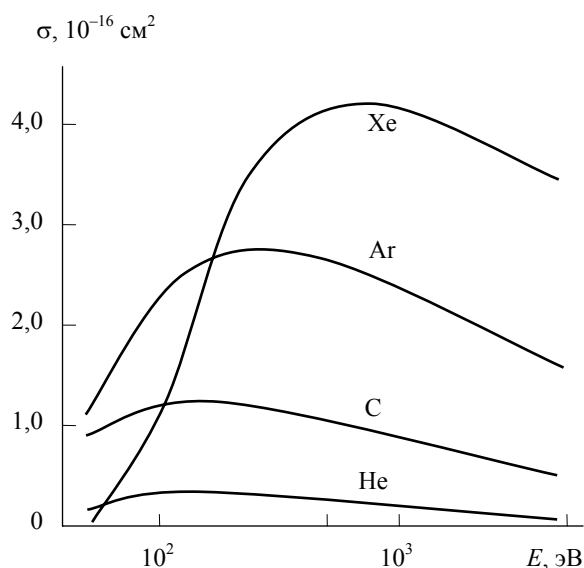
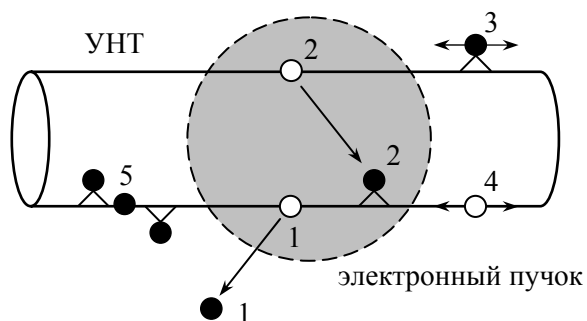


Рис. 2. Зависимость сечения образования дефектов в УНТ от энергии воздействующих ионов [17]

Как уже отмечалось, для исследования миграции дефектов необходимо производить моделирование на значительно больших временных интервалах, чем используемые в методе молекулярной динамики. В общем случае миграцию дефектов в УНТ или графене можно рассматривать как достаточно длительный ступенчатый процесс, состоящий из разделенных во времени последовательных переходов из одного состояния в другое, поэтому для ее

исследования может быть использован описанный выше кинетический метод Монте–Карло (КМС). При таком подходе выделяются основные процессы, вызывающие переходы, и для каждого из них определяется соответствующая константа скорости. В [18] методом КМС исследовалась миграция дефектов в УНТ при облучении потоком электронов. Общая схема рассматриваемых процессов для двух видов дефектов (вакансий и смещенных атомов), выбранная на основе моделирования методом DFT, представлена на рис. 3. Константы скоростей указанных процессов также определялись на основе DFT-расчетов. Моделирование показало, что при небольших температурах (до 500 К) число вакансий и смещенных атомов быстро нарастает, что приводит к существенным нарушениям структуры. При более высокой температуре вакансии становятся мобильными, благодаря чему становится возможной более активная рекомбинация дефектов и, следовательно, их залечивание. Однако с ростом температуры смещенные атомы приобретают энергию, достаточную для того, чтобы покинуть стенку УНТ, так что при температуре свыше 1000 К через несколько секунд после начала моделирования их практически не остается. В результате рекомбинаций и ухода смещенных атомов в УНТ начинают преобладать вакансии, что затрудняет процесс залечивания дефектов. Как было показано в [18], механизм накопления дефектов непосредственно зависит от диаметра УНТ – с ростом диаметра смещенные атомы быстрее покидали стенки трубки, а вакансии из-за отсутствия процессов рекомбинации накапливались более активно, чем в нанотрубках меньшего диаметра. Также было обнаружена связь между хиральностью УНТ и ее стойкостью к облучению: в зигзагообразной УНТ (8,0) образовывалось существенно меньше вакансий, чем в кресельной УНТ (5,5).



*Рис. 3. Схема процессов, инициируемых воздействием электронного пучка на УНТ:
 1 – образование вакансии в стенке УНТ в результате удаления атома углерода;
 2 – образование вакансии с адсорбцией выбитого атома на внутренней поверхности УНТ;
 3 – миграция адсорбированных атомов; 4 – миграция вакансий; 5 – перемещение адсорбированных атомов между поверхностями УНТ через обменный процесс [18]*

Для исследования процессов образования дефектов в наноструктурах, их релаксации и миграции важную информацию предоставляют квантовомеханические методы, поскольку с их помощью можно изучать формирование и разрушение химических связей и особенности взаимодействия электронов атомов среды с налетающей частицей. Однако применение таких методов для наноструктур существенно затруднено вследствие высокой

ресурсоемкости таких вычислений. Для ускорения расчетов используются различные упрощенные подходы – например, упоминавшийся выше метод DFT в схеме сильной связи (DFTB). В рамках DFTB подхода гамильтониан системы параметризуется на основе результатов расчетов *ab initio* методов, а не из эмпирических данных, как в традиционном методе сильной связи [19–21], что позволяет использовать данный подход для моделирования неравновесных состояний, в том числе и для расчетов взаимодействий на малых расстояниях. Важно отметить, что метод DFTB сохраняет квантовомеханическую природу, благодаря чему его можно применять также для исследований переноса заряда через наноструктуру, т.е. электрического тока в наноструктурах [22].

Метод DFTB оказался весьма эффективным для изучения особенностей образования радиационных дефектов в углеродных наноструктурах. С его помощью в [23] определялись энергии, необходимые для образования одиночных и двойных вакансий в УНТ и графене. Было показано, что механизмы релаксации и миграции вакансий в УНТ и графене различаются из-за значительной кривизны поверхности нанотрубки. Полученные авторами [23] методом DFTB пороговые энергии образования одиночной вакансии составили 7,6 эВ для графена и от 3 до 7 эВ для УНТ с диаметрами 0,5–1,5 нм. Эти данные согласуются с результатами расчетов методом DFT, выполненных в той же работе. Барьеры миграции для вакансий и адсорбированных атомов оказались примерно одинаковыми – около 1 эВ. В [24] методом DFTB исследовалось влияние на радиационную стойкость механической нагрузки, приложенной к наноструктурам в процессе облучения. Как показали результаты моделирования, при относительном удлинении в 10% пороговая энергия выбивания атома снижалась на 5–15% в зависимости от диаметра и хиральности УНТ. Аналогичные результаты были получены для графеновых нанолент различной хиральности.

В настоящей работе методом DFTB было выполнено моделирование процессов взаимодействия налетающих атомов водорода с УНТ и миграции смещенных атомов по поверхности УНТ в приближении передачи атому углерода кинетической энергии, необходимой для его смещения из узла гексагональной решетки УНТ [24]. Использувавшиеся модели УНТ различного диаметра и хиральности состояли из 200–400 атомов и имели длину около 2,5 нм, шаг интегрирования составлял 0,25 фс при общем времени моделирования до 5 пс. На рис. 4 приведены изображения смещенного атома в разные моменты времени.

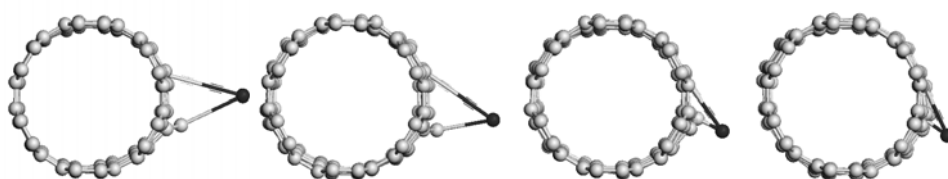


Рис. 4. Миграция смещенного атома углерода по поверхности УНТ

Как показали результаты выполненного моделирования, в зависимости от переданной энергии смещенный атом может сразу рекомбинировать с образующейся вакансией, удалиться на некоторое расстояние от поверхности УНТ и затем вернуться обратно, или покинуть УНТ. Адсорбция смещенного атома на стенке УНТ происходит на некотором расстоянии от первоначального положения (рис. 5). При определенной передаваемой энергии наблюдалось образование упоминавшегося выше дефекта Stone–Wales (см. рис. 1в).

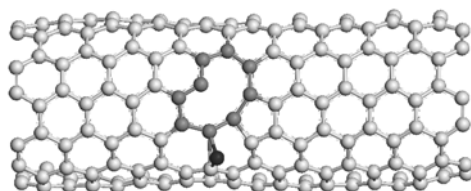


Рис. 5. Образование адсорбированного атома углерода в результате его смещения из узла решетки

Приведенные на рис. 4 и рис. 5 результаты соответствуют случаю кресельной УНТ (6,6). На этих рисунках смещение получившего дополнительную энергию атома углерода происходило в плоскости, перпендикулярной оси нанотрубки, в то время как в зигзагообразной УНТ (11,0) атом двигался вдоль ее оси.

На рис. 6 показаны результаты моделирования процесса выбивания атомов углерода из стенок УНТ налетающим атомом водорода (направления скоростей атомов показаны стрелками). В данном случае налетающий атом создал вакансию в передней стенке УНТ (1), выбив атом углерода (3), после чего улетел из УНТ. Вторая вакансия (2) была образована смещенным атомом углерода (3), переданной которому в результате столкновения энергии оказалось достаточно не только для того, чтобы покинуть пределы УНТ, но и выбить еще один атом углерода (4).

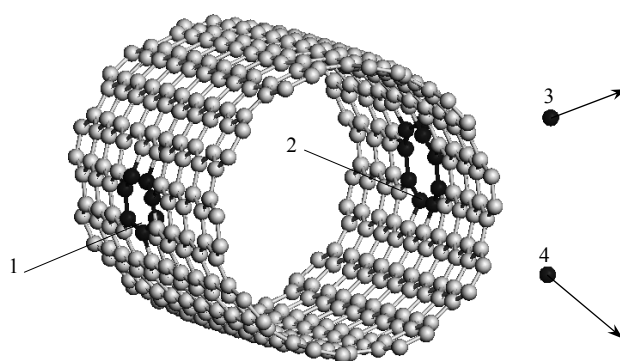


Рис. 6. Образование вакансий в УНТ в результате взаимодействия с атомом H

Следует отметить, что из-за относительно редкого расположения атомов углерода в стенках УНТ во многих случаях как налетающая частица, так и выбитые ею атомы могут пролететь нанотрубку насквозь, не испытав столкновений.

Как уже отмечалось выше, энергия, передаваемая налетающей частицей УНТ, невелика. Однако с ростом энергии бомбардирующих частиц все более

важную роль начинает играть возбуждение электронов. В [38] было показано, что приближение Борна–Оппенгеймера, лежащее в основе многих расчетных методов [19], оказывается некорректным при энергиях налетающей частицы, превышающих ~ 100 эВ (данная оценка была сделана для атома водорода). В случае нецентральных столкновений роль электронных возбуждений становится более значимой, и с ростом энергии доля кинетической энергии в суммарной энергии, передаваемой наноструктуре, существенно сокращается (при энергии атома водорода в 1 кэВ ее доля составляет около 20%) [25]. Тем не менее приближение Борна–Оппенгеймера позволяет получить достаточно точные результаты в случае исследования пороговой энергии смещения атома в УНТ, поскольку возможные значения этой энергии не превосходят указанного выше предела.

Заключение

На основании результатов проведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

- углеродные наноструктуры обладают высокой устойчивостью к образованию и накоплению радиационных дефектов, обеспечиваемой уходом значительной части выбиваемых атомов углерода за пределы наноструктур без столкновений с другими атомами и действием механизма «залечивания» дефектов за счет восстановления разорванных связей и рекомбинации с вакансиями мигрирующих по поверхности захваченных ею смещенных атомов;
- разработанные к настоящему времени методы математического моделирования и программные средства позволяют детально исследовать радиационные воздействия на наноструктуры;
- для изучения процессов образования и миграции радиационных дефектов в углеродных наноструктурах может быть эффективно использован метод теории функционала плотности в схеме сильной связи (DFTB), который позволяет также моделировать перенос заряда в наноструктурах.

Литература

1. Новиков Л.С. Современное состояние и перспективы исследований взаимодействия космических аппаратов с окружающей средой. В кн. Модель космоса. Т. 2 Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. Под ред. Л.С. Новикова. – М.: КДУ, 2007, с. 10-38.
2. Новиков Л.С., Воронина Е.Н. Перспективы применения наноматериалов в космической технике. – М.: Университетская книга, 2008, 188 с.
3. Nanoscale science and technology. Kelsall Robert W., Hamley Ian W., Geoghegan Mark (Eds.). – John Wiley & Sons, 2005, 457 p.
4. Goldberg D., Bando Y., Tang Ch., Zhi Ch. Boron nitride nanotubes. Adv. Mater. 2007, v. 19, pp. 2413-2432.
5. Новиков Л.С. Радиационные воздействия на материалы космической техники. – М.: Университетская книга, 2010, 192 с.
6. Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, 2 е изд. – М.: Книжный дом «Либроком», 2009.

7. He H., Pan B. Studies on structural defects in carbon nanotubes. *Front. Phys. China*, 2009, v. 4, No. 3, pp. 297–306.
8. Yang H.-T., Yang L., Chen J., Dong J. Antiresonance effect due to Stone–Wales defect in carbon nanotubes. *Physics Letters A*, 2004, v. 325, pp. 287–293.
9. Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., Nordlung K. Atomistic simulations of irradiation effects in carbon nanotubes: an overview. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 2007, v. 162, No. 3–4, pp. 157–169.
10. Wilkins R., Pulikkathara M.X., Khabashesku V.N., et al. Ground-based space radiation effects studies on single-walled carbon nanotube materials. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2005, v. 851.
11. Ackland G. Controlling radiation damage. *Science*, 2010, v. 327, pp. 1587–1588.
12. Uberuaga B.P., Montalenti F., Germann T.C., Voter A.F. Accelerated molecular dynamics methods. In: *Handbook of Material Modeling*. Ed. Yip S. – Springer, 2005, pp. 629–648.
13. Yanwen Zhang and William J. Weber Stopping of Ions in Nanomaterials. In: *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Ser. Particle Acceleration and Detection. R. Hellborg et al. (eds.). – Springer-Verlag Berlin, 2009.
14. Krasheninnikov A.V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *Journal of Applied Physics*, 2010, v. 107, p. 071301.
15. Gao F. Computer simulation methods for defect configurations and nanoscale structures. In: *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Ser. Particle Acceleration and Detection. R. Hellborg et al. (eds.), 2009.
16. Krasheninnikov A.V., Nordlund K. Irradiation effects in carbon nanotubes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 216, 2004, pp. 355–366.
17. Cui F.Z., Chen Z.J., Ma J., et al. Atomistic simulation of radiation damage to carbon nanotubes. *Physics Letters A*, 295 (2002), pp. 55–59.
18. Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., Nordlung K. Kinetic Monte Carlo simulations of the response of carbon nanotubes to electron irradiation. *J. Comp. Theor. Nanoscience*, 2007, v. 4, pp. 1153–1159.
19. *Handbook of Material Modeling*. Ed. Yip S. – Springer, 2005, 2965 p.
20. Oliveira A.F., Seifert G., et al. Density functional based tight-binding: an approximate DFT method. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, v. 20, No. 7, pp. 1193–1205.
21. Yu P.Y., Cardona M. *Fundamentals of semiconductors. Physics and materials properties*. Springer, 1996, 620 p.
22. Pecchia A., Di Carlo A. Atomistic theory of transport in organic and inorganic nanostructures *Rep. Prog. Phys.* 67, 1497 (2004).
23. Krasheninnikov A.V., Lehtinen P.O., Foster A.S., Nieminen R.M. Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 418 (2006), pp. 132–136.
24. Krasheninnikov A.V., Banhart F., Li J.X., et al. Stability of carbon nanotubes under electron irradiation: Role of tube diameter and chirality. *Physical Review B* 72, 125428 (2005).
25. Krasheninnikov A.V., Miyamoto Y., Tomanek D. Role of electronic excitations in ion collisions with carbon nanostructures. *Physical Review Letters*, 99, 016104 (2007).