

月球顽辉石质子注入的 SRIM 模拟

李 阳^{1,2}, 李雄耀¹, 王世杰¹, 李世杰¹, 唐 红¹

1. 中国科学院 地球化学研究所 月球与行星科学研究中心, 贵阳 550002 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 本文旨在通过模拟实验评估太阳风质子在月表顽辉石辐射损伤中所起的作用。实验通过 SRIM 软件开展, 系统模拟了太阳风质子对顽辉石的辐射过程, 获得了太阳风质子在顽辉石中的射程、浓度分布, 主要组分的溅射产额以及顽辉石的晶格损伤分布等重要参数。实验结果证明, 足够剂量的太阳风质子能够对顽辉石的晶格结构形成明显的损伤, 并最终导致非晶化。除此之外, 太阳风质子还能够通过对不同元素的差异溅射降低顽辉石的 Mg/Si 与 O/Si。由此得出以下结论: 太阳风质子能够显著改变月表矿物的晶体结构与化学组成, 是制约月表物质太空风化演化的重要因素。

关键词: 月球; 质子; SRIM; 顽辉石

中图分类号: P184 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2802(2014)01-0071-06 **doi:** 10.3969/j.issn.1007-2802.2014.01.009

SRIM Stimulation of Proton's Role in the Radiation of Lunar Enstatite

LI Yang^{1,2}, LI Xiong-yao¹, WANG Shi-jie¹, LI Shi-jie¹, Tang Hong¹

1. Lunar and Planetary Science Research Center, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China

2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The purpose of this paper is to evaluate the effects of solar wind protons on the irradiation of lunar enstatite. The radiation of solar wind protons was stimulated by SRIM software, and the injection range, concentration distribution of protons, lattice damage and the sputtering yield of enstatite were calculated. The results of the stimulant experiment proved that notable crystal damage of enstatite can be produced by sufficient implanted protons. In addition, the Mg/Si and O/Si of enstatite keep decreasing with the sputtering of proton, while the reason might be attributed to the lower sputtering yield of O and Mg than Si in enstatite. A conclusion can be made that solar wind protons can damage the crystal structure of enstatite notably and change its chemical composition. Solar wind protons irradiation is an important force for the space weathering process of lunar surface materials.

Key words: Moon; proton; SRIM; enstatite

由于月球缺乏大气层和磁场的有效保护, 太阳风粒子可以长驱直入与月表物质发生作用。通常认为, 具有一定速度的太阳风粒子能够入射到矿物晶格中, 通过与晶格原子发生碰撞, 破坏矿物的晶格结构并改变矿物的化学组成。月壤样品的分析结果表明, 大部分成熟月壤颗粒的表面均覆盖有一层特殊的环带结构^[1,2], 表现为: 厚度为 20~200 nm, 非晶质结构, 部分环带中分布有纳米级金属颗粒或者气泡。Keller 和 McKay 对不同特征的月壤环带进行了分类, 认为其中的非晶质环带、多环环带、内层环带以及小泡环带的成因与太阳风的辐射

作用有关^[3]。目前, 主要通过离子注入机对矿物进行离子注入, 模拟其所经受的太阳风辐射过程, 为月壤环带的成因以及月表物质的演化过程提供研究依据^[4]。辐射损伤是一个十分微观的作用过程, 很难通过仪器对入射粒子的运动过程以及相关参数进行实时分析和测量。然而, 这些参数是分析月表矿物太阳风辐射过程必不可少的基础数据。

在材料学科的离子辐射损伤研究领域, 软件被广泛应用于离子注入过程的模拟分析中。这是因为, 软件模拟不仅可以获得仪器无法观测的注入离子的运动参数, 还能够省略大量如样品制备、分析

收稿日期: 2013-03-07 收到, 03-17 改回

基金项目: 探月三期预研究项目(TY3Q20110029); 国家自然科学基金资助项目(41003027, 41273080, 40803019)

第一作者简介: 李阳(1984—), 男, 博士研究生。专业方向: 月球与行星科学。E-mail: liyang@mail.gyig.ac.cn

通讯作者: 李雄耀(1978—), 男, 副研究员。研究方向: 月球与行星科学。E-mail: lixiongyao@vip.skleg.cn

等试验,配合高性能的计算机能够在最短的时间内得出试验结果,且成本极低。因此,软件模拟有着实验室模拟技术无法比拟的技术优势。在众多的离子注入模拟软件中,SRIM 软件是一种较为成熟且广泛使用的模拟软件^[5,6]。该软件基于 Monte Carlo 方法,通过计算机模拟一大批粒子对靶物质的入射并跟踪其运动过程,存储入射粒子的位置、能量损失以及次级粒子等各种参数,最后得到所需物理量的期望值和相应的统计误差。SRIM 软件计算过程采用连续慢化假设,即入射离子与靶原子核的碰撞采用两体碰撞描述,这部分主要导致入射离子运动轨迹的曲折,能量损失来自弹性能量损失部分,而在两次两体碰撞之间认为入射离子与矿物中的电子作用连续均匀地损失能量,两次两体碰撞之间的距离以及碰撞后的参数通过随机抽样得到。经过不断改进升级,该软件的计算误差已经能够控制在 5% 之内。虽然该软件已经在太阳风粒子辐射损伤的模拟分析中有所应用^[7,8],然而目前相关的计算数据非常零散,尚未有系统性的结果公布。因此,有必要开展月表矿物太阳风辐射损伤的 SRIM 模拟,获得更为全面的计算数据,为深入研究月表矿物的辐射损伤过程提供研究依据。

1 顽辉石质子辐射模拟

太阳风的平均速度约为 468 km/s,平均能量约为 1 keV/核子^[9],其主要组成为质子与 He 离子,其中质子大约占据了太阳风组成的 96%^[10]。根据质子所占据的比例可以推测,它在太阳风粒子辐射损伤中起着不可替代的重要作用,因此,本次实验选取太阳风质子作为模拟实验的入射离子。靶矿物则选择月球表面含量较多的辉石。根据月球样品的分析结果,辉石占据了月表矿物组成的 30%~60%^[11]。但由于辉石组分非常复杂,本次模拟实验选取顽辉石(化学式 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$,密度 3.209 g/cm³)作为代表矿物进行辐射损伤模拟实验。实验设定入射质子的能量范围为 0.3~3 keV,对应的太阳风质子的速度为 240~760 km/s,涵盖了超过 95% 的太阳风质子。研究的重点是通过模拟质子与顽辉石之间的交互作用来分析顽辉石的质子辐射损伤机制以及对顽辉石化学组成的影响,具体计算参数包括射程、质子浓度分布、溅射产额、核阻止本领、电子阻止本领、晶格损伤分布、电离度分布等。

1.1 质子在顽辉石中的平均投影射程、浓度分布以及终止位置

质子的射程表示一定能量的质子在顽辉石中

能够到达的平均深度,由于质子在顽辉石中的运动路径为折线,因此采用投影射程代替。浓度分布表示质子在顽辉石入射剖面上的分布规律;终止位置则表示质子在顽辉石中的最终分布位置。三者结合可以对顽辉石中质子的分布特征做出评价。

1.1.1 平均投影射程 图 1 为 0.3~3 eV 质子在顽辉石中的平均投影射程与质子能量的线性拟合关系。可以看出,0.3~3 keV 质子在顽辉石中的平均投影射程介于 5~40 nm 之间,且随着质子能量的增加而线性增大,并满足以下函数关系:

$$R_p = 0.1206E_p + 9.495 \quad (1)$$

式中: R_p 为平均投影射程(nm); E_p 为入射质子能量(keV)。

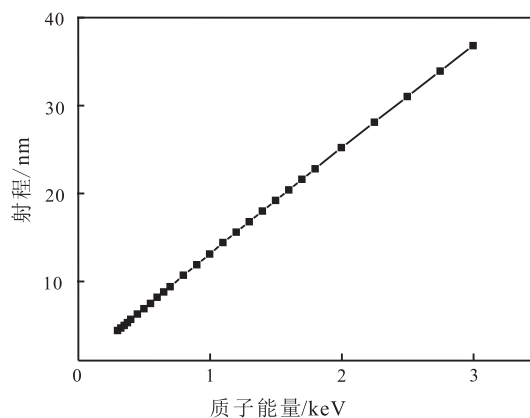


图 1 0.3~3.0 keV 质子在顽辉石中的平均投影射程

Fig. 1 Average projected range of 0.3~3.0 keV protons in enstatite

1.1.2 浓度分布 选取能量为 0.3 keV、1.0 keV、3.0 keV 的质子(分别对应太阳风速度 240、468、760 km/s)对顽辉石进行模拟太阳风辐射实验,分析质子在深度剖面上的浓度分布。由图 2 可见,由于质子在入射过程的路径以及每次与晶格原子发生碰撞后损失的能量不同,因此相同初始能量的质子在顽辉石中的最终入射深度具有较大差异。质子在顽辉石中的分布基本符合正态分布,最高的质子浓度均集中在平均射程附近。随着初始动能的增加,质子在顽辉石中的射程有显著提高,由约 5 nm(0.3 keV),提高到了约 40 nm(3.0 keV)。

1.1.3 终止位置 由于质子在顽辉石中做折线运动,因此质子的终止位置需要在三维坐标系中,通过分析质子在 3 个坐标轴(即深度和入射截面)上的投影距离来确定。图 3 为相同坐标系下 1×10^5 个能量分别为 0.3、1.0、3.0 keV 的质子注入顽辉石后的终止位置。Z 轴表示入射质子在入射方向上的行进距离,而 X 和 Y 轴则表示入射质子在入射截面上偏

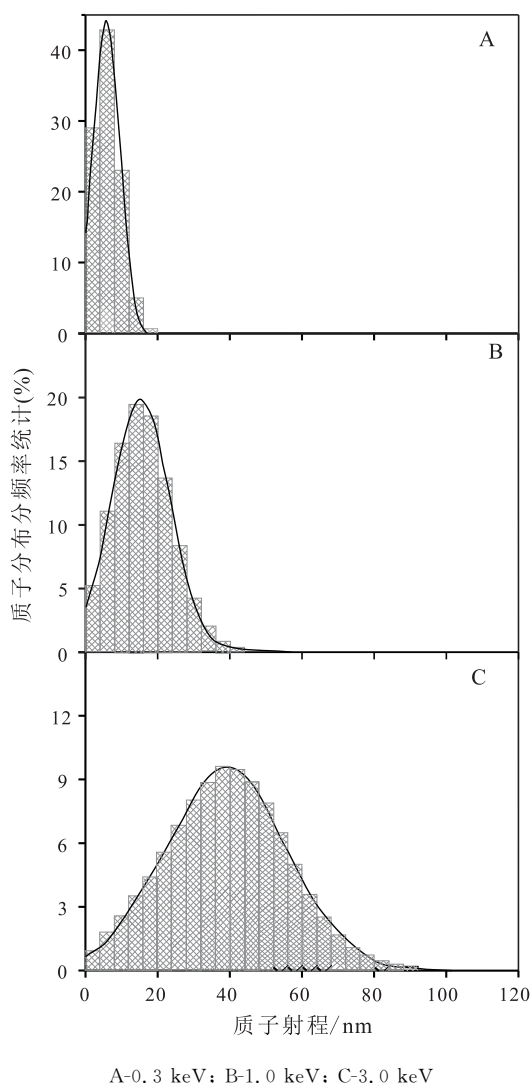


图2 不同能量的质子在顽辉石中的浓度分布

Fig. 2 Concentration distribution of protons in enstatite

离入射原点 $[0,0,0]$ 的程度。由图3可见,碰撞导致的折线运动使入射质子在顽辉石中的终止位置是随机离散分布的,离散程度与粒子的初始能量呈正相关关系。这是由入射过程中质子与晶格原子之间不确定的碰撞角度、能量损失以及碰撞次数所决定的。初始能量越高,则质子的碰撞次数越多,运动方向越多样,运动路径越长,终止位置分布越离散,造成辐射损伤区的范围也越广泛。

由以上结果可知,质子的初始能量是决定其在顽辉石中射程、浓度分布以及终止位置最主要的因素。0.3~3.0 keV 质子在顽辉石中的平均射程5~40 nm,小于月壤中辉石颗粒微观环带的厚度(<200 nm)。推测主要有3个原因:一是除平均射程外,最大射程也是评价质子分布深度的重要指标,3.0 keV 质子的最大射程已经达到了100 nm,接近月壤辉石环带的厚度;二是太阳风中的He离子具

有更高的能量(1.2~12 keV),因此入射深度更大,也能够引起更大范围晶格结构的破坏;三是其它作用,例如微陨石轰击引起的蒸汽离子沉积也可能会引起月壤微观环带厚度的增加。此外,通过分析还发现,入射质子在顽辉石中并非均匀分布,其最高浓度分布在平均投影射程附近。这说明该部位的晶格损伤程度应该高于颗粒表面和最大投影射程部位,有可能最早实现晶体结构的非晶化。

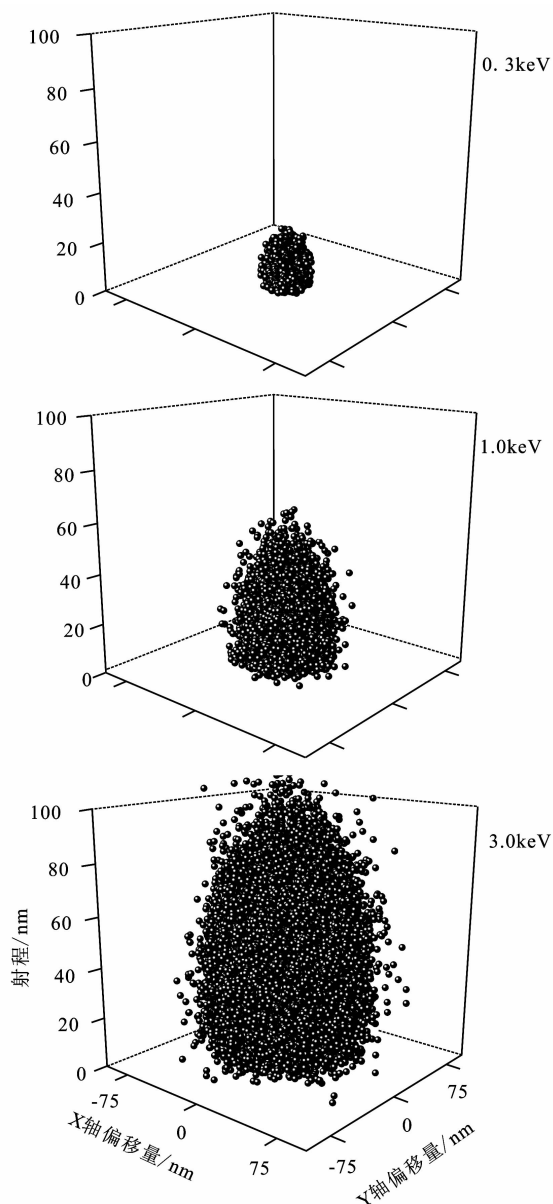


图3 质子在顽辉石中的终止位置

Fig. 3 Final position of the implanted protons in enstatite

1.2 溅射产额

溅射产额(sputtering yield, Y)是评价入射粒子溅射产出的主要指标,其计算方法为: $Y = \text{溅射离子数} / \text{入射离子数}$ 。由图4可知,相同注入条件下,顽辉石中 $Y_{\text{O}} > Y_{\text{Mg}} > Y_{\text{Si}}$,因此溅射后 Mg/Si 与 O/Si

均有不同程度的降低,相似的实验结果也出现在 Demyk 等^[12]利用离子注入机进行的 He 离子注入橄榄石的实验中。在入射粒子能量不变前提下,靶原子的质量越大则通过碰撞获得的能量越小,因此引起溅射的概率越低,导致不同靶原子间的溅射产额产生差异。此外,由图 4 还可见,不同种类靶原子的溅射产额均在入射质子能量约 0.47 keV 时达到最大值,高于或低于这一能量均会引起溅射产额的降低,这一规律符合 Nastasi 和 Mayer 的研究结果^[13]。不同元素溅射产额的差异会导致被溅射的顽辉石中出现化学组成的失衡,即发生溅射范围内氧元素的亏损和金属阳离子的相对过量,这与月壤中钛铁矿颗粒表面的内层环带特征基本吻合^[14]。

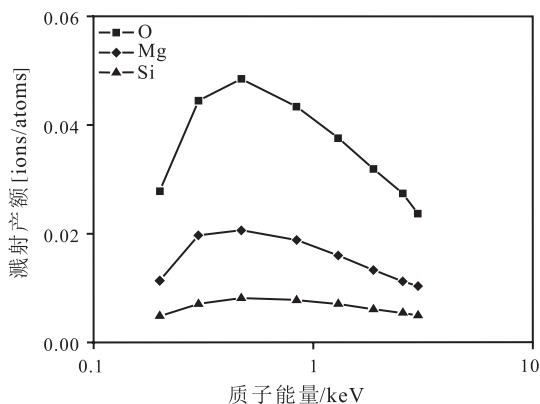


图 4 0.2~3.0 keV 质子对顽辉石的溅射产额

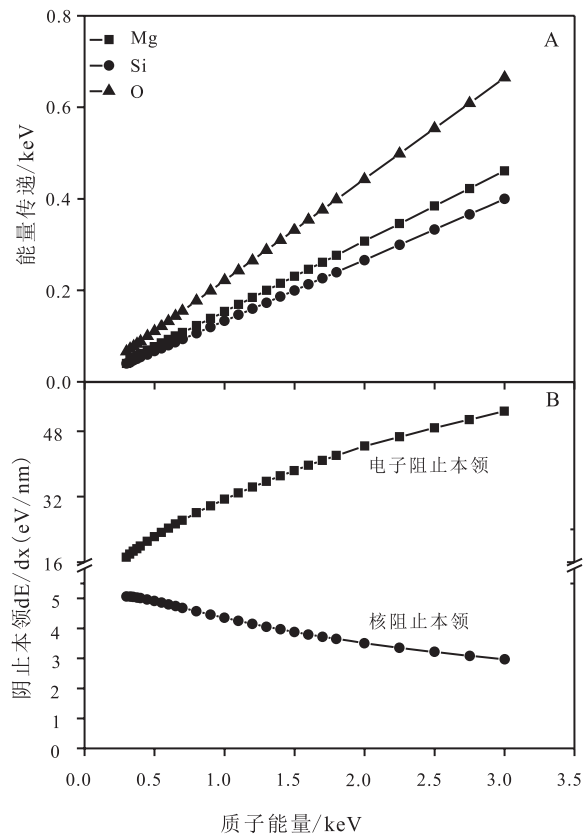
Fig. 4 Sputtering yield of enstatite under the radiation of 0.2~3.0 keV protons

2 辐射损伤机制分析

在顽辉石的质子辐射损伤过程中,入射质子与顽辉石碰撞,将能量传递给矿物中的 Mg、Si 和 O 等晶格原子(图 5A)。碰撞后质子的能量降低速度减慢,晶格原子则获得能量做反冲运动。质子和反冲粒子继续与晶格之中的其它粒子发生碰撞,直至自身能量降低到引起矿物晶格原子发生位移的阈能之下后,最终停留在顽辉石晶格之中。当载能粒子在矿物晶格中穿行时,其能量损失可以分为两部分,一部分用于靶原子核做反冲运动的能量,可以用核阻止本领 $(-dE/dx)_n$ 来表示;另一部分是用来激发或者电离靶原子核外电子的能量,可以用电子阻止本领 $(-dE/dx)_e$ 表示。通常可以近似认为这两种能量损失过程是独立的,即入射粒子在单位路径上的总能量损失(即总阻止本领)为:

$$(-dE/dx) = (-dE/dx)_n + (-dE/dx)_e \quad (2)$$

电子阻止本领导致顽辉石中的电离度增加,即



A-0.3~3.0 keV 质子在弹性碰撞中分别传递给 Mg、Si、O 原子的最大能量;B-0.3~3.0 keV 质子辐射过程中通过核阻止本领 (dE/dx_{nucl}) 与电子阻止本领 (dE/dx_{elec}) 损失的能量

图 5 质子在顽辉石中的能量传递及能量损失过程

Fig. 5 Energy transformation and energy loss of protons in enstatite

入射质子与顽辉石中晶格原子的核外电子发生非弹性碰撞使电子脱离原子核束缚成为自由电子,导致顽辉石中出现过剩空穴和电子密度。核阻止本领则导致顽辉石的晶格原子发生位移,即入射质子与顽辉石中晶格原子的原子核发生弹性碰撞使 Mg、Si、O 原子脱离原有位置,在顽辉石中产生大量空位、间隙原子等。电离与位移的评价指标为电离度与晶格损伤分布,分别表示自由电子、位移原子、晶格空位及替代原子在深度剖面上的浓度分布。

由图 5B 可知,顽辉石对于质子的电子阻止本领高于核阻止本领。这说明,在质子辐射过程中,顽辉石对入射质子的阻止、慢化主要是源于顽辉石中核外电子与质子之间的相互作用。并且随着初始动能的增加,入射质子需要在电子碰撞上消耗更多的能量,而在核碰撞上消耗的能量逐渐减小。

2.1 能量传递

在质子与顽辉石晶格原子的碰撞过程中,只有当晶格原子从质子那里获取的能量超过其位移阈能

时,才有可能脱离其原来的晶格位置形成晶格损伤。当入射的质子与顽辉石中的晶格原子发生弹性碰撞时,质子传递给晶格原子的能量为:

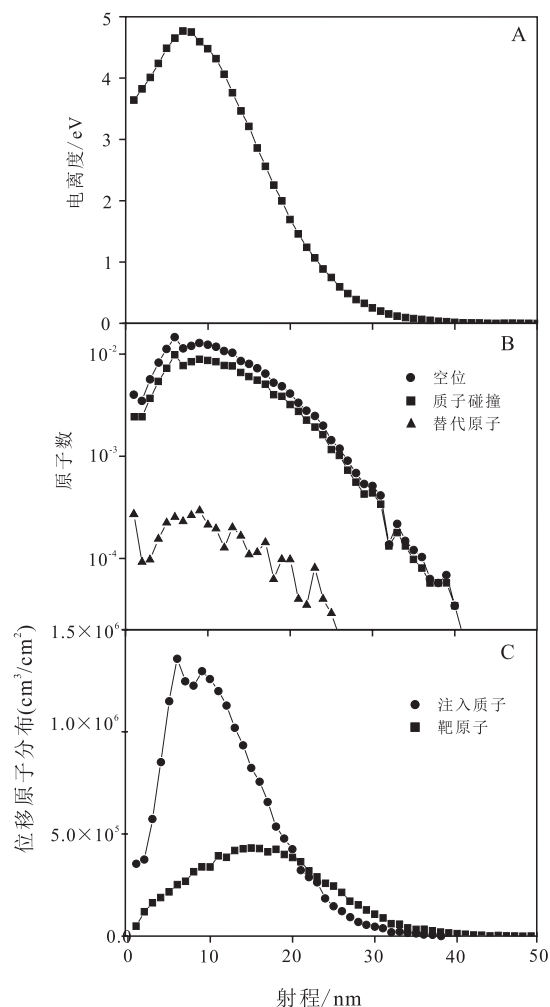
$$E_r(\theta) = \frac{4M_p M_t}{(M_p + M_t)^2} E_p \cos^2 \theta \quad (3)$$

式中: E_r 是质子传递给晶格原子的能量, eV; M_p 、 M_t 分别为入射粒子和靶原子的质量, g; E_p 为入射粒子初始动能, eV; θ 为质心系下得散射角(极角)。

根据图 5A, 当 $\theta=0^\circ$ 时 0.3~3 keV 质子在弹性碰撞中传递给 Mg、Si、O 原子的最大能量均随着质子能量的升高而线性增大; 分别位于 46~460 ($Mg_{ET,max}$), 40~400 ($Si_{ET,max}$) 和 66~665 eV ($O_{ET,max}$) 范围内, 并且与原子质量呈正相关关系, 即 $Si_{ET,max} < Mg_{ET,max} < O_{ET,max}$ 。矿物中晶格原子的位移阈能取决于原子的种类、结合键的强度等并受晶格方向制约。利用不同的理论方法计算得到的位移阈能具有较大差别^[15,16], 但一般认为硅酸盐矿物中各晶格原子的平均位移阈能小于 100 eV。具有平均速度的太阳风质子(≈ 468 km/s, 0.8 keV)能够传递给晶格原子的最大动能分别为 Mg:123 eV; O:177 eV; Si:107 eV。以此推断, 太阳风中达到或者超过平均速度的质子能够引起顽辉石中各种晶格原子的位移。但由于太阳风质子的初始动能有限, 碰撞级联不会持续太久, 即入射质子在经过有限次数的碰撞后随着能量的损耗而停滞在矿物晶格中。这直接缩短太阳风质子在矿物中的射程, 引起的辐射损伤也有限。这也是质子在顽辉石中的射程小于环带厚度的原因之一。

2.2 辐射损伤

由图 6 可知, 无论是代表电子碰撞强度的电离度(图 6A)还是代表核碰撞强度的晶格损伤程度(图 6B 和图 6C)均随入射深度的增加而呈现先升后降的趋势。原因可能是质子在入射之初由于动能较高导致其碰撞后的运动方向基本保持不变。然而, 此时的质子虽然能量较高但由于发生核碰撞和电子碰撞的范围局限在入射方向周围, 因此产生的辐射损伤和电离度的浓度较低。随着运动距离的增加, 质子的动能不断降低, 碰撞后的运动方向开始随机分布, 由基本保持垂直入射逐渐转变为随机运动, 导致发生碰撞的范围大幅增加, 因此无论是辐射损伤还是电离度均有所增加。由图 1 和图 2 可知, 1 keV 质子在顽辉石中的平均射程以及最高浓度均位于 13~14 nm。因此, 在入射质子的能量大部分消耗在平均射程位置后, 随着质子动能的降低, 通过碰撞引起的晶格损伤和电离开始下降。



A-电离度分布;B-空位与替代原子分布;C-位移原子分布
图 6 1 keV 质子注入顽辉石后的晶格损伤分布情况
(注入质子个数 1×10^5)

Fig. 6 Distribution of radiation damage in enstatite after injection of 1×10^5 keV protons

由图 6 可知, 入射质子的最大浓度分布深度与晶格损伤、电离度的分布深度基本一致, 而位移靶原子的最大浓度分布位置则相对更深。可能是入射质子质量较小, 在与晶格原子发生碰撞后, 其运动轨迹变化较大, 导致偏离原来的运动方向, 从而使碰撞范围局限在碰撞点附近。因此, 代表电子碰撞以及核碰撞的各项指标均同时达到最大, 而靶原子在碰撞后获得了一部分能量, 使其能够具有一定的速度运动到达比碰撞点更深的位置。

图 6-B 显示出, 替代原子的数量远小于晶格空位, 这说明碰撞产生的晶格空位没有完全被位移原子所充填, 这是造成顽辉石辐射损伤的重要原因之一。在 25 nm 深度之前, 晶格空位的数量大于发生碰撞的质子的数量, 而在超过 25 nm 之后, 两者逐渐趋于近似, 但晶格空位的数量仍然略大于发生碰

撞的质子的数量。这说明,初始入射时,由于动能较高,质子能够形成多于自身数量的晶格空位,而随着运动路径的增加,质子通过碰撞致使自身能量不断衰减,因此能够产生的晶格空位的数量在逐渐减小,最后两者趋于近似。

除此之外,图 6-C 显示出在深度小于 22 nm 时,注入质子的浓度远大于位移靶原子的浓度,而当深度大于 22 nm 后,位移靶原子的浓度则超过质子。分析其原因主要为,在 22 nm 的深度之前,由于入射质子的动能较高,靶原子能够通过碰撞获得较多的能量。而随着运动路径的增加,能够到达 22 nm 深度的质子数目不断减少。但此时的质子由于自身能量较高,还能够产生相当数量的位移靶原子。此时,一定数量的之前碰撞产生的位移靶原子由于动能较高,也能够运动到这一深度,两者相加使位移靶原子的数目总和超过了质子。此后,随着深度的增加,不仅原位产生的位移靶原子,而且从之前位置运动过来的位移靶原子的数目均在减少,使总数逐渐与入射质子的数目趋于一致。

3 结 论

通过对质子在顽辉石中辐射过程的模拟研究可知,太阳风质子在顽辉石中的投影射程 R_p 约为 5~40 nm,平均投影射程为 16 nm,小于月壤中顽辉石颗粒表面非晶质环带层的厚度(约 20~100 nm,平均 60 nm)。由此推测,太阳风质子不是决定月壤顽辉石颗粒表层微观环带厚度的主要因素。能量更高的 He 离子及微陨石轰击引起的蒸汽离子沉积可能是引起环带厚度增加的重要原因。太阳风质子对顽辉石具有明显的溅射作用,能够导致 Mg/Si 与 O/Si 不同程度的降低。随着入射剂量的提高,质子能够显著改变顽辉石的化学组成。顽辉石的辐射损伤过程表明,速度较高的太阳风质子能够在顽辉石中造成明显的晶格损伤。相对于原子核的碰撞,靶原子外层电子的阻止作用消耗了入射质子更多的能量,并且随着质子能量的增加而变得更为显著。由以上分析可知,随着辐射效应的累积,太阳风质子不仅能够通过溅射作用改变月球表面矿物的化学组成,也能够通过辐射损伤,改变矿物的晶体结构,使之非晶化,改变矿物的化学组成,从而最终对月表矿物的演化过程造成显著影响。

参考文献 (References):

[1] Dran J C, Durrieu L, Jouret C, Maurette M. Habit and tex-

ture studies of lunar and meteoritic materials with a 1 MeV electron microscope[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1970, 9(5): 391-400.

[2] Bibring J P, Duraud J P, Durrieu L, Jouret C, Maurette M, Meunier R. Ultrathin amorphous coatings on lunar dust grains [J]. *Science*, 1972, 175: 753-755.

[3] Keller L P, McKay D S. The nature and origin of rims on lunar soil grains [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61 (11): 2331-2341.

[4] Fu X H, Zou Y L, Zheng Y C, Ouyang Z Y. Effects of space weathering on diagnostic spectral features: Results from He⁺ irradiation experiments[J]. *Icarus*, 2012, 219(2): 630-640.

[5] Ziegler J F. SRIM-2003[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*; 2004, 219-220: 1027-1036.

[6] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P. SRIM- The stopping and range of ions in matter [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*; 2010, 268(11-12): 1818-1823.

[7] Carrez P, Demyk K, Cordier P, Gengembre L, D'Hendecourt L, Jones A P, Leroux H. Low-energy helium ion irradiation-induced amorphization and chemical changes in olivine: Insights for silicate dust evolution in the interstellar medium[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2002, 37(11): 1599-1614.

[8] Jager C, Fabian D, Schrepel F, Dorschner J, Hening T, Wesch W. Structural processing of enstatite by ion bombardment[J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2003, 401(1): 57-65.

[9] Veiller L, Crocombette J P, Ghaleb D. Molecular dynamics simulation of the α -recoil nucleus displacement cascade in zirconolite [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 306: 61-72.

[10] Robert F, Wimmer S. The composition of the solar wind[J]. *Advance in Space Research*, 2002, 30(1): 23-32.

[11] Heiken G H, Vaniman D T, French B M. Lunar sourcebook: A user's guide to the moon[M]. New York: Cambridge University Press, 1991: 27-60.

[12] Demyk K, Carrez P, Leroux H, Cordier P, Jones A P, Borg J, Quirico E, Raynal P I, d'Hendecourt L. Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He⁺ irradiation[J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2001, 368: 38-41.

[13] Nastasi M, Mayer J W. Ions implantation and synthesis of materials[M]. Berlin: Springer, 2006: 1-257.

[14] Christoffersen R, Keller L P, McKay D S. Microstructure, chemistry, and origin of grain rims on ilmenite from the lunar soil finest fraction [J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 1996, 31: 835-848.

[15] Agnew P. Displacement thresholds in sapphire[J]. *Philosophical Magazine A*, 1992, 65(2): 355-361.

[16] Moreira P A F P, Devanathan R, Yu J, Weber W J. Molecular-dynamics simulation of threshold displacement energies in zircon[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*; 2009, 267: 3431-3436.