

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



10532/

ЭКЗ. ЧИТ. ЗАЛА

P14 - 10532

В.С.Барашенков

ДИСПЕРСИЯ ПОР ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ

1977

P14 - 10532

В.С.Барашенков

ДИСПЕРСИЯ ПОР ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ

ОИЯИ
БИБЛИОТЕКА

Барашенков В.С.

P14 - 10532

Дисперсия пор ядерных фильтров

Рассмотрена статистическая теория перекрытий пор в ядерных фильтрах: вероятности перекрытий различных типов, дисперсия эффективных размеров пор, средние значения продольного и поперечного диаметров перекрывающихся пор, изменение пористости фильтра и т.д. Особенно детально изучен случай малой пористости ($P \leq 10\%$).

Работа выполнена в Лаборатории вычислительной техники и автоматизации ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Parashenkov V.S.

P14 - 10532

Dispersion of Pores in Nuclear Filters

Statistical theory of pore overlap in nuclear filters is considered: probabilities of overlaps of various types, dispersion of pore effective sizes, mean values of longitudinal and transverse diameters of overlapping pores, changing in filter porosity etc. A special attention is given to the case of low porosity ($P \leq 10\%$).

The investigation has been performed at the Laboratory of Computing Techniques and Automation, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

1. Введение

Характерной особенностью ядерных фильтров - дырчатых мембран из тонких полимерных пленок - является правильная цилиндрическая форма фильтрующих каналов с постоянным калиброванным значением диаметра. Этим ядерные фильтры отличаются от всех других типов фильтрующих материалов, где имеется большое число неодинаковых по форме и неравных по размерам перекрывающихся полостей и каналов /см., например, работы^{/1-5/}, где можно найти дальнейшую библиографию/. Простота структуры ядерных фильтров позволяет проводить точный математический расчет их параметров.

Поскольку пучок ионов, с помощью которого изготавливаются ядерные фильтры, распределяется по поверхности облучаемой пленки статистически равномерно, то при увеличении дозы возрастает число случаев, когда ионы проходят сквозь пленку на малых расстояниях друг от друга, благодаря чему при последующей химической обработке пленки отдельные каналы сливаются с соседними и возникает дисперсия размеров и формы пор.

Слияния каналов существенно снижают качество ядерных фильтров. Для устранения этого дефекта применяются различные меры. Например, фирма "НУКЛЕПОРЫ" для облучения пленки использует осколки деления, которые пересекают пленку под различными углами. Поэтому сквозные каналы остаются не слившимися даже в том случае, если перекрываются их выходные отверстия^{/5/}. Однако при этом возникает дисперсия

размеров пор из-за различия заряда осколков и отличий в условиях протравливания каналов различной длины /особенно для очень малых пор, когда отношения длины канала к его диаметру $l/D \gg 10$ /. Поэтому иногда предпочтительнее использовать пучки с параллельными траекториями ионов и сравнительно небольшие дозы облучения, когда вклад перекрытий еще незначителен, а пропускная способность фильтра остается на приемлемом уровне.

Целью данной статьи является расчет зависимостей, связывающих дозу облучения с числом перекрытий входных отверстий каналов, изучение влияния слияния каналов на различные параметры, характеризующие качество ядерных фильтров.

Предполагается, что траектории ионов, а, следовательно, и оси фильтрующих каналов параллельны друг другу.

2. Полная вероятность перекрытия пор

Если N - среднее число ионов, приходящихся на 1 см^2 облученной поверхности пленки, то вероятность обнаружения n пор на площади S определяется распределением Пуассона

$$\omega_n(S) = \frac{(NS)^n}{n!} e^{-NS} \quad /1/$$

При этом вероятность того, что две соседние поры разделены расстоянием r , равна

$$dW = \omega_0(S) \omega_1(\Delta S) = 2\pi N r e^{-N\pi r^2} dr, \quad /2/$$

где $\omega_0(S)$ - вероятность того, что внутри круга с радиусом r вокруг произвольно выбранной поры мы не встретим ни одной другой поры, а $\omega_1(\Delta S)$ - вероятность обнаружения поры на периферии этого круга в кольце с площадью $\Delta S = 2\pi r dr$.

Вероятность перекрытия двух пор с одинаковым радиусом $D/2$

$$W = 2\pi N \int_0^D r e^{-N\pi r^2} dr = 1 - e^{-4P}, \quad /3/$$

где $P = \pi D^2 N / 4$ - пористость фильтра.
Для малой пористости ($P \ll 1$)

$$W = 4P - 8P^2 + 10,67P^3 + O(P^4) \approx 4P \quad /4/$$

и очень быстро возрастает с увеличением P .

На практике формулой $W = 4P$ удобно пользоваться, когда $P \leq 0,1$ /см. рис. 1/.*

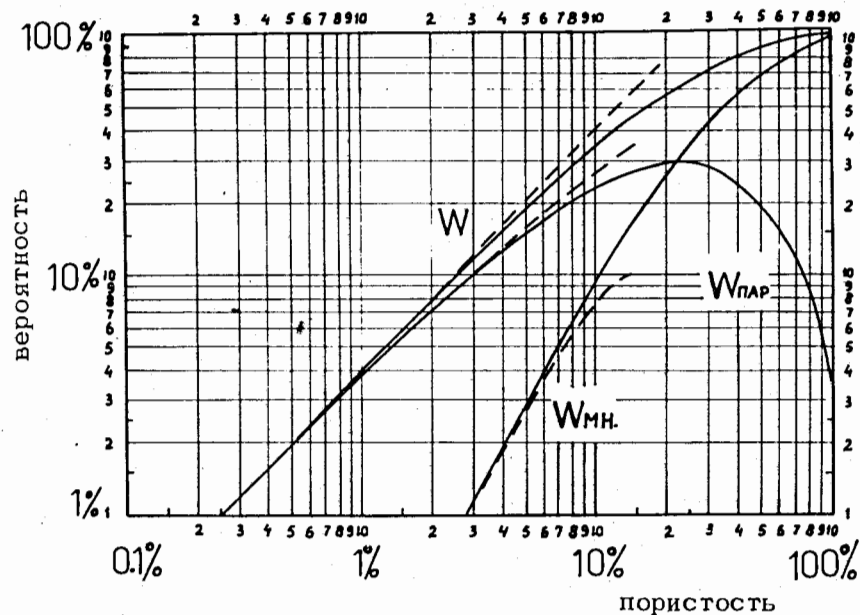


Рис. 1. Вероятность перекрытий пор при различной пористости фильтра $P = \pi ND^2 / 4$. Сплошные кривые - расчет по точным формулам, пунктир - соответствующие приближенные степенные зависимости.

* При $P = 0,05$ и $P = 0,1$ погрешность простой формулы $W = 4P$ составляет соответственно 10 и 20%.

Величина W представляет собой суммарную вероятность любых многократных перекрытий пор, причем все эти случаи одновременно сопровождаются и двукратными перекрытиями пор.

Вследствие перекрытий пор происходит уменьшение пористости фильтра:

$$P_c \text{ учетом } = \pi D^2 N/4 - \langle S \rangle N/2, \quad /5/$$

перекр.

где $\langle S \rangle$ - средняя площадь перекрытия двух соседних пор. Если пористость $P = \pi D^2 N/4$ не велика и вклад многократных перекрытий мал, то

$$\langle S \rangle = 4 \int_0^D W(x) dx \int_0^{\phi_m} d\phi \int_0^R r dr,$$

где $W(x) = 2\pi N x e^{-N\pi x^2}$ - вероятность расположения двух пор на расстоянии x /ср. /3//, $\rho = x/2 \cos \phi$, $\cos \phi_m = x/D$, $D = 2R$ /см. рис. 2/.

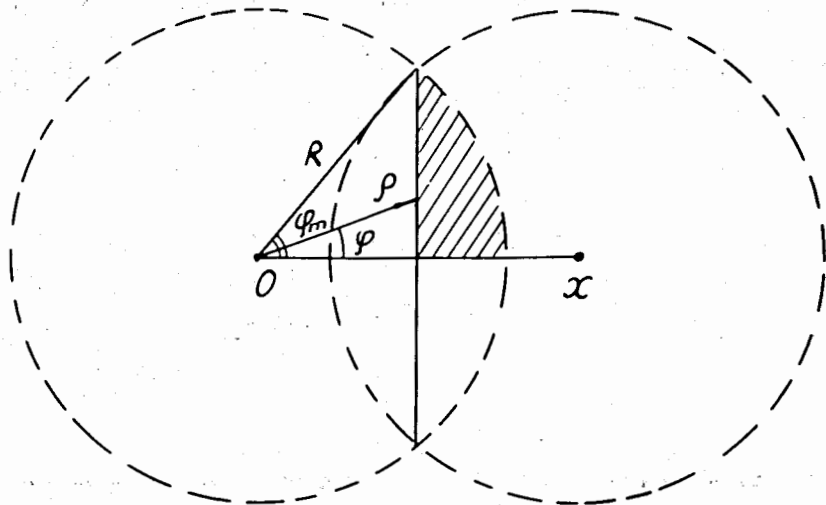


Рис. 2. Перекрытие двух пор с диаметрами $D = 2R$. Центры пор находятся на расстоянии x один от другого.

После простых преобразований

$$\langle S \rangle = 2 \int_0^D W(x) dx \int_0^{\phi_m} (R^2 - x^2/4 \cos^2 \phi) d\phi = \frac{\pi}{2} D^2 P f(P),$$

$$f(P) = \frac{8}{\pi} \int_0^1 \xi e^{-4P\xi^2} (\arccos \xi - \xi \sqrt{1-\xi^2}) d\xi \approx \frac{1}{2} + O(P).$$

Таким образом, пористость фильтра

$$P_c \text{ учетом } = P[1 - P f(P)] \approx P(1 - P/2) + O(P^3). \quad /6/$$

перекр.

Требование механической прочности фильтра обычно ограничивает пористость значением, не превосходящим 10-20%; при этом уменьшение пористости из-за наложений не превышает 0,5-1%, и его можно не учитывать.

3. Вероятность многократных перекрытий

Вероятность конфигурации, при которой три поры разделены интервалами r_1 и $(r_2 - r_1)$, как это показано на рис. 3, получается простым обобщением соотношения /2/ и равна

$$d^2 W_{\text{МН}} = \omega_0(S_1) \omega_1(\Delta S_1) \omega_0(S_2) \omega_1(\Delta S_2). \quad /7/$$

Здесь $\omega_0(S_1)$ и $\omega_0(S_2)$ - вероятности событий, когда внутри круга S_1 и кольцевой области S_2 , расположенных вокруг некоторой произвольно выбранной поры, нет ни одной другой; $\omega_1(\Delta S_1)$ и $\omega_1(\Delta S_2)$ - вероятности обнаружения по одной поре внутри колец $2\pi r_1 dr_1$ и $2\pi r_2 dr_2$.

Легко видеть, что три поры перекрываются при любом их относительном расположении лишь при условии $r_2 \leq D$. Если же $r_2 > D$ и одновременно $r_1 \leq D$, то перекрытие пор происходит лишь внутри угла

$$\phi(r_1, r_2) = \pm \arccos[(r_2^2 + r_1^2 - D^2)/2r_1 r_2]. \quad /8/$$

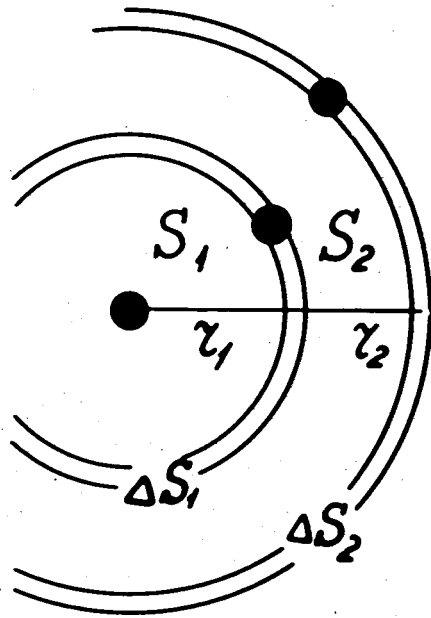


Рис. 3. Расчеты вероятности многократных перекрытий пор.

/Это сразу же следует из теоремы косинусов для треугольника, соединяющего центры пор на рис. 4/.

Соответственно полная вероятность многократных перекрытий

$$\begin{aligned}
 W_{\text{МН}} &= \int_0^D dr_1 \int_{r_1}^{r_1+D} dr_2 \frac{d\phi}{\pi} \frac{d^2 W_{\text{МН}}}{dr_1 dr_2} = & /9/ \\
 &= (2\pi N)^2 \int_0^D r_1 dr_1 \int_{r_1}^D r_2 e^{-N\pi r_2^2} dr_2 + \int_0^D \frac{r_2}{D} \text{arc cos } \phi(r_1, r_2) \times \\
 &\times e^{-N\pi r_2^2} dr_2 \} = 1 - e^{-4P} (1 + 4P) + \\
 &+ \frac{64P^2}{\pi} \int_0^1 \xi d\xi \int_1^{\xi+1} \xi_1 \text{arc cos}[(\xi_1^2 + \xi^2 - 1)/2\xi\xi_1] e^{-4P\xi_1^2} d\xi_1.
 \end{aligned}$$

Это выражение учитывает вероятность любых конфигураций пор, при которых три из них перекрываются. Кроме вероятности перекрытия группы, состоящей точно из трех пор, в это выражение входят также вероятности перекрытия четырех, пяти и большего числа пор, т.к. в каждом из этих событий обязательно происходит перекрытие трех пор*.

Зная величину полной вероятности W и вероятность многократных перекрытий $W_{\text{МН}}$, можно определить важную для практических приложений вероятность только лишь парных слияний пор:

$$W_{\text{пар}} = W - W_{\text{МН}} \quad /10/$$

Если пористость не велика, то выражения /9/, /10/ можно разложить в ряд:

$$W_{\text{МН}} = 14,6P^2 - 68,9P^3 + O(P^4), \quad /11/$$

$$W_{\text{пар}} = 4P - 22,6P^2 + 79,6P^3 + O(P^4). \quad /12/$$

* В общем случае вероятность перекрытия n и большего числа пор W_n выражается многократным интегралом по радиальным и угловым переменным от произведений $\prod_{i=1}^{n-1} \omega_0(S_i) = e^{-N\pi r_i^2}$ и $\prod_{i=1}^{n-1} \omega_1(\Delta S_i) = (2\pi N)^{n-1} \prod_{i=1}^{n-1} r_i dr_i$.

При малой пористости экспоненту можно заменить на единицу и с точностью до членов $O(P^n)$

$$W_n = \text{const} (2\pi N)^{n-1} = \text{const} P^{n-1}.$$

Точно так же зависит от P вероятность перекрытия группы из n пор:

$$W_{n \text{ (точно)}} = W_n - W_{n-1} = \text{const} \cdot P^{n-1},$$

$$W_{n \text{ (точно)}} / W_{(n-1 \text{ точно})} = \text{const} \cdot P.$$

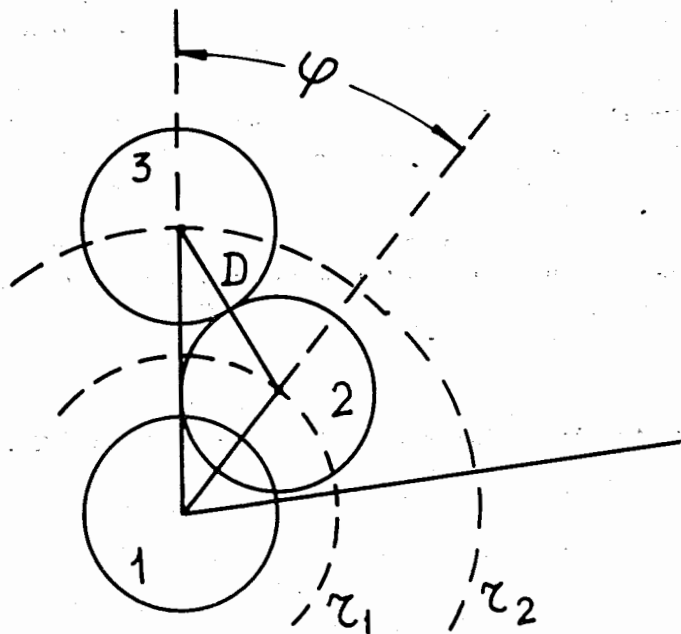


Рис. 4. Перекрывание трех пор с диаметрами D . ϕ - угол, внутри которого происходит перекрывание пор 2 и 3; $r_1 \leq D$; $r_2 \leq 2D$.

Первое из этих выражений может с хорошей точностью использоваться при всех $P \leq 0,1$ /см. рис. 1/. Область применения разложения /12/ значительно уже. В частности, уже при $P = 0,05$ погрешность в /12/ составляет около 30%. Практически более удобным оказывается использование простого выражения

$$W_{\text{пар}} = 1 - e^{-4P} - P^2(14,6 - 68,9P) + O(P^4), \quad /13/$$

погрешность которого при $P = 0,05$ составляет около 10% /см. рис. 1/.

В табл. 1 расчетные значения вероятностей перекрытий сравниваются с результатами непосредственных микроскопических измерений, выполненных в группе

Таблица 1

P %	9,2 (I2)		12,6 (I5)		17,6 (2I,5)		27,7 (32,5)	
	Теория	Опыт	Теория	Опыт	Теория	Опыт	Теория	Опыт
W	30,8(38)	38,3±7,2	39,6(45)	45,3±8,5	50,5(55)	55,3±7,6	67,0(75)	75,4±17,8
$W_{\text{МН}}$	8,3(12,5)	18,3±8,3	13,5(17,5)	17,9±7,3	22(28,5)	33,2±6,9	38,5(46)	57,3±16,7
$W_{\text{пар}}$	22,3(24,5)	20,0±8,4	25,5(27,5)	27,5±7,8	28,7(29,5)	22,1±6,5	28,3(26,5)	18,2±13,6

С.П.Третьяковой*. Как видно, экспериментальные значения W и W_{MH} оказываются систематически завышенными по сравнению с теорией. По-видимому, это указывает на завышение величины пористости P при измерениях /в силу ряда причин увеличение электронного микроскопа было известно не очень точно/. Если экспериментальные значения P несколько сдвинуть, то согласие становится значительно лучшим. "Сдвинутые значения" P и соответствующие им теоретические вероятности перекрытий указаны в скобках**.

4. Дисперсия размеров и формы

При парных перекрытиях пор образуются вытянутые поры с поперечными и продольными размерами D_{\perp} и D_{\parallel} . В случаях перекрытия более чем двух пор образуются поры сложной формы. Когда число таких перекрытий велико, ядерные фильтры утрачивают свое основное свойство - точную калибровку размеров фильтрующих каналов и приближаются к другим типам мембранных фильтров. Мы не будем рассматривать этот случай, предполагая, что основной вклад дают парные перекрытия. При этом условии каждый 1 см^2 поверхности фильтра содержит $N(1-W)$ цилиндрических каналов с диаметром D и NW каналов, сечения которых характеризуются параметрами D_{\perp} и D_{\parallel} .

* Экспериментальная вероятность $W = (\text{число всех перекрывающихся пор})/N$, где N - полное число пор на данной площади фильтра; $W_{MH} = \sum_{n \geq 3} p_n$ (число перекрытий

из n пор)/ N ; $W_{\text{пар}} = 2 \cdot (\text{число парных перекрытий})/N$.

** В исследованной области $P = 10 \div 30\%$ зависимость $W_{\text{пар}}(P)$ значительно слабее, чем $W(P)$ и $W_{MH}(P)$ /см. рис. 1/; неточности определения пористости на величине $W_{\text{пар}}$ сказываются меньше, поэтому и согласие теории и эксперимента для $W_{\text{пар}}$ оказывается лучшим.

Средние значения этих параметров

$$\langle D_{\perp} \rangle = \int_0^D D_{\perp} W_{\perp}(D_{\perp}) dD_{\perp}, \quad \langle D_{\parallel} \rangle = \int_D^{2D} D_{\parallel} W_{\parallel}(D_{\parallel}) dD_{\parallel}, \quad /14/$$

где распределения

$$W_{\perp}(D_{\perp}) = \frac{W(\sqrt{D^2 - D_{\perp}^2}) D_{\perp}}{W \cdot \sqrt{D^2 - D_{\perp}^2}}, \quad W_{\parallel}(D_{\parallel}) = \frac{W(D_{\parallel} - D)}{W}, \quad /15/$$

$W(x)$ - вероятность расположения двух пор на расстоя-

нии x , $D_{\parallel} = x + D$, $D_{\perp} = \sqrt{D^2 - x^2}$.

Разложив $W(x)$ в ряд по P и используя выражение /4/, нетрудно получить

$$W(D_{\perp}) = \frac{2D_{\perp}}{D^2} \left[1 - 2P \left(1 - 2 \frac{D_{\perp}^2}{D^2} \right) \right] + O(P^2), \quad /16/$$

$$W(D_{\parallel}) = \frac{2}{D} \left(\frac{D_{\parallel}}{D} - 1 \right) \left[1 - 2P \left(1 - 4 \frac{D_{\parallel}}{D} + 2 \frac{D_{\parallel}^2}{D^2} \right) \right] + O(P^2), \quad /17/$$

откуда следует

$$\langle D_{\perp} \rangle = \frac{2D}{3} \left(1 + \frac{2}{5} P \right) + O(P^2) \quad /18/$$

$$\langle D_{\parallel} \rangle = \frac{5D}{3} \left(1 - \frac{4}{25} P \right) + O(P^2). \quad /19/$$

Максимальные значения D_{\perp} и D_{\parallel} равны, очевидно, D и $2D$ *

* Подчеркнем, что средние значения /18/, /19/ относятся лишь к перекрытиям, поэтому при $P \rightarrow 0$ они не обязаны стремиться к одной и той же величине D , в отличие от средних размеров пор фильтра

$$\bar{D}_{\perp} = D(1-W) + \langle D_{\perp} \rangle W \quad \text{и} \quad \bar{D}_{\parallel} = D(1-W) + \langle D_{\parallel} \rangle W.$$

Следует иметь в виду, что количество взвесей с размерами, большими D , которые могут пройти сквозь фильтр, содержащий перекрытия пор, зависит не только от пористости этого фильтра, но также и от геометрической формы фильтруемых частиц. Поскольку $D_{\perp} \leq D$, то парные перекрытия пор вообще не скажутся на качестве фильтрации круглых частиц; число проскоков частиц неправильной формы зависит от конкретного соотношения их продольных и поперечных размеров с величиной D_{\perp} и D_{\parallel} и от расположения этих частиц в потоке фильтруемой жидкости у поверхности фильтра.

Особого рассмотрения требует случай перекрытия очень мелких пор, отстоящих друг от друга на расстояниях, сравнимых с радиусом радиационного повреждения $d \approx 50-100 \text{ \AA}$. В этом случае происходит сложение плотностей радиационных дефектов, и поврежденная область пластика вытравливается как единая пора неправильной формы с большим начальным диаметром $D_0 \approx 2d$. Процесс протравливания таких пор будет происходить несколько отличным образом, и в фильтрах с мелкими порами ($D \sim 2d$) это отразится на дисперсии пор.

Относительное число таких аномальных пор

$$\frac{N_{\text{ан}}}{N} = \int_0^d W(x) dx = 1 - e^{-4P(d/D)^2} \approx \left(\frac{2d}{D}\right)^2 P. \quad /20/$$

Пользуюсь случаем выразить благодарность сотрудникам ЛЯР ОИЯИ С.П.Третьяковой и В.Л.Михееву за критические замечания и многочисленные обсуждения в процессе работы.

Литература

1. Акапьев Г.Н. и др. К методике изготовления ядерных фильтров. ОИЯИ, Б1-14-8214, Дубна, 1974.
2. Барашенков В.С. ОИЯИ, Р14-8979, Дубна, 1975; *Nucleonica*, 1976, 21, p.827.
3. Барашенков В.С., Козлова Т.И., Третьякова С.П. Ядерные фильтры с ультрамалыми порами. ОИЯИ, Б3-14-9660, Дубна, 1975.

4. Третьякова С.П. и др. ОИЯИ, 12-9526, Дубна, 1976.
5. *Nuclepore, Specifications and Physical Properties. Form SPP 10M 5/73, Nuclepore Corporation, Pleasanton, Calif., USA.*
6. Гнеденко Б.В. Курс теории вероятности. Гостехиздат, М., 1954.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 марта 1977 года.