

Каналирование быстрых ионов в фуллереновых кристаллах

© В.В. Афросимов, Р.Н. Ильин, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: r.ilin@pop.ioffe.rssi.ru

Методом Монте-Карло выполнены расчеты движения ионов H^+ и He^+ с энергиями 200 и 2000 keV в кристаллах C_{60} и K_3C_{60} . Показано наличие каналирования в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Определены основные параметры, характеризующие каналирование. Показано, что для регистрации каналирования в пленках C_{60} предпочтительны ионы средних энергий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-18170) и Государственной научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект "Пленка").

Каналирование ионов с энергиями порядка 1–0.1 MeV является эффективным методом исследования совершенства кристаллических пленок. Однако этот метод почти не используется для исследования пленок фуллеренов и соединений на их основе. Причиной этого может быть тот факт, что при температуре 260 K в кристаллах C_{60} происходит фазовый переход от фиксированного состояния, когда фуллерены в кристалле ориентированы относительно друг друга, а атомы углерода образуют атомные цепочки, к свободному состоянию, когда фуллерены свободно вращаются. Таким образом, при комнатной температуре вместо атомных цепочек образуются цепочки фуллеренов, вследствие чего существование каналирования и возможность его использования для структурной диагностики становятся проблематичными.

С целью определения возможности и оптимальных условий каналирования быстрых ионов в фуллереновых кристаллах мы выполнили численное моделирование движения быстрых ионов в таких структурах. При вычислениях была использована программа, основанная на методе Монте-Карло и модели парных столкновений, аналогичная описанной в [1].

Рассматривалось движение ионов H^+ и He^+ с энергиями 230 и 2000 keV в гранцентрированном кубическом кристалле C_{60} с постоянной решетки $a = 1.41$ nm в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ и в кристалле K_3C_{60} в направлении $\langle 100 \rangle$.

В результате расчетов получены зависимости выхода обратнорассеянных ионов Y от угла ψ между направлением пучка и выбранной осью кристалла. Основными характеристиками угловой зависимости выхода $Y(\psi)$ являются характеристический угол каналирования $\psi_{1/2}$ — полуширина на полувысоте $Y(\psi)$, минимальный выход $Y(0)$, выход Y_r при "случайной" ориентации ($\psi \gg \psi_{1/2}$) и минимальный относительный выход $\chi = Y(0)/Y_r$.

Расчеты проводились по трем различным программам: ФС — фиксированное состояние; ССА — свободное состояние (атомы); ССМ — свободное состояние (молекулы).

В программе ФС фуллерены считались ориентированными так, что оси второго порядка были параллельны главным кристаллографическим осям. При расчете кристалл делился на слои, содержащие только атомы, лежащие в плоскости, перпендикулярной выбранному кристаллографическому направлению. Взаимодействие атома углерода и быстрого иона описывалось универсальным потенциалом [2]

$$V(r) = Z_1 Z_2 e^2 r^{-1} \sum_{i=1}^4 \alpha_i \exp(-\beta_i r/a), \quad (1)$$

где $\alpha_i = \{0.1818, 0.5099, 0.2802, 0.02817\}$, $\beta_i = \{3.2, 0.9423, 0.4029, 0.2106\}$ и $a = 0.8853 a_0 / (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})$.

Вероятность ядерного соударения вычислялась по формуле

$$p = K Z_1^2 Z_2^2 E^{-2} (2\pi\sigma^2)^{-1} \exp[-b^2/(2\sigma^2)], \quad (2)$$

где K — постоянная, принятая в расчетах за единицу, b — параметр столкновения, Z_1 и Z_2 — заряды иона и атома, E — энергия иона в момент столкновения, σ — среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний.

После каждого пересечения слоя ионом определялись отклонения последнего в результате рассеяния на ближайших атомах и вероятность ядерного соударения с ближайшим атомом, смещенным из узла решетки в результате тепловых колебаний.

Прямой расчет каналирования при свободном вращении молекул C_{60} с использованием (1,2) требовал дополнительно выбора произвольной ориентации каждого фуллерена, а также расчета в 240 слоях в каждой ячейке вместо 30 для ФС. Такая программа — ССА — была подготовлена, однако из-за очень большого расчетного времени она использовалась только для сравнения каналирования в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$.

Для сравнения результатов при использовании различных ионов и энергий при свободном вращении молекул была подготовлена более быстрая программа — ССМ, в которой в качестве приближения каждая молекула фуллерена заменялась сферой с радиусом R_f , равным

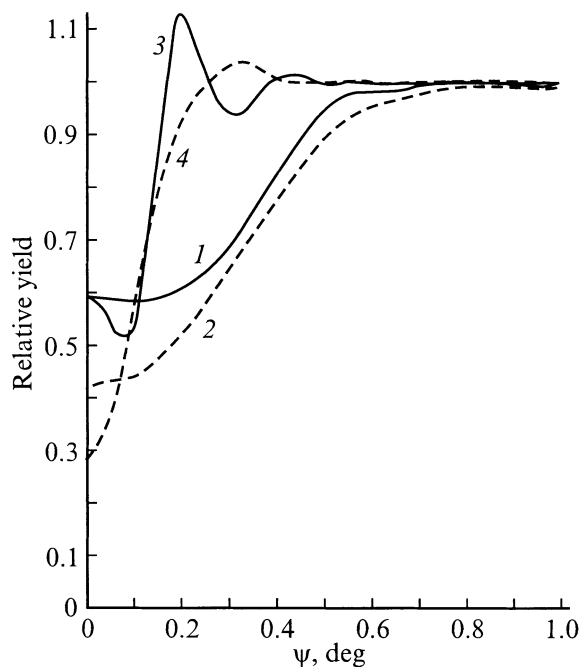


Рис. 1. Расчетные угловые зависимости $Y(\psi)$ для системы $\text{He}^+ - \text{C}_{60}\langle 111 \rangle$. 1, 3 — расчет по программе ССМ, 2, 4 — по ФС. Энергии ионов, MeV: 1, 2 — 0.23, 3, 4 — 2.

радиусу молекулы C_{60} . Вместо взаимодействия ионом рассматривалось взаимодействие иона с элементом поверхности сферы dS . Зависимость потенциальной энергии от расстояния между ионом и элементом dS рассчитывалась по (1). После интегрирования по поверхности сферы потенциальная функция имела вид

$$V_f(R) = Z_1 Z_2 e^2 R^{-1} \sum_{i=1}^4 \gamma_i \exp(-\beta_i R/a), \quad R \geq R_f,$$

$$V_f(R) = Z_1 Z_2 e^2 R^{-1} \sum_{i=1}^4 \delta_i \text{sh}(\beta_i R/a), \quad R \leq R_f, \quad (3)$$

где $\gamma_i = \alpha_1 a N R_f^{-1} \beta_i^{-1} \text{sh}(\beta_i R_f/a)$, $\delta_i = \alpha_1 a N R_f^{-1} \beta_i^{-1} \times \exp(-\beta_i R_f/a)$, $Z_2 = 6$, $N = 60$ (количество атомов в молекуле фуллера), R — расстояние между ионом и центром сферы.

Вероятность ядерного соударения в этом случае вычислялась следующим образом. Вклад dP от каждого элемента сферы dS определялся по (2) и затем умножался на вероятность нахождения атома углерода в элементе dS

$$dP = K Z_1^2 Z_2^2 E^{-2} (2\pi\sigma^2)^{-1} \times \exp[-\rho^2 / (2\sigma^2)] N (4\pi R_f^2)^{-1} dS, \quad (4)$$

$$\rho^2 = B^2 + R_f^2 \sin^2 \theta - 2BR_f \sin \theta \cos \varphi, \\ dS = R_f^2 \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (5)$$

где ρ — параметр удара в системе ион–центр элемента dS , B — параметр удара в системе ион–центр сферы,

θ и φ — полярный и азимутальный углы ($\theta = 0$ — ось, параллельная траектории иона). Зависимость $P(B)$ получалась путем интегрирования (4) и учетом (5) по всей поверхности сферы.

Зависимость угла отклонения иона θ от параметра B вычислялась как

$$\theta(B) = -E^{-1} \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial B} V_f \left(\sqrt{z^2 + B^2} \right) dz, \quad (6)$$

где $V_f(R)$ определяется соотношениями (3).

Сравнение функций $V_f(R)$, $P(B)$ и $\theta(B)$, рассчитанных по (3), (4) и (6), с результатами расчетов соответствующих величин методом Монте-Карло для реальных молекул C_{60} при усреднении 10 000 различных их ориентаций дало практически полное совпадение.

Во всех программах (ФС, ССА, ССМ) после прохождения ионом слоя в 50 нм полная вероятность обратного рассеяния определялась как сумма вероятностей ядерных соударений по всему пути иона внутри такого слоя при каждом значении угла падения ψ . Расчеты велись для пленки толщиной 350 нм.

Использованные в расчетах значения среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний σ составляли 0.019 нм для углерода и 0.022 нм для калия [3].

Зависимость $Y(\psi)$ была рассчитана для протонов с энергией 230 keV по программам ФС, ССА, ССМ и для ионов He^+ (230 и 2000 keV) в C_{60} и H^+ (230 keV) в K_3C_{60} по программе ФС. Некоторые из рассчитанных зависимостей $Y(\psi)/Y_r$ приведены на рис. 1. Полученные значения относительного минимального выхода после прохождения слоя 100 нм приведены в таблице.

Минимальный относительный выход

Ион	Энергия, keV	Программа					
		ССА		ФС		ССМ	
		$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
H^+	230	0.80	0.78	0.32	0.42	0.72	0.73
He^+	230			0.33	0.42	0.68	0.70
He^+	2000			0.32	0.44	0.67	0.68

Каналирование было обнаружено во всех исследованных случаях. Поскольку при фиксированном состоянии молекул C_{60} поток частиц управляется стабильными цепочками атомов углерода, для такого состояния наблюдается более сильное, чем при свободном вращении молекул, снижение величины χ . Анализ движения потока частиц для свободного вращения показывает, что в случае ориентации $\langle 100 \rangle$ ионы пучка фокусируются как в каналы между рядами C_{60} (первый тип фокусировки), так и в окрестности осей, проходящих через центры молекул в этих рядах (второй тип фокусировки). Первый тип является собственно каналированием и характеризуется

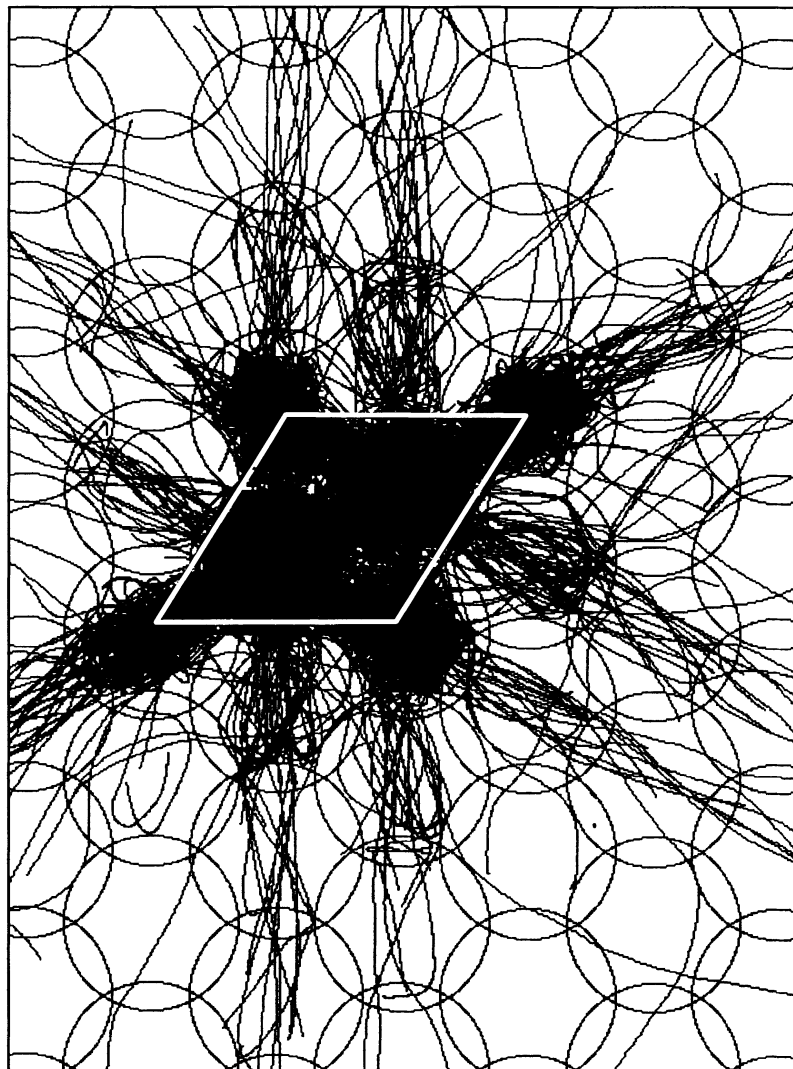


Рис. 2. Визуализация работы программы ССМ для ориентации $\langle 111 \rangle$. Ионы — H^+ , энергия — 230 keV, $\psi = 0$. Круги — проекции молекул C_{60} на плоскость (111) , линии — проекции траекторий ионов. Ромб — область поверхности, заселяемая частицами исходного пучка.

малой величиной минимального выхода, в то время как для фокусировки второго типа характерен минимальный выход, близкий к Y_r ; таким образом, значение χ , полученное в результате расчетов, является средневзвешенным по двум типам фокусировки. Для направления $\langle 111 \rangle$ проекции фуллеренов на плоскость (111) полностью ее перекрывают, и каналирование кажется невозможным, поскольку в этом случае существует только фокусировка второго типа. Однако результаты расчетов показали, что величины χ для ориентаций $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ близки. Это объясняется тем, что в ориентации $\langle 111 \rangle$ происходит усиление фокусировки пучка в окрестности осей, проходящих через центры фуллеренов, что связано с геометрией структуры (рис. 2). Об этом же свидетельствует и наблюдавшийся захват потока частиц в плоскости, перпендикулярные поверхности кристалла. Проекция этих плоскостей расположены между цепочками пересекаю-

щихся сегментов проекций молекул C_{60} . Отметим, что в ориентации $\langle 100 \rangle$ захват частиц в плоскости выражен слабо.

Минимальные относительные выходы для различных зондирующих ионов (H^+ и He^+) оказались близкими. Что касается энергии частиц пучка, то ее повышение с 230 keV до 2 MeV приводит к уменьшению величины $\psi_{1/2}$ от 0.4 до 0.12° (рис. 1), что ужесточает требования к расходимости зондирующего пучка (она должна быть существенно меньше $\psi_{1/2}$) и, кроме того, затрудняет экспериментальное обнаружение каналирования при наличии разориентированных кристаллитов, поскольку для среднего угла разориентации также должно выполняться условие его малости по отношению к $\psi_{1/2}$. Таким образом, использование ионов средних энергий имеет преимущество по сравнению с использованием ионов мегаэлектронвольтных энергий.

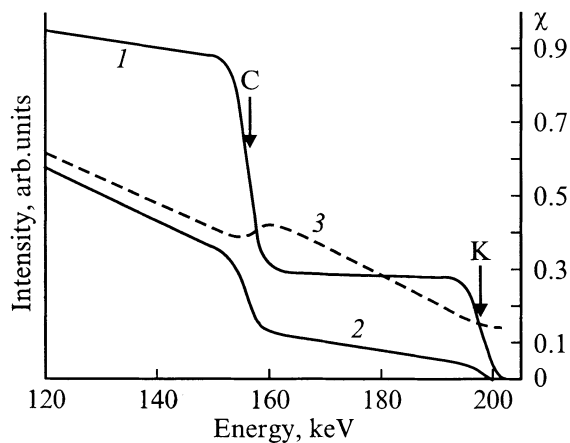


Рис. 3. Расчетные спектры обратного рассеяния ионов для системы $H^+ - K_3C_{60}$. Начальная энергия ионов — 230 keV. 1 — $Y_i(E)$, 2 — $Y_c(E)$, 3 — $\chi(E)$. Стрелками показаны передние фронты сигналов углерода и калия.

Результаты экспериментов по каналированию обычно представляют в виде спектров энергий обратнорассеянных ионов при ориентации пучка вдоль канала и "случайной" ориентации ($\psi \gg \psi_{1/2}$). Такой спектр для соединения K_3C_{60} приведен на рис. 3. Участок спектра, соответствующий подрешетке калия, выдвинут в сторону больших энергий и имеет минимальный выход $\chi \approx 0.3$. Это означает, что для интеркалированных фуллеренов о качестве решетки можно судить по спектру рассеяния на примесных атомах [4].

Расчеты позволяют дополнительно выявить некоторые зависимости, которые в эксперименте получить затруднительно. В частности, для кристаллов K_3C_{60} были выполнены расчеты для отдельных подрешеток. Было обнаружено, что характеристические углы каналирования для атомов калия, находящихся в октаэдрическом положении, $\psi_{1/2} = 0.35^\circ$, а для тетраэдрического положения $\psi_{1/2} = 0.45^\circ$, что позволяет по зависимости $Y(\psi)$ определять положение интеркалированных атомов.

В заключение можно отметить следующие результаты работы. Посредством расчетов, выполненных методом Монте-Карло, были исследованы особенности движения быстрых ионов в фуллереновых кристаллах. Расчеты показали, что каналирование быстрых ионов H^+ и He^+ в упорядоченных фуллереновых пленках возможно как в $\langle 100 \rangle$ -, так и в $\langle 111 \rangle$ -направлении, при этом были определены основные параметры, характеризующие каналирование. Показано также, что для исследования каналирования в фуллереновых кристаллах предпочтительны ионы средних энергий. Таким образом, каналирование быстрых ионов может быть с успехом использовано для определения структуры пленок, состоящих из фуллеренов и атомных кластеров.

Список литературы

- [1] В.В. Афросимов, Г.О. Дзюба, Р.Н. Ильин, М.Н. Панов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.А. Ганза. *ЖТФ* **66**, 12, 76 (1996).
- [2] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, N. Y. (1985). V. 1. 332 p.
- [3] Y.M. Guerro, R.L. Cappeletti, D.A. Neumann, T. Yildirim. *Chem. Phys. Lett.* **297**, 3–4, 265 (1998).
- [4] В.В. Афросимов, Р.Н. Ильин, С.Ф. Карманенко, В.И. Сахаров, А.А. Семенов, Д.В. Яновский. *ФТТ* **41**, 4, 588 (1999).