

02;05;12

Количественный анализ эндоэдрических металлофуллеренов с помощью обратного резерфордского рассеяния протонов

© Е.Г. Алексеев, Ю.С. Грушко, В.С. Козлов, В.М. Лебедев

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН

Поступило в Редакцию 4 ноября 1998 г.

С помощью метода резерфордского обратного рассеяния протонов проведены исследования образцов, содержащих эндоэдрические металлофуллерены гадолиния $Gd@C_{82}$ и диспрозия $Dy@C_{82}$. Показана возможность определения содержания эндоэдрических металлофуллеренов с точностью до нескольких процентов. Измеренная концентрация эндоэдрических металлофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $Dy@C_{82}$ в образцах, полученных методом селективной многоступенчатой экстракции, составляет $\sim 60\%$.

Для анализа эндоэдрических металлофуллеренов обычно применяется масс-спектрометрия вторичных ионов с различными способами десорбции исследуемого образца. Однако этот метод дает лишь качественные результаты о содержании металлофуллеренов смеси фуллеренов, так как существенно различаются условия перевода молекул в газовую фазу [1,2].

Для количественного определения содержания допированных редкоземельными элементами эндоэдрических металлофуллеренов $Gd@C_{82}$ и $Dy@C_{82}$ в смеси фуллеренов мы применяли метод резерфордского обратного рассеяния протонов [3,4]. Этим способом определяется только элементный состав, а не вид химического соединения, поэтому наличие в исследуемой смеси именно эндоэдрических металлофуллеренов определяется методами, применяемыми для их выделения из смеси фуллеренов, и масс-спектрометрическими измерениями [1,2].

Работа проводилась на аналитическом комплексе для исследования материалов, созданном на базе электростатического ускорителя Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН [5].

В методе обратного рассеяния исследуется зависимость интенсивности рассеянных в заднюю полусферу протонов от их энергии при постоянной энергии налетающих частиц. Для массивного образца в

сплошном экспериментальном спектре наблюдаются ступеньки при энергиях, соответствующих рассеянию частиц на поверхностных атомах мишени (рис. 1, *a*). Число наблюдаемых ступенек равно числу сортов различных атомов, входящих в образец.

Исходя из законов сохранения энергии и импульса в парном столкновении, получается однозначная связь между начальной энергией протона E_0 (с массой m) и его энергией E_i после упругого столкновения с ядром-мишенью массой M_i :

$$E_i = K_i E_0 = E_0 \cdot \left\{ m \cdot \cos \theta + (M_i^2 - m^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2} / (m + M_i) \right\}^2, \quad (1)$$

где K_i — кинематический фактор, θ — угол рассеяния. Элементный состав образца определяется по результатам измерения $K_i \cdot E_0$. При угле рассеяния $\theta = 135^\circ$ для углерода кинематический фактор $K_C = 0.752$, для редкоземельных элементов $K \approx 0.98$, т.е. можно достаточно легко выделить в измеренном спектре вклады от рассеяния на этих атомах (рис. 1, *a*).

При анализе экспериментальных спектров, полученных для образцов с постоянным по толщине составом, применяется способ вычитания (или способ ступенек). В его основе лежит предположение, что рассеяние ионов на атомах каждого сорта происходит независимо друг от друга. Плато в спектре вблизи ступенек аппроксимируется прямыми линиями, положение которых на отдельных участках спектров находится методом наименьших квадратов.

Атомное отношение двух элементов C_i/C_j в анализируемом образце вычисляется из высоты ступенек H_i и H_j для них в экспериментальном спектре:

$$C_i/C_j = (H_i/H_j) \cdot (\sigma_i/\sigma_j) \cdot ([S]_j/[S]_i), \quad (2)$$

где σ — сечение рассеяния, $[S]$ — параметр энергетических потерь [4]. Множитель $([S]_j/[S]_i)$ учитывает разницу энергетических потерь для вылетающих из мишени протонов после их рассеяния на атомах разного сорта; для пары углерод/гадолиний — $[S]_C/[S]_{Gd} \cong 1.01$ [6].

Дифференциальное сечение рассеяния ионов с зарядом z на атомах с зарядом Z_i рассчитывается по формуле Резерфорда [3]:

$$d\sigma/d\Omega = (z \cdot Z_i \cdot e^2/2 \cdot E_0 \cdot \sin^2 \theta)^2 \times \left\{ \cos \theta + [1 - (m \cdot \sin \theta/M_i)^2]^{1/2} \right\}^2 / [1 - (m \cdot \sin \theta/M_i)^2]^{1/2}, \quad (3)$$

где $d\Omega = 2\pi\theta d\theta$ — элемент телесного угла.

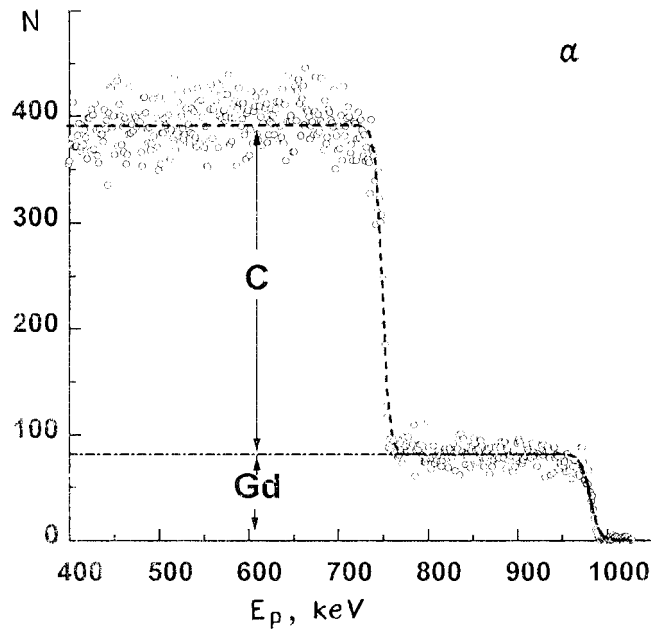


Рис. 1. Экспериментальные спектры для образца, содержащего Gd@C_{82} : *a* — спектр рассеянных под углом $\theta = 135^\circ$ протонов с $E_p = 1 \text{ MeV}$, *b* — спектр возбуждаемого протонами характеристического рентгеновского излучения. Толщина углеродного поглотителя на Si(Li) -детекторе X -лучей — 80 mg/cm^2 . Атомное отношение $\text{Cd/C} = (6.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$.

Зависимость сечения рассеяния от квадрата заряда рассеивающего атома обуславливает высокую чувствительность данной методики к элементам с большим атомным номером при их определении в матрице, состоящей в основном из элементов с малым атомным номером. Это обстоятельство позволяет определять концентрацию редкоземельного элемента в углероде на уровне 0.01%. Однако в ряде случаев необходимо учитывать отклонение сечения рассеяния от рассчитанного по формуле Резерфорда. Ниже кулоновского барьера сечение рассеяния уменьшается из-за экранирования электрического поля ядра-мишени атомными электронами. Наличие ядерного потенциального и резонанс-

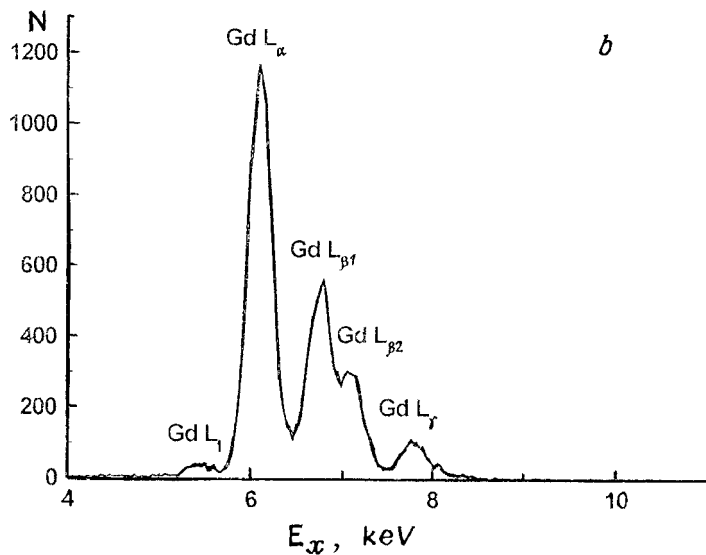


Рис. 1 (продолжение).

ного рассеяния также усложняет расчет сечений для легких атомов; они могут меняться в десятки раз, особенно для элементов с малым атомным номером [3].

Поэтому сечение рассеяния на углероде было измерено нами экспериментально. Для этой цели были изготовлены модельные образцы, содержавшие углерод и гадолиний с атомным отношением Gd/C от 0.05 до 0.001. Была выбрана энергия протонов $E_0 = 1 \text{ MeV}$ и угол рассеяния $\theta = 135^\circ$, поскольку при этих условиях сечение рассеяния на углероде плавно меняется с энергией [3]. Измерения показали, что сечение рассеяния на углероде из-за вклада ядерного рассеяния увеличено в 3.06 ± 0.03 раза по сравнению с чисто резерфордским. Дифференциальные сечения рассеяния протонов при этих условиях эксперимента ($E_p = 1 \text{ MeV}$, $\theta = 135^\circ$) составляют: для углерода — $0.194 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{sr}$, для гадолиния — $7.28 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{sr}$, для диспрозия — $7.76 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{sr}$.

Этот метод применялся для оперативного элементного анализа эндоэдрических металлофуллеренов гадолиния и диспрозия в процессе

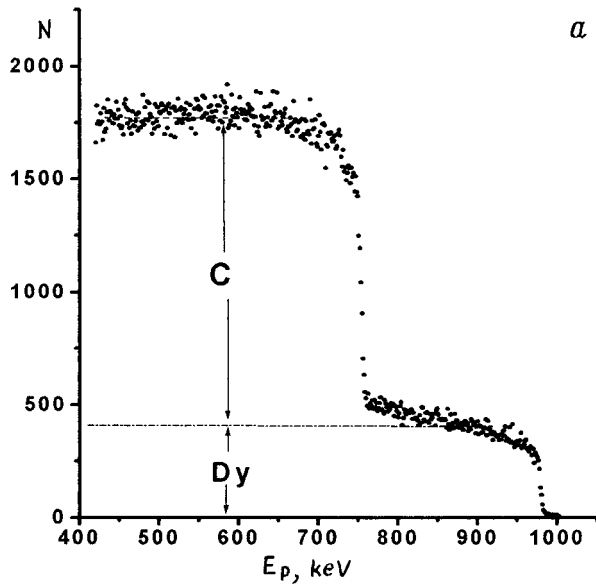


Рис. 2. Экспериментальные спектры для образца, содержащего $\text{Dy}@C_{82}$: *a* — спектр рассеянных под углом $\theta = 135^\circ$ протонов с $E_p = 1 \text{ MeV}$. *b* — спектр возбуждаемого протонами характеристического рентгеновского излучения. Толщина углеродного поглотителя на $\text{Si}(\text{Li})$ -детекторе X -лучей — 80 mg/cm^2 . Атомное отношение $\text{Dy}/\text{C} = (7.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$.

обогащения и выделения их из смеси фуллеренов методами селективной многоступенчатой экстракции [2]. Образцы сажи, катодного депозита, смеси фуллеренов в виде раствора или суспензии помещались в алюминиевую чашечку, высушивались, а затем использовались для исследований на ускорителе. Для количественного определения элементного состава достаточно 0.005 g вещества, равномерно нанесенного на подложку.

Образцы облучались протонами с энергией $E_p = 1 \text{ MeV}$ при токе ионов в пучке от 50 до 100 nA . Рассеянные протоны регистрировались планарным кремниевым спектрометром, установленным под углом $\theta = 135^\circ$ по отношению к направлению пучка. Время исследования одного образца составляло $\sim 15 \text{ min}$. Поскольку метод обратного

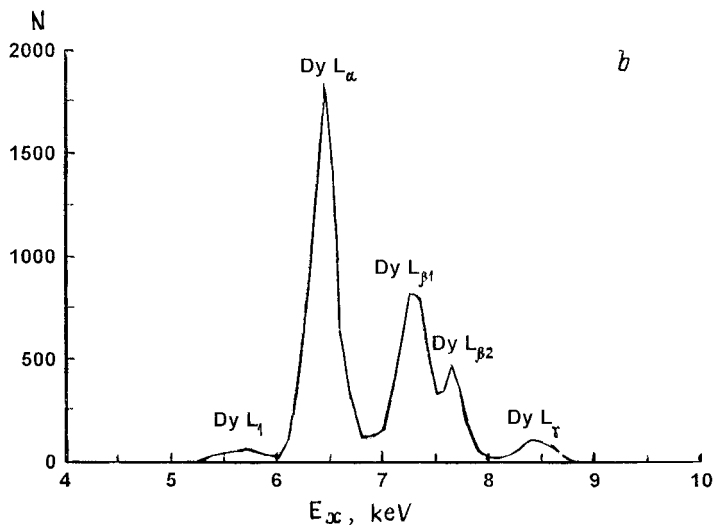


Рис. 2 (продолжение).

рассеяния протонов не имеет достаточного массового разрешения в области масс ядер редкоземельных элементов (кинематический фактор для гадолиния и диспрозия практически одинаков $K_{\text{Gd}} \approx K_{\text{Dy}} = 0.979$), то они идентифицировались по характеристическому рентгеновскому излучению, возбуждаемому протонами в этом же эксперименте.

На рис. 1 представлены спектры резерфордского обратного рассеяния протонов (рис. 1, *a*) и характеристического рентгеновского излучения (рис. 1, *b*), полученные для образца, обогащенного с помощью метода селективной экстракции эндоэдрическим металлофуллереном гадолиния $\text{Gd}@C_{82}$. На рис. 1, *a* отчетливо наблюдаются ступеньки, соответствующие рассеянию на углероде и гадолинии. Атомное отношение $\text{Gd}/\text{C} = (6.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$. Как показывает масс-спектрометрический анализ, гадолиний в образце находится в виде эндоэдрического металлофуллерена $\text{Gd}@C_{82}$ [1,2]. Следовательно, массовое содержание $\text{Gd}@C_{82}$ в мишени составляет $\sim 57\%$.

Для образца, содержащего эндоэдрический металлофуллерен диспрозия (рис. 2, *a* и *b*), атомное отношение $\text{Dy}/\text{C} = (7.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$, а массовое содержание $\text{Dy}@C_{82}$ в нем составляет $\sim 63\%$.

Таким образом, метод резерфордовского обратного рассеяния позволяет количественно определять содержание эндоэдрических металлофуллеренов в образцах с точностью нескольких процентов, причем для исследований достаточно 0.005 g вещества.

Работа выполнена по проекту № 98066 "Трейсер" в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры".

Список литературы

- [1] *Karataev V.I.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 5. С. 1–5. [Tech. Phys. Lett. 1998. V. 24. N 3. P. 167–168].
- [2] *Alekseev E.G., Karataev V.I., Kozlov V.S.* et al. // Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers of The 3rd International Workshop "Fullereness and Atomic Clusters". June 30–July 4. 1997. St. Petersburg. Russia. P. 21.
- [3] *Mayer J.W., Rimini E.* Ion Beam Handbook for Material Analysis. New York: Academic Press, 1977. 488 p.
- [4] *Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.A.* Backscattering spectrometry. New York: Academic Press, 1978. 376 p.
- [5] *Lebedev V.M., Smolin V.A., Tokarev B.B.* // PNPI Research Report 1994–1995. P. 292–297.
- [6] *Ziegler J.E., Biersack J.P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. Pergamon Press, 1985. 300 p.