

## 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  $\psi$  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

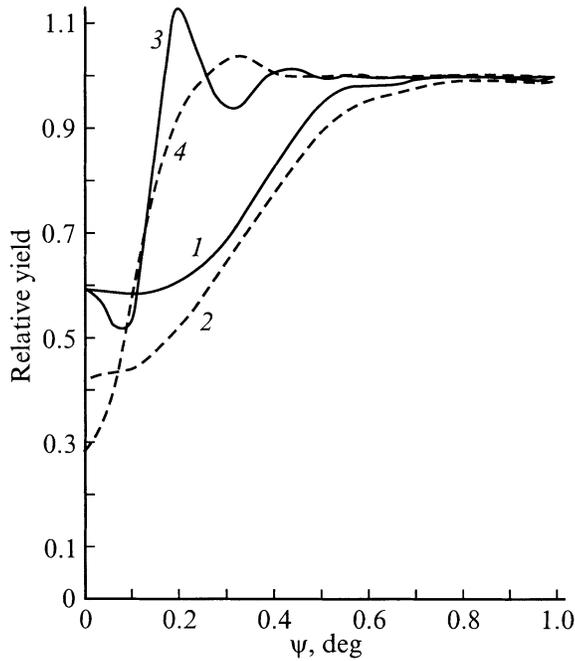
$$p = K Z_1^2 Z_2^2 E^{-2} (2\pi\sigma^2)^{-1} \exp[-b^2/(2\sigma^2)], \quad (2)$$

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,  $\sigma$  — 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  $\text{C}_{60}$ . 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  $\rho$  — параметр удара в системе ион–центр элемента  $dS$ ,  $B$  — параметр удара в системе ион–центр сферы,

$\theta$  и  $\varphi$  — 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  $\theta$  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  $\text{C}_{60}$  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  $\psi$ . Расчеты велись для пленки толщиной 350 нм.

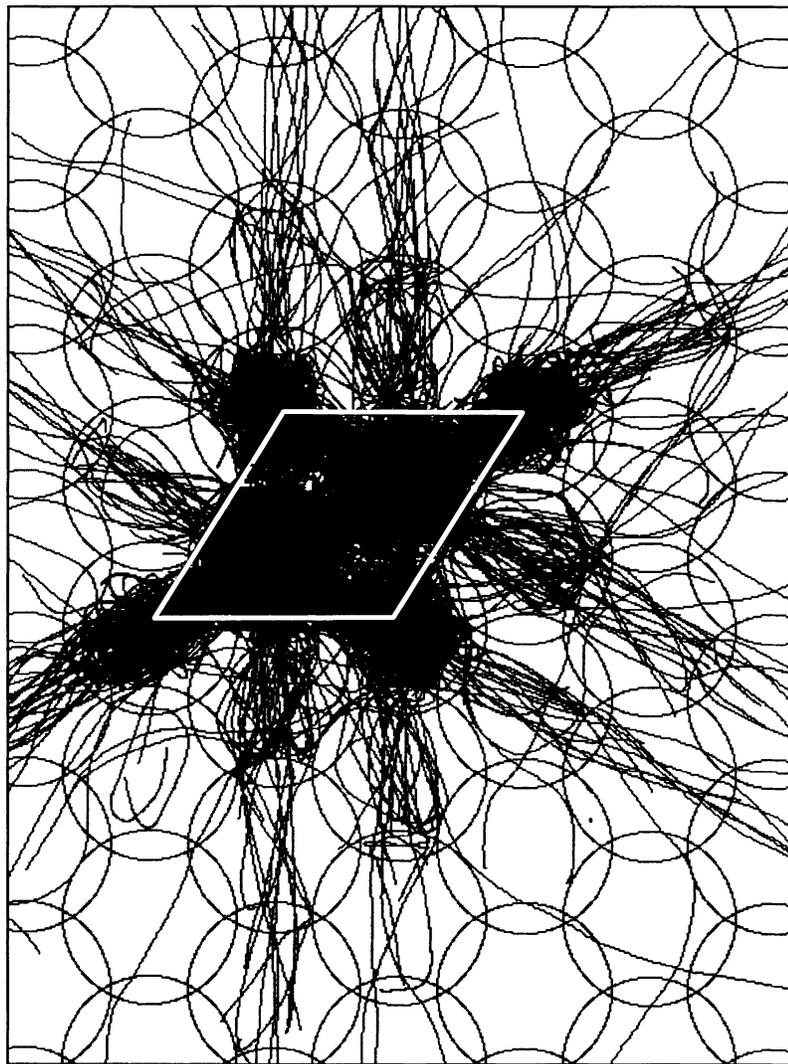
Использованные в расчетах значения среднеквадратичных амплитуд тепловых колебаний  $\sigma$  составляли 0.019 нм для углерода и 0.022 нм для калия [3].

Зависимость  $Y(\psi)$  была рассчитана для протонов с энергией 230 keV по программам ФС, ССА, ССМ и для ионов  $\text{He}^+$  (230 и 2000 keV) в  $\text{C}_{60}$  и  $\text{H}^+$  (230 keV) в  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  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	
		$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
$\text{H}^+$	230	0.80	0.78	0.32	0.42	0.72	0.73
$\text{He}^+$	230			0.33	0.42	0.68	0.70
$\text{He}^+$	2000			0.32	0.44	0.67	0.68

Каналирование было обнаружено во всех исследованных случаях. Поскольку при фиксированном состоянии молекул  $\text{C}_{60}$  поток частиц управляется стабильными цепочками атомов углерода, для такого состояния наблюдается более сильное, чем при свободном вращении молекул, снижение величины  $\chi$ . Анализ движения потока частиц для свободного вращения показывает, что в случае ориентации  $\langle 100 \rangle$  ионы пучка фокусируются как в каналы между рядами  $\text{C}_{60}$  (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

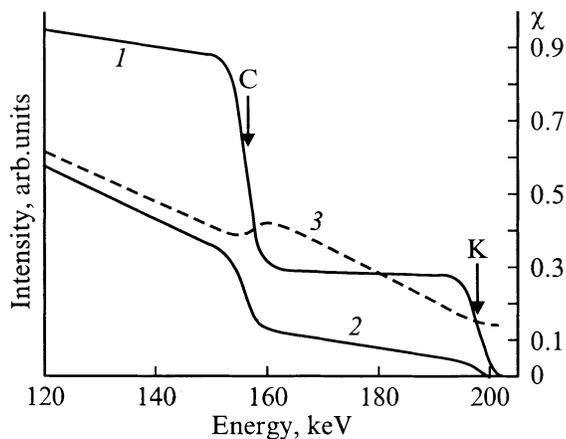


**Рис. 2.** Визуализация работы программы ССМ для ориентации  $\langle 111 \rangle$ . Ионы —  $H^+$ , энергия — 230 keV,  $\psi = 0$ . Круги — проекции молекул  $C_{60}$  на плоскость  $(111)$ , линии — проекции траекторий ионов. Ромб — область поверхности, заселяемая частицами исходного пучка.

малой величиной минимального выхода, в то время как для фокусировки второго типа характерен минимальный выход, близкий к  $Y_r$ ; таким образом, значение  $\chi$ , 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  $\chi$  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  $0.12^\circ$  (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  $\text{H}^+ - \text{K}_3\text{C}_{60}$ . 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  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  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  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  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  $\text{H}^+$  и  $\text{He}^+$  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).