

# 低能离子在 $C_{60}$ 薄膜中引起的辐照效应\*

金运范 杨 茹<sup>1)</sup> 刘昌龙

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

姚江宏<sup>2)</sup>

(兰州大学物理系 兰州 730000)

**摘要** 用 Raman(拉曼)散射技术分析了 120keV 的 H, Ar 和 Fe 离子在  $C_{60}$  薄膜中引起的辐照效应, 主要指由晶态向非晶态的转变. 分析结果表明, 在 Fe 和 Ar 离子辐照的  $C_{60}$  薄膜中, 核碰撞主导了由晶态向非晶态的转变过程. 而在 H 离子辐照的情况下, 电子能损起主导作用, 并发现在 H 离子辐照过程中, 电子能损有明显的退火效应, 致使由晶态向非晶态转变的过程中, 经历了一个石墨化的中间过程.

**关键词** 辐照效应  $C_{60}$  薄膜 低能离子 退火效应

## 1 引言

$C_{60}$  是碳团簇中最稳定的原子簇, 笼状结构的  $C_{60}$  分子占据  $C_{60}$  晶体的格点位置, 并按面心立方(fcc)结构堆砌. 以  $C_{60}$  为代表的碳原子簇是一种新的物质形态, 其特有的结构、奇异的性质和潜在的应用前景, 为物理、化学和材料科学等开辟了崭新的研究领域. 荷能离子与  $C_{60}$  晶体相互作用的研究, 或许涵盖了荷能离子与完整晶体和高分子材料相互作用的特点, 这将是认识荷能离子与凝聚态物质相互作用的基本规律和开发  $C_{60}$  应用的基础. 这方面的研究工作是最近几年才起步的<sup>[1-3]</sup>, 因此, 大量的实验现象有待于系统的揭示, 相互作用的物理也有待于进一步认识, 在此基础上才能有效地开发  $C_{60}$  的应用.

为了研究  $C_{60}$  分子乃至  $C_{60}$  晶体在荷能离子辐照下的结构稳定性, 我们用中国科学院近代物理研究所(IMP)小型重离子加速器提供的能量为 120keV 的 H, Ar 和 Fe 离子, 辐照

1998-11-09收稿

\* 国家自然科学基金(19675054), 中国科学院九五重点项目(KJ952-S1-423)和甘肃省自然科学基金(ZR-95)资助项目

1) 现在地址: 北京师范大学低能物理所, 北京 100875

2) 现在地址: 南开大学物理系, 天津 300071

了真空蒸发在抛光单晶硅片上的 C<sub>60</sub> 薄膜,用拉曼散射技术分析了荷能离子在 C<sub>60</sub> 薄膜中引起的辐照效应,即由晶态向非晶态的转变. 并对非晶化过程做了试验性解释.

## 2 实验过程

C<sub>60</sub> 薄膜是用固相真空 (10<sup>-3</sup>Pa) 蒸发方法制备的,膜的厚度与辐照离子在膜中的投影射程相当. 120keV 的 H, Ar 和 Fe 辐照离子的选择考虑了它们在 C<sub>60</sub> 薄膜中的核能损 (S<sub>n</sub>) 大于电子能损 (S<sub>e</sub>) (Fe 离子), S<sub>n</sub> 近似等于 S<sub>e</sub> (Ar 离子) 和 S<sub>n</sub> 大大小于 S<sub>e</sub> (H 离子) 三种情况, H, Ar 和 Fe 离子的辐照量分别为 5 × 10<sup>13</sup>—5 × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>, 3 × 10<sup>12</sup>—3 × 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup> 和 1 × 10<sup>12</sup>—5 × 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>, 流密度不大于 0.5μA/cm<sup>2</sup>. 辐照期间样品托的温度通过水冷却保持在 50℃ 以下.

辐照样品的背散射拉曼谱分析是在 SPEX-1403 型拉曼谱仪上完成的,谱仪使用 Ar 离子激光器,激光波长为 514.5nm,对应的能量为 2.412eV,测量过程中激光器的功率为 300mW,谱仪的分辨率为 0.15cm<sup>-1</sup>. 对测得的背散射拉曼谱进行了数据化处理和计算机拟合.

## 3 结果和讨论

未辐照 C<sub>60</sub> 样品的拉曼谱如图 1 所示. 从图可以看出,其最强的特征峰位于 1460cm<sup>-1</sup> 处,这与文献 [4] 中给出的纯 C<sub>60</sub> 的特征峰位置 1469cm<sup>-1</sup> 有较大的差异. 原因在于我们所用 Ar 激光器的功率为 300mW, C<sub>60</sub> 因较强激光的照射而发生光电转换,形成光转换 (phototransformed) -C<sub>60</sub>, 其特征峰的位置在 1459cm<sup>-1</sup> 处<sup>[5]</sup>. 证明我们所用的样品的确为较纯的 C<sub>60</sub>.

图 2(a), (b), (c) 分别为 H, Ar 和 Fe 离子辐照 C<sub>60</sub> 薄膜的拉曼谱,这些拉曼谱的共同特点是随着辐照量的增加,表征 C<sub>60</sub> 的特征峰 1460cm<sup>-1</sup> 的强度逐渐减弱,最后在 1200—1700cm<sup>-1</sup> 之间出现了一个表征非晶碳的宽带. 由此可以看出,尽管 H, Ar 和 Fe 离子的原子序数和原子量相差很大,它们在 C<sub>60</sub> 中的 S<sub>e</sub>, S<sub>n</sub> 和 S<sub>e</sub>/S<sub>n</sub> 的值也相差甚远 (见表 1),但在这些离子的辐照下, C<sub>60</sub> 薄膜中都发生了晶态向非晶态的转变. 通常非晶碳是

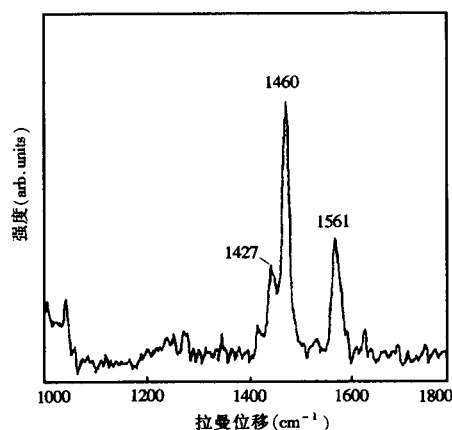


图 1 未辐照 C<sub>60</sub> 薄膜的拉曼谱

表 1 H, Ar 和 Fe 离子在 C<sub>60</sub> 薄膜中的 S<sub>e</sub>, S<sub>n</sub> 和 S<sub>e</sub>/S<sub>n</sub> 的值

| 离子 | 能量 (keV) | S <sub>n</sub> / (MeV · μm <sup>-1</sup> ) | S <sub>e</sub> / (MeV · μm <sup>-1</sup> ) | S <sub>e</sub> / S <sub>n</sub> |
|----|----------|--|--|---------------------------------|
| H  | 120      | 0.206 × 10 <sup>-3</sup>                   | 0.161                                      | 782                             |
| Ar | 120      | 0.559                                      | 0.608                                      | 1.09                            |
| Fe | 120      | 1.024                                      | 0.454                                      | 0.44                            |

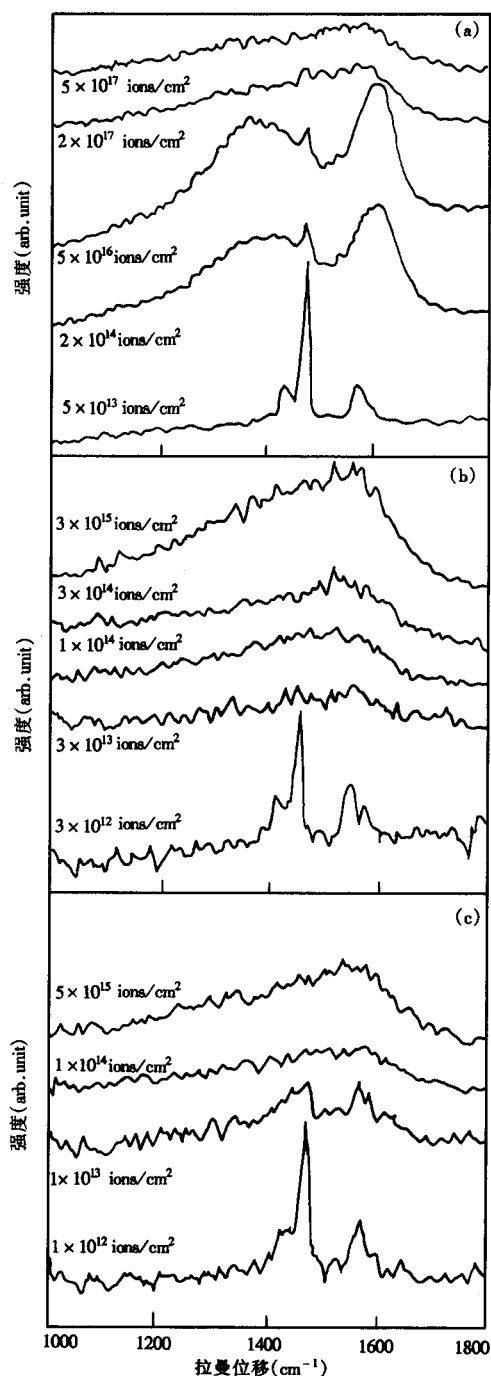


图2 120keV, H, Ar, Fe离子辐照 $C_{60}$ 薄膜的拉曼谱

由无序态的碳(disorder-carbon)-拉曼谱中的D峰( $1355\text{cm}^{-1}$ )和石墨态的碳(graphitic-carbon)-拉曼谱中的G峰( $1580\text{cm}^{-1}$ )构成,因此,本文用三分量-无序态的碳、石墨态的碳和 $C_{60}$ ,即D峰、G峰和剩余 $C_{60}$ 的特征峰拟合了非晶碳的拉曼谱,得到了比较一致的结果.

H离子辐照 $C_{60}$ 样品的拉曼谱与Ar和Fe离子辐照 $C_{60}$ 样品的拉曼谱有显著的不同,在辐照量为 $2 \times 10^{14}$ 和 $5 \times 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$ 之间,拉曼谱的D峰和G峰能清晰的分开. D峰的出现是小的石墨微晶存在的显著标志,G峰则为大的石墨单晶的拉曼谱,而且D峰和G峰分别向高拉曼位移端移动到 $1380$ 和 $1600\text{cm}^{-1}$ 处,D峰与G峰的漂移是与碳膜中 $\text{sp}^3$ 和 $\text{sp}^2$ 杂化碳键角的无序程度、石墨化程度、晶体相体积的大小和内应力的大小有关<sup>[6]</sup>,谱中的D峰和G峰向高位移方向移动,表明膜中石墨化程度的增加.由此可以肯定,当H离子的辐照量在 $2 \times 10^{14}$ 和 $5 \times 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$ 之间时,辐照 $C_{60}$ 样品发生了晶态 $C_{60}$ 部分向石墨态的转化,辐照后的样品中含有大量的 $\text{sp}^2$ 杂化碳的成份.当辐照量继续增加到 $2 \times 10^{17}$ — $5 \times 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$ 时,D峰和G峰又向低位移方向移动,说明石墨态因H离子辐照而失去了有序结构,发生了由石墨态向非晶碳的转变.

H离子与Ar和Fe离子辐照 $C_{60}$ 样品的拉曼谱显著不同的原因在于H离子在 $C_{60}$ 样品中的电子能损为核能损的782倍,因此,电子能损主导了H离子辐照引起的损伤过程.按照电子能损的热峰模型<sup>[7]</sup>,H离子使 $C_{60}$ 中的碳原子高度激发和电离,高发电子的电子-电子相互作用和电子-声子

移动,即石墨化过程.辐照量在  $2 \times 10^{14}$  和  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 之间的 C<sub>60</sub> 样品的拉曼谱,与经退火处理非晶碳的拉曼谱极为相似,甚至相同<sup>[8]</sup>,也证明了电子能损在 C<sub>60</sub> 损伤过程中的退火效应.而当辐照量继续增加到  $2 \times 10^{17}$ — $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时,电子能损的破坏作用超过了退火效应,G 峰不再与 D 峰分离,C<sub>60</sub> 的非晶化发生.

对 Ar 和 Fe 离子辐照的情况,其拉曼谱的 G 峰与 D 峰无明显分离,即辐照引起 C<sub>60</sub> 晶态向非晶态转变过程中,无石墨化的中间过程.

Fe 离子在 C<sub>60</sub> 中的核能损比电子能损大 1 倍,核能损主导了损伤过程.核碰撞过程中荷能离子直接将 C<sub>60</sub> 中的碳原子击出,破坏了 C<sub>60</sub> 分子进而也破坏了 C<sub>60</sub> 晶体.

尽管 Ar 离子在 C<sub>60</sub> 中的电子能损比核能损略大或相当,但仍没有发现由电子能损引起的退火效应,说明在电子能损与核能损相当,甚至大于核能损很多的情况下,核能损仍然主导 C<sub>60</sub> 的辐照损伤过程.这个结果支持 D. Fink<sup>[1]</sup> 给出的损伤产额  $Y_d \propto D_e + fD_n$  的关系,这里  $D_e$  和  $D_n$  分别为电子和核能量沉积密度, $f$  因子的值很大,约在 300 左右.由此可见,除 H 离子外,所用低能离子辐照 C<sub>60</sub> 的损伤过程都是由核能损主导的.

## 4 结论

根据以上实验结果的分析 and 讨论可以得出如下结论:

1) 低能 H 离子辐照 C<sub>60</sub> 薄膜的损伤过程为由晶态 C<sub>60</sub> 经中间石墨化过程向非晶碳的转变,在这个过程中,电子能损起主导作用,石墨化的中间过程是由电子能损的退火效应引起的.

2) 低能 Ar 和 Fe 离子辐照 C<sub>60</sub> 薄膜的损伤过程为由晶态 C<sub>60</sub> 向非晶碳的转变,无石墨化的中间过程,在这个过程中核能损起主导作用.

作者对为本实验提供束流的 IMP 小型重离子加速器小组表示衷心的感谢.

## 参考文献 (References)

- 1 Fink D, Klett R, Szimkoviak P et al. Nucl. Instr. & Meth., 1996, **B108**:114—124
- 2 Kastner J, Kuzmany H, Palmethofer L. Appl. Phys. Lett., 1994, **65**(5):543—545
- 3 Papaleo R M, Hallen A, Eriksson J et al. Nucl. Instr. & Meth., 1994, **B91**:124—128
- 4 Pokhodnia K, Demsar J, Omerzu A et al. Phys. Rev., 1997, **B55**:3757—3762
- 5 Sauvajol J L, Brocard F, Hricha Z et al. Phys. Rev., 1995, **B52**:14839—14849
- 6 Dillon R O, Woollam J A, Katkanant V. Phys. Rev., 1984, **B29**:3482—3489
- 7 Toulemonde M, Dufour C, Paumier E et al. Phys. Rev., 1992, **46**:14362—14369
- 8 Ramsteiner M, Wagner J. Appl. Phys. Lett., 1987, **51**:1355—1357

## Irradiation Effect in C<sub>60</sub> Films Induced By Low Energy Ions\*

JIN YunFan YANG Ru<sup>1)</sup> LIU ChangLong

(*Institute of Modern Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

YAO JiangHong<sup>2)</sup>

(*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract** Irradiation effects, mainly including transformation from crystalline into amorphous state, of C<sub>60</sub> films induced by 120keV H, Ar and Fe ions irradiation were analysed by means of Raman scattering technique. The results indicate that amorphization process in the cases of Ar and Fe ions irradiation is dominated by nuclear collision, but in the case of H ion irradiation, the process is dominated by electronic energy transfer. The annealing effect of electronic energy loss which induced the intermediate graphitization process before amorphization in lower irradiation dose ranging from  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> to  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> was found in the case of H ion irradiation for the first time.

**Key words** irradiation effect, C<sub>60</sub> film, low energy ions, annealing effect

---

Received 9 November 1998

\* Project Supported by National Natural Science Foundation of China (19675054), the Foundation of the Chinese Academy of Sciences (KJ952-S1-423) and the Natural Science Foundation of Gansu Province (ZR-95)

1) Present address: Institute of Low Energy Physics, Normal University of Beijing, Beijing 100875

2) Present address: Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071