

快重离子辐照 C₆₀ 薄膜的强电子激发效应研究*

金运范^{1;1)} 田惠贤¹ 刘杰¹ 谢二庆² 王志光¹
张崇宏¹ 孙友梅¹ 朱智勇¹ 姚存峰¹

1 (中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

2 (兰州大学物理科学与技术学院 兰州 730000)

摘要 利用能量为 2.0 GeV 的 ¹³⁶Xe 和 2.7 GeV 的 ²³⁸U 离子对 C₆₀ 薄膜进行了辐照,并用傅立叶变换红外光谱、X 射线衍射谱和拉曼散射技术分析了辐照过的 C₆₀ 样品,在傅立叶变换红外光谱上,首次观察到一个位于 670 cm⁻¹ 处的,表征未知结构的新峰,研究了其强度随电子能损和辐照剂量的变化规律. 分析结果表明,电子能量转移主导了 C₆₀ 薄膜的损伤过程;而损伤的部分恢复是由强电子激发的退火效应引起的;另外,离子的速度在损伤的建立过程中也起了一定的作用.

关键词 强电子激发效应 快重离子 C₆₀ 薄膜 退火效应

1 引言

碳元素的同素异构体 C₆₀ 的宏观量生产为物理、化学和材料科学开辟了崭新的研究领域,从此,在荷能离子辐照下 C₆₀ 的结构稳定性研究便成为引人注目的研究课题. C₆₀ 固体被各种能量的离子辐照取得的研究结果表明,离子辐照导致了 C₆₀ 分子乃至 C₆₀ 晶体结构的部分甚至完全破坏,最后使其非晶化^[1-6]. 引起非晶化的辐照剂量与入射离子的能量和性质有关. 但是,到目前为止,由于荷能离子,特别是快重离子在 C₆₀ 中引起辐照损伤基本动力学过程的复杂性和现有实验数据,特别是 GeV 能区实验数据的不足,快重离子辐照引起 C₆₀ 结构损伤的机制仍不很清楚. 不同研究组得出的结论不完全相同,或相互矛盾,甚至截然相反. J. Kastner 等人认为辐照 C₆₀ 薄膜的非晶化是由入射离子与 C 原子核之间的弹性碰撞引起的,入射离子与 C 原子的电子之间的非弹性碰撞不可能引起 C₆₀ 分子和 C₆₀ 晶体结构的损伤,只能使 C₆₀ 分子发生聚合^[7]. 而

F. C. Zawislak 等人则认为入射离子与 C 原子核之间的弹性碰撞(核能损过程)和与 C 原子的电子之间的非弹性碰撞(电子能损过程)均对 C₆₀ 分子乃至 C₆₀ 晶体的损伤有贡献^[8].

能量为 GeV 量级的快重离子在凝聚态物质中,主要是通过与其靶物质中电子之间的非弹性碰撞或靶物质中强电子激发损失其能量,电子能损在除离子射程末端核阻止区以外的整个离子路径上起主导作用. 因此,快重离子在凝聚态物质中引起的效应本质上是强电子激发效应或电子能损效应^[9,10].

为了研究 C₆₀ 薄膜中的快重离子强电子激发效应所包含的物理过程,认识快重离子与物质相互作用的基本规律,进而开发 C₆₀ 的应用,用能量为 2.0 GeV 的 Xe 和 2.7 GeV 的 U 离子辐照了多层堆积的 C₆₀ 薄膜. 用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射谱(XRD)和拉曼(Raman)散射技术,分析了快重离子辐照在 C₆₀ 薄膜中引起的结构损伤. 分析结果表明,强电子激发主导了 Xe 和 U 离子辐照 C₆₀ 薄膜的损伤过程;在一定电子能损下,结构损伤

2003-08-21 收稿

* 国家自然科学基金资助项目(10175084, 10125522)

1) E-mail: yfjin@impcas.ac.cn

的部分恢复是由强电子激发的退火效应引起的;离子的速度也影响 C_{60} 薄膜的损伤程度.

2 实验过程

C_{60} 薄膜是在 450°C 下真空蒸发而成的,薄膜的厚度约为 300nm ,尺寸为 $5\text{mm}\times 10\text{mm}$,衬底是厚度为 $15\mu\text{m}$ 的高纯 Al 箔.

为了获得 Xe 和 U 离子路径上不同位置、不同电子能损条件下的损伤信息,采用了堆积试样的方法.堆积试样的总厚度(包括 Al 衬底的厚度)略小于 Xe 和 U 离子在试样中的投影射程,以避免射程末端的注入效应.为了研究入射离子的速度对损伤建立的影响,在样品堆积时考虑了离子在阻止曲线 Bragg 峰两边的对称位置,即在具有相同电子能损、不同离子速度的位置放置了 C_{60} 样品.辐照实验是用兰州重离子加速器(HIRFL)所提供的能量为 2.0GeV 的 Xe 离子和德国 GSI 的 Unilac 所提供的 2.7GeV 的 U 离子,在室温下完成的.为了避免热效应,Xe 和 U 离子束的通量分别控制在 2×10^7 和 $2\times 10^8\text{ionscm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下. Xe 和 U 离子束的辐照剂量分别为 $1\times 10^{11}\text{—}1\times 10^{12}\text{ionscm}^{-2}$ 和 $1\times 10^{10}\text{—}2.5\times 10^{11}\text{ionscm}^{-2}$.

Xe 和 U 离子束在 C_{60} 薄膜中引起的辐照损伤用 FTIR, XRD 和 Raman 散射技术进行了分析. FTIR 测量是在一个 Perkin Elmer 2000 谱仪上完成的,谱仪的分辨设定在 2cm^{-1} ,分析波数范围为 $400\text{—}3000\text{cm}^{-1}$. XRD 谱由 D/Max-RB X 射线衍射仪得到,测量中使用了 Cu 的 $K\alpha$ 辐射. Raman 谱是用 SPEX-1403 Raman 谱仪测得的,测量中使用了半导体激光光源.

3 结果和讨论

3.1 FTIR 谱分析

2.0 GeV Xe 离子和 2.7GeV U 离子辐照 C_{60} 薄膜的 FTIR 谱如图 1 和图 2 所示.从图 1 和图 2 看出未辐照 C_{60} 薄膜的 FTIR 谱中有 4 个表征 C_{60} 的红外激活模(T_{1u} 对称性)的特征峰: $1430, 1182, 576$ 和 526cm^{-1} . 经 Xe 和 U 离子辐照和未辐照 C_{60} 薄膜的 FTIR 谱是有很大的区别的,随着电子能损和辐照剂量的增加,表征 C_{60} 的 4 个特征峰

展宽,最后几乎完全消失.辐照 C_{60} 样品 FTIR 谱的变化表明辐照使 C_{60} 分子的二十面体对称性降低,并最终遭到破坏^[11].

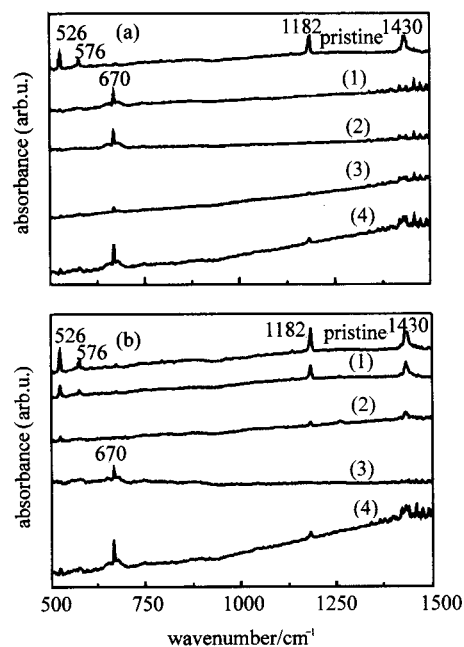


图 1 2.0GeV Xe 离子辐照 C_{60} 薄膜的 FTIR 谱

- (a) 相同辐照剂量 ($1\times 10^{12}\text{Xe}/\text{cm}^2$) 不同电子能损:
 (1) $S_e = 12.81\text{keV}/\text{nm}$, (2) $S_e = 15.44\text{keV}/\text{nm}$,
 (3) $S_e = 15.46\text{keV}/\text{nm}$, (4) $S_e = 18.05\text{keV}/\text{nm}$;
 (b) 相同电子能损 ($18.05\text{keV}/\text{nm}$) 不同辐照剂量:
 (1) $1\times 10^{11}\text{Xe}/\text{cm}^2$, (2) $3\times 10^{11}\text{Xe}/\text{cm}^2$,
 (3) $5\times 10^{11}\text{Xe}/\text{cm}^2$, (4) $1\times 10^{12}\text{Xe}/\text{cm}^2$.

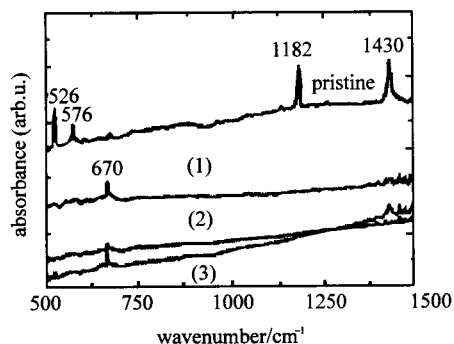


图 2 2.7GeV U 离子辐照到 $1\times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 时,

- 不同电子能损下 C_{60} 薄膜的 FTIR 谱
 (1) $S_e = 7.78\text{keV}/\text{nm}$, (2) $S_e = 26.64\text{keV}/\text{nm}$,
 (3) $S_e = 27.78\text{keV}/\text{nm}$.

辐照 C_{60} 样品 FTIR 谱的另外一个显著变化是一个位于 670cm^{-1} 处的新峰的出现.目前这个新峰所表征的结构还是未知的,或许和电子能损引起 C_{60} 分子的聚合有关.因此,也可以用这个新峰变化

的趋势和程度部分表征辐照使 C₆₀ 分子遭破坏的规律和程度. 从图 1(b) 看出 670cm⁻¹ 峰的强度随辐照剂量的增加而增加. 然而, 随电子能损的增加 670cm⁻¹ 峰的强度起初增加, 接着降低, 然后又增加 (如图 1(a) 所示). 在 U 离子辐照 C₆₀ 薄膜的 FTIR 谱中, 670cm⁻¹ 峰的强度随辐照剂量和电子能损的变化趋势与 Xe 离子辐照的变化趋势相似 (如图 2 所示).

图 3 给出的是 670cm⁻¹ 峰的强度 (吸光度) 随沉积在电子系统能量密度 (电子能量沉积密度) D_e 的变化趋势, 这里的电子能量沉积密度是指 C₆₀ 薄膜中单位体积内通过电子的激发和电离沉积的能量 (为电子能损 × 辐照剂量), 其量纲为 keV/nm³. 从图 3 看出, 在用 Xe 和 U 两种离子辐照 C₆₀ 薄膜的情况下, 670cm⁻¹ 峰的强度均随 D_e 的增加, 起初增加, 接着降低, 然后又继续增加. 在居中 D_e 时, 670cm⁻¹ 峰强度的降低反映了由强电子激发引起损伤的部分恢复.

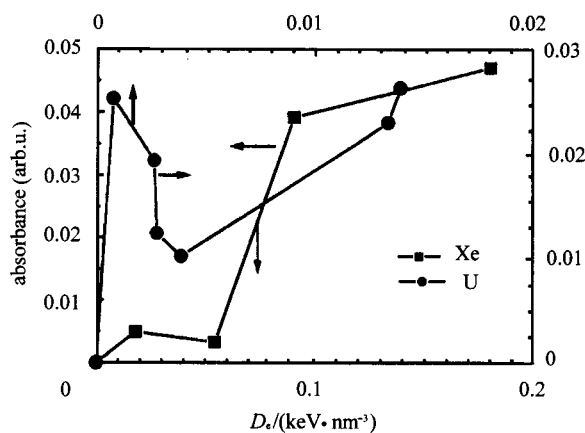


图 3 2.0GeV Xe 和 2.7GeV U 离子辐照 C₆₀ 薄膜的 FTIR 谱中 670cm⁻¹ 峰强度随电子能量沉积密度 D_e 的变化

3.2 Raman 谱分析

辐照 C₆₀ 样品损伤水平的变化规律也可以从 Raman 谱中看出. 图 4 是未辐照样品的 Raman 谱. 从图 4 可见未辐照样品 Raman 谱的最强峰位于 1460cm⁻¹ 处, 而不是通常的 1469cm⁻¹ 处, 这是由于在强激光 (150mW) 照射下 C₆₀ 变为光转换 (phototransformed) C₆₀, 或发生了二加成反应形成二聚物, 二聚物的形成会使 1469cm⁻¹ 峰

向低波数方向移动 10cm⁻¹[12,13]. 随着电子能损的增加, 1460cm⁻¹ 峰的强度逐渐减弱, 而峰宽逐步增加, 当电子能损达到其最大值即 18.05keV/nm 时, 1460cm⁻¹ 峰几乎消失. 但在 1460cm⁻¹ 峰几乎消失前, 即在电子能损值 15.44keV/nm 时, 峰的强度回升, 宽度变窄. 1460cm⁻¹ 峰随电子能损的变化规律说明随电子能损的增加 C₆₀ 分子乃至 C₆₀ 晶体的损伤程度逐步加重, 但并未出现典型的非晶碳的谱, 即未发生完全的非晶化转变; 在电子能损为 15.44keV/nm 时, 损伤有部分恢复.

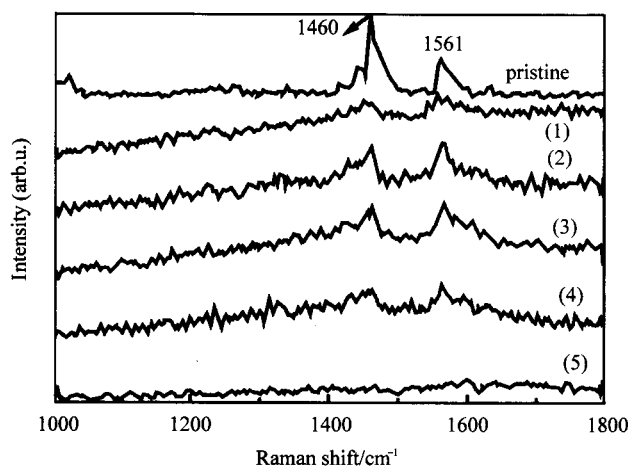


图 4 2.0GeV Xe 离子辐照到 1×10^{11} Xe/cm² 时, 不同电子能损下 C₆₀ 薄膜的 Raman 谱
(1) $S_e = 12.81$ keV/nm, (2) $S_e = 13.50$ keV/nm,
(3) $S_e = 15.44$ keV/nm, (4) $S_e = 15.46$ keV/nm,
(5) $S_e = 18.05$ keV/nm.

3.3 XRD 谱分析

辐照 C₆₀ 样品损伤过程的电子能损主导作用也可以从辐照样品的 XRD 谱中看出 (见图 5). 图 5 (a) 中给出了在不同电子能损下, 位于 $2\theta = 28.36^\circ$ 处的, 表征 C₆₀ 样品中 (420) 面的衍射峰, 图 5 (b) 给出了该衍射峰强度随电子能损的变化趋势, 显然 (420) 衍射峰的强度随电子能损的增加逐步减弱, 但在居中的电子能损值 15.44keV/nm 时, 该衍射峰的强度又有所回升. 即随电子能损的增加, XRD 峰的强度起初降低, 接着回升, 然后迅速降低. 同样说明随电子能损的增加, C₆₀ 薄膜遭离子辐照损伤的程度逐步加重, 但在电子能损值 15.44keV/nm 时, 损伤又有所恢复. 而衍射峰的位置随电子能损的增加起初向小角度方向略有移动, 然后逐步恢复, 但衍射峰

位置的漂移没有引起 C_{60} 晶体点阵参数的明显变化,说明辐照使 C_{60} 的结晶度降低,但没有发生完全的非晶化转变.

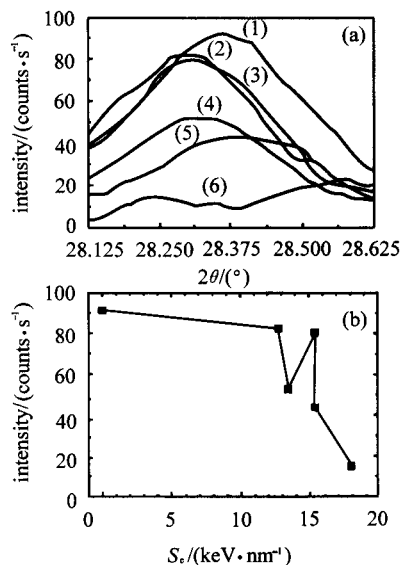


图5 2.0GeV Xe 离子辐照到 $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 时 C_{60} 薄膜的 XRD 谱

(a) 不同电子能损下 XRD 谱主峰的形状和位置的变化:

- (1) 未辐照, (2) $S_e = 12.81 \text{keV/nm}$,
 (3) $S_e = 15.44 \text{keV/nm}$, (4) $S_e = 13.50 \text{keV/nm}$,
 (5) $S_e = 15.46 \text{keV/nm}$, (6) $S_e = 18.05 \text{keV/nm}$;

(b) 主峰的强度随电子能损的变化.

3.4 讨论

从 FTIR, Raman 和 XRD 分析看出,快(高能)Xe 和 U 离子辐照在 C_{60} 薄膜之中引起损伤的程度主要依赖于电子能损的大小. Xe 和 U 离子在 C_{60} 中的电子能损(S_e)比核能损(S_n)大几十甚至上千倍(见表1),因此,强的电子激发或电离主导了这两种离子在 C_{60} 中的损伤过程. Xe 和 U 离子辐照使 C_{60} 分子中的 C 原子高度激发,高度激发的 C_{60} 分子和与其相邻的没有激发的 C_{60} 分子之间会发生环加成光化学反应,形成二聚物,使原来的 C_{60} 薄膜遭到损伤. 在电子激发或电离过程中沉积的能量通过电子-电子相互作用和电子-声子相互作用,迅速传递给晶格,使晶体的局域温度陡然升高, C 原子的热运动加速,致使碳原子之间的化学键断裂,造成 C_{60} 分子结构乃至 C_{60} 薄膜晶体结构的破坏^[14]. 我们将这种快重离子在物质中由电子激发引起损伤的现象称之为快重离子强电子激发效应.

表1 C_{60} 薄膜辐照实验中 ^{136}Xe 和 ^{238}U 离子的相关参数, 电子能损(S_e)和核能损(S_n)的值由 TRIM 程序计算^[15]

离子	E /GeV	v /($\text{cm} \cdot \text{ns}^{-1}$)	S_n /($\text{eV} \cdot \text{nm}^{-1}$)	S_e /($\text{keV} \cdot \text{nm}^{-1}$)	S_e/S_n
U	2.640	4.63	25.0	27.78	1.11×10^3
U	0.464	1.94	112.0	26.64	2.38×10^2
U	0.025	0.45	1006.0	7.78	7.73
Xe	1.628	4.81	8.9	13.50	1.52×10^3
Xe	1.068	3.89	12.8	15.44	1.21×10^3
Xe	0.425	2.46	28.4	18.05	6.36×10^2
Xe	0.107	1.23	89.6	15.46	1.73×10^2
Xe	0.037	0.72	208.4	12.81	61.46

* v 为离子速度.

在 Xe 离子辐照 C_{60} 薄膜的情况中,在电子能损 $S_e = 15.44 \text{keV/nm}$ 时,离子辐照导致的损伤会得到部分恢复,如辐照 C_{60} 薄膜的 FTIR 谱中 670cm^{-1} 峰强度的降低, Raman 峰的强度增加、宽度变窄, XRD 峰强度的回升,都是由强电子激发的退火效应引起的^[16,17]. 当电子能损大于 15.44keV/nm 时,电子能损的破坏作用超过了退火作用,损伤程度继续加重.

我们也注意到在堆积的样品组中处于电子能损 Bragg 峰两侧非常对称位置,即具有相同电子能损而不同离子速度(能量)的两个样品(如图1(a)中的(2)和(3),图2中的(2)和(3),图4中的(3)和(4),图5(a)中的(3)和(5))中的损伤程度是不同的,这个不同是由离子速度的不同引起的,称之为离子速度效应^[18,19].

4 结论

根据上述实验结果和分析讨论可以得出如下结论:

(1) 能量为 2.0GeV 的 Xe 和 2.7GeV 的 U 离子在 C_{60} 薄膜中损伤建立的过程中,强电子激发起了主导作用;在一定电子能损下,损伤的部分恢复是由强电子激发的退火效应引起的.

(2) 在我们的实验条件下, Xe 和 U 离子辐照使 C_{60} 的分子,甚至晶体结构遭到了损伤,但未观察到完全的非晶化现象,离子速度也影响损伤程度.

作者非常感谢 HIRFL 和德国 Unilac 运行组成员在辐照实验中所提供的帮助.

参考文献 (References)

- 1 Hoffman A, Paterson P J K, Johnston S T et al. Phys. Rev., 1996, **B53**(3):1573
- 2 Fink D, Klett R, Szimkowiak P et al. Nucl. Instr. Meth., 1996, **B108**: 114
- 3 Papaléo R M, Hallén A, Eriksson J et al. Nucl. Instr. Meth., 1994, **B91**: 124
- 4 LeBrum T, Berry H G, Cheng S et al. Phys. Rev. Lett., 1994, **72**: 3965
- 5 Brinkmalm G, Barofsky D, Demirev P et al. Chem. Phys. Lett., 1992, **191**: 345
- 6 JIN Y F, TIAN H X, XIE E Q et al. Nucl. Instr. Meth., 2002, **B193**: 288
- 7 Kastner J, Kuzmany H, Palmethofer L. Appl. Phys. Lett., 1994, **65**: 543
- 8 Zawislak F C, Baptista D L, Behar M. Nucl. Instr. Meth., 1999, **B149**: 336
- 9 Audouard A, Balanzat E, Bouffard S et al. Phys. Rev. Lett., 1990, **65**(7): 875
- 10 Balanzat E, Betz N, Bouffart S. Nucl. Instr. Meth, 1995, **B105**: 46
- 11 RAO A M, ZHOU P, WANG K A et al. Science, 1993, **259**:955
- 12 Sauvajol J L, Brocarc F, Hricha Z et al. Phys. Rev., 1995, **B52**: 14389
- 13 Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996
- 14 Toulemonde M, Dufour C, Paumier E. Phys. Rev., 1992, **B46**: 14362
- 15 Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Ranges of Ions in Solids. New York: Pergamon Press, 1985
- 16 JIN Y F, YANG R, WANG Y B et al. Nucl. Instr. Meth., 2000, **B164—165**: 391
- 17 Iwase A, Sasaki S, Iwata T et al. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**(23): 2450
- 18 WANG Z G, Dufour C, Cabeau B et al. Nucl. Instr. Meth., 1996, **B107**: 175
- 19 Meftah A, Brisard F, Costantini J M et al. Phys. Rev., 1993, **B48**: 920

Strong Electronic Excitation Effect of Swift Heavy Ions on C₆₀ Films *

JIN Yun-Fan^{1;1)} TIAN Hui-Xian¹ LIU Jie¹ XIE Er-Qing² WANG Zhi-Guang¹
 ZHANG Chong-Hong¹ SUN You-Mei¹ ZHU Zhi-Yong¹ YAO Cun-Feng¹

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

2 (School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract Strong electronic excitation effect of C₆₀ films induced by 2.0 GeV ¹³⁶Xe and 2.7 GeV ²³⁸U ions was investigated by means of Fourier transform infrared (FTIR), Raman Scattering and X-ray diffraction (XRD) spectroscopies. A new peak located at 670 cm⁻¹, which corresponds to an unknown structure, was observed in the FTIR spectra of C₆₀ films irradiated for the first time. The variation in intensity of 670 cm⁻¹ peak with electronic energy loss and irradiation dose were studied. The analysis results indicated that electronic energy transfer dominates the damage process of C₆₀ films. The partial recovery of the damage in irradiated C₆₀ films at middle electronic energy loss is attributed to an annealing effect of the strong electronic excitation. The ion velocity also plays a role in the process of the damage creation.

Key words strong electronic excitation effect, swift heavy ion, C₆₀ film, annealing effect

Received 21 August 2003

* Supported by National Natural Science Foundation of China (10175084, 10125522)

1) E-mail: yfjin@impcas.ac.cn