

高能 Pb 离子辐照注碳 SiO₂ 的红外谱研究 *

赵志明^{1,3} 王志光^{1;1)} A. Benyagoub² M. Toulemonde² F. Levesque²

宋银¹ 金运范¹ 孙友梅¹

1 (中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

2 (CIRIL, BP5133, 14070 Caen Cedex 05, France)

3 (中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 室温下,先用 120keV 的 C 离子注入二氧化硅薄膜样品至剂量 2.0×10^{17} , 5.0×10^{17} 或 8.6×10^{17} ions/cm²,再用 950MeV 的 Pb 离子分别辐照至剂量 5.0×10^{11} , 1.0×10^{12} 或 3.8×10^{12} ions/cm²,然后测量样品的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱.通过分析测量得到的傅里叶变换红外谱,发现 Pb 离子辐照在注碳 SiO₂ 样品中可引起大量的 Si—C 和 Si(C)—O—C 等化学键的形成,大剂量 Pb 离子辐照可在大剂量注碳的 SiO₂ 中产生分子 CO₂.大量的 Si—C 键的存在和分子 CO₂ 的形成,预示着高能 Pb 离子辐照在注碳 SiO₂ 样品中有可能形成了纳米 Si 团簇和/或 SiC 晶粒.

关键词 低能离子注入 高能重离子辐照 原子混合 FTIR 谱 相变 成键

1 引言

特殊结构物相具有特殊的光、电、磁、化学、力学、机械等性能,相应的材料便具有独特的应用领域.硅基纳米晶(量子)发光材料能实现与现代先进硅平面工艺很好的兼容,可用于高亮度固体电光显示屏、发光二极管、不同波长光控光致发电和电致发光管的研制以及建立全新的全硅型光电集成工艺技术.因此,世界各国材料科学家都在竞相开展硅基纳米晶材料的合成研究^[1-6].目前,通常采用电化学腐蚀、等离子体增强化学气相沉积、射频磁控溅射、溶胶凝胶、分子束外延生长、高温氧化的后处理以及离子注入等一般物理或/和化学方法.实验结果表明,不同的处理技术对材料中新物相的形成具有重要的影响,离子注入技术由于其独特的优点如工艺参数可相互独立地进行调节、可精确控制材料中原子混合的量、可在材料中掺入用其他方法(如化学方法)

不能掺入的元素、可得到非常纯净的研究体系(排除杂质因素的影响)等而日益受到重视.但是,仅仅考虑离子注入技术(如“离子注入+退火”),在材料中制备具有特殊性能的晶态结构受到较大限制(原子扩散迁移、团聚),特别是难于合成原子间化学活性具有相对稳定性的化合物.因此,要想设计和获得高质量的具有特殊功能的纳米晶材料,必须探索发现合适的制备技术.

高能(0.1—300MeV/amu)重离子穿过物质时,通过电子阻止损失的能量(电子能损)可达几十 keV/nm,与通过弹性碰撞损失的能量(核能损)之比也可达 10³ 量级.因此,电子能损在辐照效应的产生过程中将起重要作用.在过去的十几年中,实验科学家观察到了一系列前所未有的、主要由电子能损引起的高能重离子辐照效应新现象^[7-9],如高能重离子辐照引起的非晶态合金的各向异性塑性形变,在纯金属中引起缺陷产生与退火和潜径迹形成,在磁性绝缘体中引起磁性能变化,大剂量的高能重离子

2004-11-24 收稿

* 国家自然科学基金(10125522, 10475102)和中国科学院“西部之光”基金资助

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

辐照还可以引起纯金属材料的相变等.据此,我们提出了一种合成特殊功能材料的新方法——低能离子注入 + 高能重离子辐照^[10].利用这种新方法,我们已经获得高能重离子辐照的注碳 SiO₂ 薄膜受激光激发可发射蓝光(440nm,强)和紫光(380nm,弱)^[11].

本工作利用我们提出的新方法,通过傅里叶变换红外(FTIR)谱分析,研究高能 Pb 离子辐照在注碳 SiO₂ 中引起的 Si—C 新化学键的形成,以及碳离子注入剂量和高能 Pb 离子辐照剂量对新化学键形成的影响.

2 实验

实验用初始样品为利用高温湿氧化法在 p 型单晶硅(111)面上生长的二氧化硅薄膜.室温下,先用 120keV 的 C 离子注入二氧化硅薄膜样品至剂量 2.0×10^{17} , 5.0×10^{17} 或 8.6×10^{17} ions/cm²,再用 950MeV 的 Pb 离子分别辐照至剂量 5.0×10^{11} , 1.0×10^{12} 或 3.8×10^{12} ions/cm².其中,碳离子注入是在中国科学院近代物理研究所的 200kV 离子注入机上完成的,流强约 15μA; Pb 离子辐照是利用法国国家重离子加速器(GANIL, Caen)提供的束流、在法国重离子激光交叉学科研究中心(CIRIL, Caen)的中能离子辐照终端(IRASME)上完成的,流强约 10^8 ions/s·cm².离子的能量 E 、电子能损 S_e 、核能损 S_n 、 S_e/S_n 比值、离子的射程 R_p 等参数如表 1 所示.辐照后,我们用 Perkin Elmer™ 公司生产的 Spectrum GX 红外光谱仪测量样品的显微傅里叶变换红外(micro-FTIR)光谱,入射光斑尺寸小于 φ1mm,设置扫描步长 0.2cm^{-1} ,光谱分辨率为 4cm^{-1} .

表 1 离子穿过 SiO₂ 薄膜的能量 E 、电子能损 S_e 、核能损 S_n 、 S_e/S_n 比值和射程 R_p

ion	E/MeV	$S_e/(\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1})$	$S_n/(\text{eV}\cdot\text{nm}^{-1})$	S_e/S_n	$R_p/\mu\text{m}$
C	0.120	0.029	4.17	6.97	0.358
Pb	950	24.4	44.7	547	49.6

3 实验结果与讨论

图 1—3 分别给出了测量得到的 micro-FTIR 谱随碳离子注入剂量和 Pb 离子辐照剂量变化的部分典型曲线,其中主要的红外吸收峰位置如表 2 所示.

3.1 未辐照样品中的碳离子注入剂量效应

图 1 给出了测量得到的 FTIR 谱随碳注入剂量的变化.从图 1 和表 2 可以看出,未注入的空白样品的主要 FTIR 吸收峰位于 780 、 976 和 1264cm^{-1} 处,它们分别来自于 Si—O 键的不同振动模式^[12—14],其相对强度随着碳离子注入剂量的增加而逐渐减弱,表明部分 Si—O 键被破坏或者与 C 原子结合而振动模式和频率发生了变化. 780cm^{-1} 处的 FTIR 吸收峰随注碳量的增加演变成为一个平台,其前沿向低波数方向移动,可能是由 Si—C 键^[12] 和 Si—O—C 键^[15] 的形成引起的. 976cm^{-1} 处的 FTIR 吸收峰位置随注碳量的增加向低波数方向移动至 933 — 906cm^{-1} 范围内,表明样品中 Si—C 键^[12] 的贡献增大. 1264cm^{-1} 处的 FTIR 吸收峰位置几乎没有变化,表明样品中存在着完全的 SiO₂ 态^[14],总量随注碳量的增加而减少.另外,在 2132cm^{-1} 处出现新的吸收峰,其相对强度随注碳量的增加逐渐增强,表明在样品中形成了 C=C 键^[12,16] 和 C=C=O 键^[12].

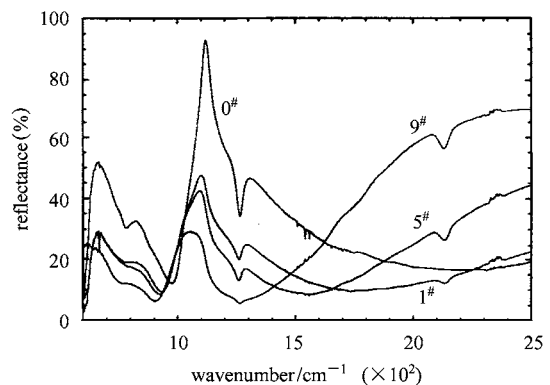


图 1 FTIR 谱随碳注入剂量的变化
样品条件参见表 2.

对于 5.0×10^{17} ions/cm² (5#) 和 8.6×10^{17} ions/cm² (9#) 样品,还明显出现了新的吸收带,其中心从约 1550cm^{-1} (5#) 向低波数方向移动至约 1250cm^{-1} (9#),吸收峰半高宽显著变小、相对强度增强.这表明在样品中形成了 C—C 键^[15]、C—O—C 键^[13,16] 和 Si—C 键^[15],总量随注碳量的增加而增加.

3.2 注碳样品中 Pb 离子辐照剂量效应

图 2(a) 给出了注入 2.0×10^{17} ions/cm² 情况下 FTIR 谱随 Pb 离子辐照剂量的变化.从图 2(a) 和表 2 看出,Pb 离子辐照使得 775cm^{-1} 处的 FTIR 吸收峰向高波数方向移动至 790cm^{-1} 处, 1264cm^{-1} 处的 FTIR 吸

表 2 650—2500 cm^{-1} 范围内的主要 FTIR 吸收峰或吸收带的位置及其可能来源

Φ_1 / (ions· cm^{-2})	样品 编号	Φ_2 / (ions· cm^{-2})	吸收峰(吸收带中心)位置/ cm^{-1}							
			I	II	III	IV	V	VI	VII	
0	0 [#]	0	780	976		1264				
2.0×10^{17}	1 [#]	0	775—830	933		1262		1740	2132	
	2 [#]	5.0×10^{11}	780—822	934		1255		1740	2132	
	3 [#]	1.0×10^{12}	789—827	934		1252		1740	2132	
	4 [#]	3.8×10^{12}	784—810	930		1246	~ 1650	1740	2132	
5.0×10^{17}	5 [#]	0		925		1260	1385—1700 (1568)		2132	
	6 [#]	5.0×10^{11}	772—827	923		1255	1370—1675 (1520)		2137	
	7 [#]	1.0×10^{12}	778—822	919		1250	1340—1625 (1462)		2139	
	8 [#]	3.8×10^{12}	775—823	915		1245	1310—1610 (1450)		2137	
8.6×10^{17}	9 [#]	0	755—800	906	1160—1400	1264			2129	
	10 [#]	5.0×10^{11}		900	1160—1350	1252			2134	
	11 [#]	1.0×10^{12}		893	1120—1305 (1200)				2136	
	12 [#]	3.8×10^{12}		863	1108—1231 (1175)	1276				
吸收峰或吸收带来源			Si—O ^[12]	Si—O ^[12,15]	C—O(—C) ^[12,16]	Si—O—Si ^[17,18]	C=C ^[12,14,16,19]	C=O ^[12,16,18]	C=C ^[12,16]	
			Si—O—C ^[13]	C—C(O) ^[12]	C—C(—C) ^[12]	C—O(—C) ^[12,16]	C=O ^[12,18,19]	C=C ^[12]	C=C=O ^[12]	
			Si—C ^[11,14]	Si—C ^[12]	Si—O—C ^[12]	Si—C ^[12]				
					Si—C ^[12]					

注： Φ_1 和 Φ_2 分别为碳离子注入剂量和 Pb 离子辐照剂量。

收峰向低波数方向移动至 1246cm^{-1} 处, 约 1650cm^{-1} 处形成明显的吸收带, 1740cm^{-1} 附近出现了一个新的吸收峰, 但约 930cm^{-1} 和 2132cm^{-1} 处的吸收峰位置几乎不变. 775cm^{-1} 和 1264cm^{-1} 吸收峰移动表明 Pb 离子辐照促进 Si—C 键^[15] 和 C—O—C 键^[15,16] 的形成, 约 1650cm^{-1} 吸收带和 1740cm^{-1} 吸收峰的出现表明辐照引起 C=O 键^[12,16-18] 和 C=C 键^[12,16,17,19] 的形成. 随 Pb 离子辐照剂量的增加, 790cm^{-1} 和 2132cm^{-1} 处的 FTIR 吸收峰的相对强度略有增加, 表明 Pb 离子辐照使 Si—C 键^[15]、C=C 键^[12,16] 和 C=C=O 键^[12] 的量有所增加. 1740cm^{-1} 吸收峰相对强度在 $5.0 \times 10^{11}\text{ions/cm}^2$ 辐照情况下 (2[#] 样品) 达到最大值, 然后随 Pb 离子辐照剂量的增加而减小, 表明适量辐照促使 C=O 和 C=C 键的形成, 而大剂量辐照使它们遭到破坏.

对于注入 $5.0 \times 10^{17}\text{ions/cm}^2$ 情况 (图 2(b)), 主要的 FTIR 吸收峰位于约 790cm^{-1} (Si—C^[12,19] 和 Si—O—C^[15]), $925-915\text{cm}^{-1}$ (C—C 和 Si—C^[12]), $1260-1245\text{cm}^{-1}$ (C—O—C 键^[15,16]) 和 2132cm^{-1} 处, 并在 1500cm^{-1} (C=C 键^[12]) 附近出现了明显的吸收

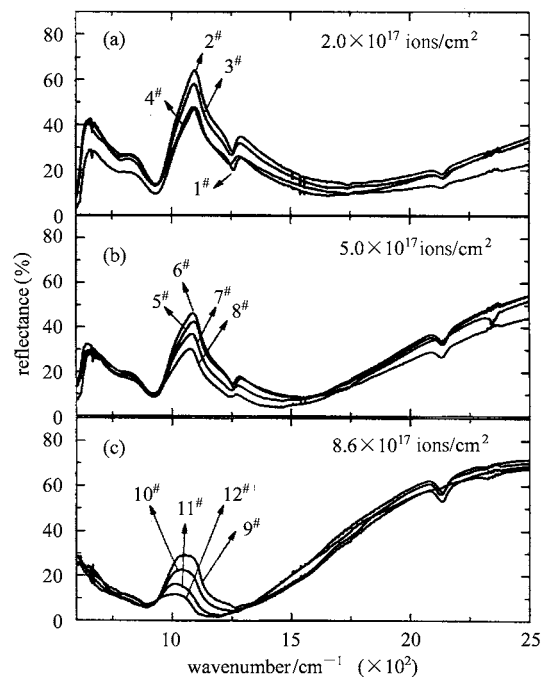


图 2 相同碳注入剂量下, FTIR 谱随 Pb 离子辐照剂量的变化
样品条件参见表 2.

带.与注入 2.0×10^{17} ions/cm²情况(图 2(a))类似,随 Pb 离子辐照剂量的增加,925cm⁻¹和 1260cm⁻¹吸收峰位置分别向低波数方向移动至 915cm⁻¹和 1245cm⁻¹,说明辐照引起样品中 Si(C)—C 键和 C—O—C 键的含量增加;1500cm⁻¹附近吸收带的中心由约 1540cm⁻¹向低波数方向移动至约 1430cm⁻¹,表明 C=C 键发生演化,2132cm⁻¹吸收峰的相对强度逐渐减小,表明辐照使部分 C=C 键和/或 C=C=O 键遭到破坏.需要指出的是,在 CO₂ 本底已经扣除的情况下, 3.8×10^{12} ions/cm²辐照样品(8[#])的 FTIR 谱中仍然出现了明显的 CO₂ 分子吸收峰(非对称伸缩振动约 2350cm⁻¹[12]),说明辐照在样品中产生了分子 CO₂. 由于 CO₂ 分子对称伸缩振动频率约 1333cm⁻¹[12],分子 CO₂ 的产生也是 1500cm⁻¹附近吸收带的中心向低波数方向移动的一个原因.

对于注入 8.6×10^{17} ions/cm²情况(图 2(c)),在 790cm⁻¹附近已无明显的 FTIR 吸收峰.随 Pb 离子辐照剂量的增加,900cm⁻¹处吸收峰(C—C 和 Si—C^[12])和 1350—1100cm⁻¹范围内的吸收带(包含 C—C—C^[12], Si—O—C^[12], C—O—C^[12,16]和 Si—C^[12]键)的中心分别从 906cm⁻¹和约 1260cm⁻¹向低波数方向移动至 863cm⁻¹和约 1170cm⁻¹,表明辐照引起 Si—C 键(810—950cm⁻¹[12])和 Si—O—C 键(1140—1190cm⁻¹[12])相对含量增加;2132cm⁻¹处吸收峰的相对强度逐渐减小直至消失(12[#]),表明辐照使部分 C=C 键和/或 C=C=O 键遭到破坏.此外,在 3.8×10^{12} ions/cm²辐照的注碳样品的 FTIR 谱的 1274cm⁻¹处还出现了一个新的吸收峰,这可能是辐照产生的 Si—C 键^[12]的量较大引起的.与注入 5.0×10^{17} ions/cm²情况(图 2(b))类似,11[#]和 12[#]样品谱也出现了可观测的 CO₂ 分子吸收峰,说明辐照在样品中产生了分子 CO₂,但没有 8[#]样品的明显.

3.3 Pb 离子辐照样中的碳离子注入剂量效应

图 3 给出了不同 Pb 离子辐照剂量情况下 FTIR 谱随碳离子注入剂量的变化.谱形变化规律除了与只有注碳样品类似的以外,还可以看出由 Pb 离子辐照引起的变化如下:

(1) 1740cm⁻¹附近出现吸收峰,其相对强度随注碳量的增加逐渐减弱直至消失,表明形成 C=O 键和 C=C 键的几率随着注碳量的增加而减少.

(2) 5.0×10^{11} 和 1.0×10^{12} ions/cm²辐照的样品(图 3(a,b)),2132cm⁻¹处吸收峰的相对强度随注碳量的增加而逐渐增强,而 3.8×10^{12} ions/cm²辐照的

样品(图 3(c)),2132cm⁻¹处吸收峰的相对强度随注碳量的增加而逐渐减弱,表明较低剂量 Pb 离子辐照下注碳量的增加促进 C=C 键和/或 C=C=O 键的形成,大剂量 Pb 离子辐照可破坏或者抑制 C=C 键和/或 C=C=O 键的形成;

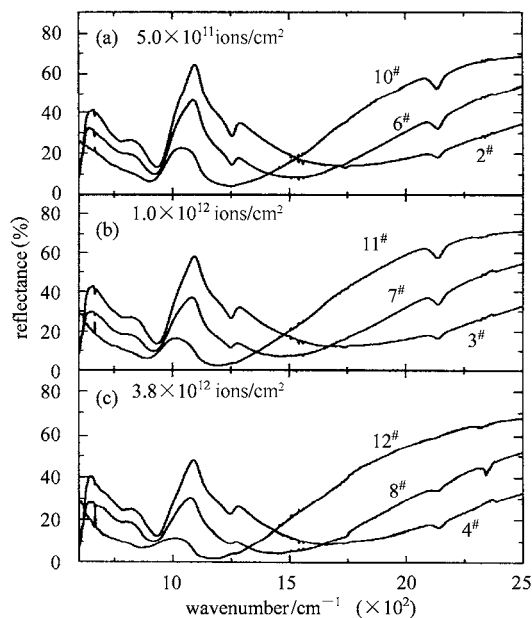


图 3 相同 Pb 离子辐照剂量下,FTIR 谱随碳注入剂量的变化
样品条件参见表 2.

(3) 1.0×10^{12} 和 3.8×10^{12} ions/cm²辐照的样品(图 3(b,c)中的 8[#], 11[#]和 12[#])的 FTIR 谱出现 2350cm⁻¹吸收峰,表明大剂量 Pb 离子辐照和大剂量碳离子注入可在 SiO₂ 中产生分子 CO₂;

(4) 图 3(c)中,2350cm⁻¹吸收峰的相对强度随注碳量的增加先增加而后减少,表明合适的注碳量有利于分子 CO₂ 的形成.

需要指出的是,Pb 离子辐照的注碳 SiO₂ 样品中分子 CO₂ 的形成,标志着注碳 SiO₂ 样品中的部分 Si 原子被置换,这些 Si 原子可以自我团聚形成纳米 Si 团簇,也可以与 C 原子结合形成 SiC 晶粒.但是,仅从红外谱中并不能证明是否有 SiC 晶粒或者纳米 Si 团簇的形成,还需要结合其他分析手段如采用 XRD,TEM 等进一步证实.

4 结论

(1) 碳离子注入可破坏 SiO₂ 中部分 Si—O 键或者振动模式,在样品中形成了 C—C, Si(C)—O—C,

Si—C, C=C 和/或C=C=O键;

(2) 高能 Pb 离子辐照可在注碳样品中形成 C=O 和C=C 键,促进 Si—C 和 Si(C)—O—C 键的形成.相同 Pb 离子辐照剂量情况下,C=O 和 C=C 键的形成几率随着注碳量的增加而减少;

(3) 较低剂量 Pb 离子辐照下注碳量的增加促进 C=C 键和/或C=C=O键的形成,大剂量 Pb 离子辐照可破坏或者抑制 C=C 键和/或 C=C=O 键的形成;

(4) 大剂量 Pb 离子辐照和大剂量碳离子注入可在 SiO₂ 中产生分子 CO₂,合适的注碳量有利于分子 CO₂ 的形成.

高能 Pb 离子辐照在注碳 SiO₂ 样品中可引起大量的 Si—C 和 Si(C)—O—C 键和分子 CO₂ 的形成,预示着在注碳 SiO₂ 样品中有可能形成了纳米 Si 团簇和/或 SiC 晶粒.这与我们以前的光致发光分析结果^[10,11]和利用 TEM 观测得到的初步微观结构结果^[20]是一致的.

非常感谢法国国家重离子激光交叉学科研究中心(CIRIL)和法国国家重离子大加速器(GANIL)工作人员在 Pb 离子辐照实验、中国科学院近代物理研究所 200 kV 离子注入机工作人员在碳离子注入实验方面给予的帮助.

参考文献 (References)

- Canham L T. Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046
- Cullis A G, Canham L T, Calott D J. J. Appl. Phys., 1997, **82**(3): 909
- Brus L. J. Phys. Chem., 1994, **98**:3515
- Coffa S, Franzò G, Priolo F et al. Nucl. Instrum. Methods, 1996, **B120**:74—80; Komoda T, Weber J, Homewood K P et al. Nucl. Instrum. Methods, 1996, **B120**:93—96; Tsutomu Shimizu-Iwayama, Setsuo Nakao, Kazuo Saitoh. Nucl. Instrum. Methods, 1996, **B120**:97—100; Garrido B, López M, Ferré S et al. Nucl. Instrum. Methods, 1996, **B120**:101—105; Skorupa W, Yankov R A, Rebole L et al. Nucl. Instrum. Methods, 1996, **B120**:106—109; Barklie R C. Nucl. Instrum. Methods, 1996, **B120**:139—146
- Garrido B, López M. Nucl. Instrum. Methods, 2004, **B216**:213
- XIE Er-Qing, WANG Zhi-Guang, JIN Yun-Fan. Nuclear Physics Review, 1998, **15**(3):166 (in Chinese)
(谢二庆,王志光,金运范. 原子核物理评论. 1998, **15**(3):166)
- JIN Yun-Fan, WANG Zhi-Guang. Nuclear Physics Review, 1998, **15**(2):88 (in Chinese)
(金运范,王志光. 原子核物理评论. 1998, **15**(2):88)
- WANG Zhi-Guang, JIN Yun-Fan, HOU Ming-Dong. Nuclear Physics Review, 2000, **17**(2):100(in Chinese)
(王志光,金运范,侯明东. 原子核物理评论. 2000, **17**(2):100)
- Tarus J, Nordlund K, Keinonen J et al. Nucl. Instrum. Methods, 2000, **B164**:165; Girard J C, Michel A, Tromas C et al. Nucl. Instrum. Methods, 2003, **B209**:85; Som T, Satpati B, Satyam P V et al. Nucl. Instrum. Methods, 2003, **B212**:151
- WANG Zhi-Guang et al. Nuclear Physics Review, 2000, **17**(2):189 (in Chinese)
(王志光等. 原子核物理评论. 2000, **17**(2):189)
- WANG Z G et al. Nucl. Instrum. Methods, 2001, **B179**:L289; WANG Z G, LIU J, ZHU Z Y et al. Nucl. Instrum. Methods, 2002, **B191**:396; WANG Z G, JIN Y F, XIE E Q et al. Nucl. Instrum. Methods, 2002, **B193**:685; WANG Z G, JIN Y F, XIE E Q et al. Nucl. Instrum. Methods, 2003, **B209**:200
- KE Yi-Kan, DONG Hui-Ru. Spectral Analysis. Beijing: Chemical Industry Press, 1998 (in Chinese)
(柯以侃,董慧茹. 光谱分析. 北京:化学工业出版社出版, 1998)
- Lucovsky G, YANG J, CHAO S S et al. Phys. Rev., 1983, **B28**(6): 3225
- Lucovsky G, Manitini M J, Srivastava J K et al. J. Vac. Sci. Tech., 1987, **B5**:530
- Bullot J, Schmidt M P. Phys. Status. Solidi., 1987, **B143**:345
- IR Frequencies. www.personal.PSU.edu
- GUAN Zheng-Pin, CAI Guo-Qiang, WU Wen-Fa et al. Nanometer Communication, 2004, **11**(1):1 (in Chinese)
(管正平,蔡国强,吴文发等. 纳米通讯, 2004, **11**(1):1)
- WANG Jian-Jun, Rangel E C, da Cruz N C et al. Nucl. Instrum. Methods, 2000, **B166—167**:420
- YU M B et al. Thin Solid Films, 2000, **377—378**:177
- WANG Zhi-Guang et al. IMP&HIRFL Annual Report. 2003, 55

FTIR Study of C-Implanted SiO₂ after High-Energy Pb-Ion Irradiation*

ZHAO Zhi-Ming^{1,3} WANG Zhi-Guang^{1;1)} A. Benyagoub² M. Toulemonde² F. Levesque²
SONG Yin¹ JIN Yun-Fan¹ SUN You-Mei¹

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

2 (CIRIL, BP5133, 14070 Caen Cedex 05, France)

3 (The Graduated School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract SiO₂ films were firstly implanted at room temperature (RT) with 120keV C-ions to a dose of 2.0×10^{17} , 5.0×10^{17} or 8.6×10^{17} ions/cm², and then the C-doped SiO₂ films were irradiated at RT with 950 MeV Pb ions to a fluence of 5.0×10^{11} , 1.0×10^{12} or 3.8×10^{12} ions/cm², respectively. The Fourier Transformation Infrared (FTIR) spectra of these samples were measured using a Spectrum GX IR spectroscopy. From the obtained micro-FTIR spectra, we found that significant chemical bonds such as Si—C and Si (C)—O—C bonds were formed in the C doped SiO₂ films after high-energy Pb ion irradiation. It was also found that CO₂ molecule was formed in the high dose C-doped SiO₂ films after large fluence Pb ion irradiations. The existence of a large number of Si—C bonding and CO₂ molecule implies that nano-sized Si cluster and/or SiC grains may form in the C doped SiO₂ films after high-energy Pb ion irradiation.

Key words low energy ion implantation, high-energy heavy ion irradiation, atom-mixing, FTIR spectrum, phase transition, bonding formation

Received 25 November 2004

* Supported by National Natural Science Foundation of China (10125522, 10475102) and Chinese Academy of Sciences "Xi-Bu-Zhi-Guang"

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