

文章编号: 1007-4627(2006)02-0174-06

快重离子在固体材料中的强电子激发效应*

金运范, 王志光, 孙友梅, 朱智勇, 刘昌龙, 刘 杰, 张崇宏, 侯明东
(中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 简要介绍了快重离子在固体材料中强电子激发效应的基本特点、研究现状和在 HIRFL 上获得的部分实验结果, 并对今后的研究工作进行了展望。

关键词: 强电子激发效应; 固体材料; 快重离子

中图分类号: O571 **文献标识码:** A

1 强电子激发效应的基本特点

荷能离子通过固体材料时, 主要通过两种几乎完全独立的与靶材料之间的相互作用损失其携带的能量, 即与靶原子核之间的弹性碰撞和与靶电子之间的非弹性碰撞。通常称前者损失的能量为核能损 ($-(dE/dX)_n = S_n$), 而称后者损失的能量为电子能损 ($-(dE/dX)_e = S_e$)。能量为 0.1—300 MeV/amu 的快重离子在固体材料中主要是通过非弹性碰撞(电离和激发)损失其能量, 而且, 在除射程末端核阻止区以外的整个离子路径上, 电子能损起主导作用, 电子能损可高达 keV/Å 量级, 电子能损与核能损之比 $(dE/dX)_e / (dE/dX)_n$ 为 10^3 量级。因此, 快重离子在固体材料中引起的效应本质上是强电子激发或电子能损效应。快重离子因其携带很高的动能(几十 MeV—几十 GeV)而在固体材料中具有很长的射程(R_p 为几百 μm —mm 量级), 因此, 可研究强电子激发的体效应和强电子激发效应的空间分布。

快重离子在固体材料中的强电子激发效应主要包括由电子激发引起的缺陷的产生、运动、聚集和潜径迹的形成, 缺陷的退火, 相变和塑性形变(生长和蠕变), 以及溅射界面原子混合等类似于核碰撞引起的效应。强电子激发引起效应的动力学过程或机理是完全不同于核碰撞过程的, 迄今还不清楚电子过程。强电子激发效应必然会大大影响固体材料的宏观性能。

2 强电子激发效应的研究现状

近 10 多年来, 在快重离子强电子激发效应研究中, 发现了一系列新现象和新效应, 例如强电子激发引起的溅射、界面原子混合和相变等类似于核碰撞引起的效应, 以及在金属、合金和超导体中离子潜径迹的形成^[1-6], 并发现了在电子能损相同的情况下, 强电子激发效应的离子速度相关性, 即快重离子损伤建立过程中的离子速度效应^[7-10]。这些发现动摇了电子能损不能在电导体中引起原子位移进而引起损伤的传统认识。快重离子在固体材料中潜径迹区形成了新的凝聚态, 这将在材料科学中引起革命性的前进。因此, 固体材料的快重离子强电子激发效应的研究是一个全新的研究领域。

目前, 国际上现有的几台高能重离子加速器(如法国 GANIL、德国 GSI 的 UNILAC、日本 RIKEN 的 RRC 和中国兰州的 HIRFL 等)都在开展这个领域的研究工作, 起始于 1989 年专门研讨强电子激发效应的国际会议, SHIM 会议(International Conference of Swift Heavy Ion in Matters)至今已开过 6 次, 固体材料中强电子激发效应的研究已成为当前国际重离子跨学科最前沿的研究领域之一。

在该领域的研究中, 人们已经研究了从 C 到 U 的各种快重离子在绝缘体、半导体、导体、超导体、非晶合金、高分子材料和团簇材料中的强电子激发效应, 获得了一大批非常有价值的实验结果^[1-13], 并运用热峰模型和离子爆炸模型定性地或半定量地

收稿日期: 2005-11-15; 修改日期: 2006-01-12

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10175084, 10125522, 10375079, 10376039)

作者简介: 金运范(1941-), 男(汉族), 甘肃兰州人, 研究员, 从事重离子与物质相互作用物理研究; E-mail: yfjin@impcas.ac.cn

解释了部分实验结果^[14-17]。然而, 到目前为止, 人们仍不完全清楚强电子激发引起效应的基本机制, 甚至就电子的激发能如何转化为靶原子的运动能这样最基本的问题都还不完全清楚。因此, 新的实验现象有待于进一步揭示, 实验数据有待于不断积累, 在此基础上, 才能完善或建立能够很好地描述实验结果的理论模型。

3 在 HIRFL 上完成的强电子激发效应研究工作举例

我们课题组几乎与国外同行的研究工作相同步, 利用兰州重离子加速器(HIRFL)提供的 GeV 能量的 S, Ar, Kr, Xe 和 Pb 等多种快重离子束, 在室温和低温条件下辐照了多种固体材料, 包括绝缘体(钇铁石榴石 YIG)^[18, 19]、半导体(如单晶硅、碳化硅、氮化镓等)^[20-22]、金属和合金(金属 Bi, HT-9, 316L 不锈钢等)^[23, 24]、高分子材料(PC, PS, PET, PI 等)^[23-31]和团簇材料(C_{60})^[10, 32, 33], 利用 XRD, FTIR, XPS, Raman 谱和 TEM 等多种分析手段, 从不同的层面揭示了强电子激发在这些材料中引起的效应及其沿离子路径的空间分布, 以及效应与入射离子种类、能量、速度等的相关性。同时, 也利用快重离子在固体材料中高密度能量沉积和高损伤截面的特点, 模拟了未来聚变堆中聚变中子在其第一壁中引起的辐照损伤^[34, 35], 宇宙飞行器中半导体器件中发生的单粒子效应^[36, 37], 并进行了新型特殊功能材料离子束合成的尝试^[38-40]。下面通过举例, 试图从不同侧面反映 HIRFL 上所进行的强电子激发效应研究的梗概。

用倾斜样品的 X 射线衍射(STD)、穆斯堡尔谱和饱和磁化强度测量, 分析了能量为 1 GeV 的 Ar 离子在多层堆积的铁氧体样品 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) 中由强电子激发引起的效应, 包括超精细场的变化、铁磁→顺磁转变、点阵常数的变化和晶态→非晶态转变。图 1 给出了在同一次辐照后, 即辐照参数完全相同的条件下(辐照量为 $1 \times 10^{14} \text{ Ar/cm}^2$, 流密度为 $4 \times 10^9 \text{ Ar}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 辐照温度为 195 K), 处于多层堆积不同位置因而具有不同电子能损样品的 X 射线衍射谱。分析中采用倾斜样品(3°)的几何, 以保证分析深度分辨 $\leq 0.5 \mu\text{m}$ 。

从图 1 看出, 随着电子能损的增加, 衍射峰的

强度逐渐降低, 并向低衍射角方向移动(表明点阵常数的增加), 最后, 在电子能损增加到 $8.3 \text{ MeV}/\mu\text{m}$ 时, 衍射峰消失, YIG 由晶态转变为非晶态。在电子能损 $S_e \geq 8.3 \text{ MeV}/\mu\text{m}$, 同时辐照量 $\geq 1 \times 10^{14} \text{ Ar/cm}^2$ 的样品中均观察到了 YIG 的晶态→非晶态转变, 由此确定了 YIG 非晶化的阈电子能损值和临界辐照量分别为 $8.3 \text{ MeV}/\mu\text{m}$ 和 $1 \times 10^{14} \text{ Ar/cm}^2$ ^[18]。在此基础上, 通过综合分析国外现有实验数据, 找出了在一定辐照剂量下, 损伤相的百分数 F_p 与 $S_e \cdot \ln(\Phi t)$ 呈线性关系的规律, 即在电子能损起主导作用的能区, 首次将损伤程度与两个重要参数电子能损和辐照剂量相关联^[19]。

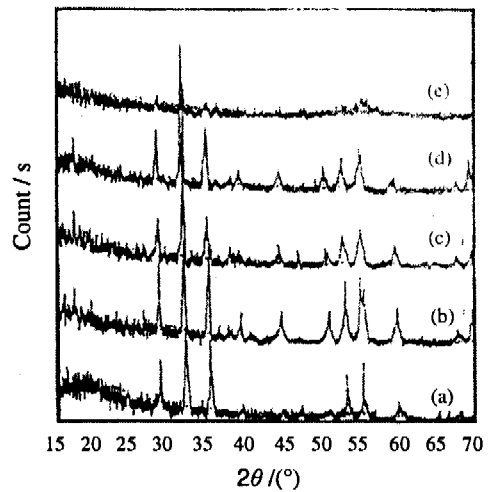


图 1 1 GeV 的 Ar 离子辐照 YIG 样品至 $1 \times 10^{14} \text{ Ar/cm}^2$ 时的 STD 谱

(a) 为未辐照样品; (b), (c), (d) 和 (e) 样品的电子能损 S_e 分别为 2.5, 3.0, 4.1 和 $8.3 \text{ MeV}/\mu\text{m}$ 。

用 XRD, FTIR, Raman(拉曼) 散射技术和 XPS 分析了能量为 171 MeV 的 S、1.23 GeV 的 Fe、2.0 GeV 的 Xe、2.7 GeV 的 U 和 120 keV 的 H 离子在团簇材料 C_{60} 中的强电子激发效应, 首次发现在 H 离子辐照的情况下, 强电子激发有明显的退火效应, 致使 C_{60} 薄膜的晶态→非晶态转变过程中, 存在一个石墨化的中间过程。而在 S, Fe, Xe 和 U 等快重离子辐照的情况下, 强电子激发的破坏作用超过了退火效应, 不存在石墨化的中间过程。在上述快重离子辐照下, 均发现电子能损引起 C_{60} 分子的聚合、及其高温高压相的形成, 以及在高电子能损下的晶态→非晶态转变。

图 2 给出了未辐照 C_{60} 薄膜和能量为 22 MeV/u

的 Fe 离子辐照 C₆₀ 薄膜的 Raman 谱, 其中图 (a) 为在相同辐照量不同电子能损 (S_e) 下的 Raman 谱, 图 (b) 为在相同电子能损, 不同辐照量下的 Raman 谱。从图 2 看出, 未辐照 C₆₀ 样品的 Raman 谱中, 最强峰是位于 1 469 cm⁻¹ 处的 A_g(2) 激活模, 这个峰是 C₆₀ 的主要特征峰, 表征 C₆₀ 分子 12 个五边环环的对称、同时的伸缩振动。

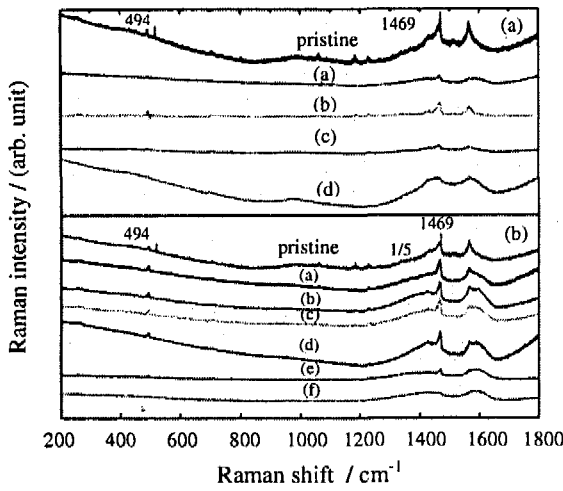


图 2 未辐照和 1.23 GeV Fe 离子辐照 C₆₀ 样品的 Raman 谱 (a) 相同辐照剂量 1 × 10¹² Fe/cm², 不同电子能损 S_e: (a) 3.5, (b) 3.7, (c) 7.8, (d) 8.7 keV/nm。 (b) 相同电子能损 S_e = 3.5 keV/nm, 不同辐照剂量: (a) 5 × 10¹⁰, (b) 1 × 10¹¹, (c) 5 × 10¹¹, (d) 1 × 10¹², (e) 6 × 10¹², (f) 8 × 10¹³ Fe/cm²。

辐照 C₆₀ 样品的 Raman 谱与未辐照样品的 Raman 谱有非常明显的差异。随着辐照剂量的增加, 其特征峰的强度逐渐减弱, 峰的宽度有不同程度的展宽或劈裂, 最后几乎完全消失 (见图 2(b))。说明 Fe 离子辐照使 C₆₀ 分子的 I_h 对称性降低, 最后, 使处在 C₆₀ 晶体点阵位置上的 C₆₀ 分子变成非晶碳。

辐照样品的 Raman 谱的特征峰的强度和谱形总体上也随电子能损 S_e 的增加而减弱和展宽或劈裂, 最后几乎完全消失。但在居中的 S_e (3.7 keV/nm) 值时, 特征峰的强度有所回升, 峰形反而变窄 (见图 2(a))。这种特征峰的部分恢复或许是由电子能损的退火效应引起的^[10]。从图 2 可以看出, 在 Fe 离子辐照过程中, C₆₀ 样品对电子能损较之辐照剂量更为敏感, 电子能损增大 1 倍 (从 3.5 到 8.7 keV/nm) 引起谱的变化与辐照剂量增大 3 个数量级 (从 5 × 10¹⁰ 到 8 × 10¹³ ions/cm²) 引起谱的变化相接

近, 说明在 C₆₀ 的辐照损伤建立过程中, 电子能损起了主导作用^[10, 32, 33]。

因为位于 1 469 cm⁻¹ 处的 A_g(2) 激活模的峰有明显展宽, 说明辐照引起新相的产生。我们解析出这个展宽的峰由 1 469, 1 458, 1 450, 1 445, 1 434 和 1 424 cm⁻¹ 等峰构成 (见图 3), 而且在这些峰中仍然是 1 469 cm⁻¹ 峰最强, 其它峰属于 Fe 离子辐照引起 C₆₀ 聚合物的高温、高压相 (HTHP)^[41]。HTHP 相的出现是由电子能损引起的。能量为 22 MeV/u 的 Fe 离子在 C₆₀ 样品中的电子能损是核能损的 2 000 倍, 因此, 电子能损主导了 C₆₀ 样品的损伤过程, 辐照使 C₆₀ 分子中的原子高度激发。在电子激发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体点阵, 使其局域温度和压力陡然升高, 达到了形成 C₆₀ 聚合物的高温、高压相的局域环境^[42]。

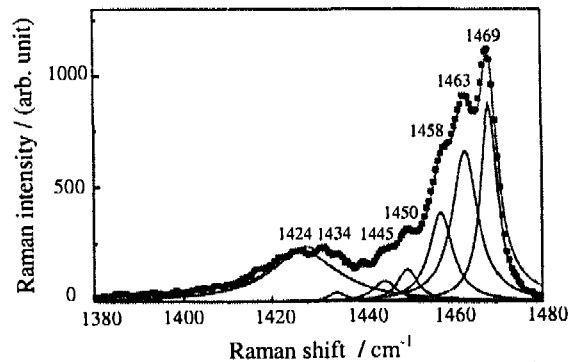


图 3 1.23 GeV Fe 离子辐照 C₆₀ 薄膜至 1 × 10¹² Fe/cm²、电子能损为 S_e = 3.7 keV/nm 时 Raman 中 1 469 cm⁻¹ 特征峰附近形成新相的拟合谱

用红外-紫外吸收光谱、X 射线光电子谱、差热分析和电子自旋共振等分析测试技术, 系统地分析了快重离子在聚苯乙烯 (PS)、聚碳酸酯 (PC)、聚酰亚胺 (PI) 和聚酯 (PET) 中引起的辐照效应, 即化学结构的变化和新的自由基的产生及其与辐照参数 (包括电子能损、辐照量、流密度和辐照温度等) 的关系^[25-31]。图 4 给出了能量为 1.4 GeV 的 Ar 离子辐照 PC 膜的红外光谱 (左) 和辐照在 PC 和 PS 膜中产生的炔基峰 (3 399 cm⁻¹) 的吸光度随电子能损的变化 (右)。从辐照 PC 膜的红外光谱中, 明显观测到了在低 LET 离子辐照时未曾看到的现象, 即炔基 (C≡C) 的形成, 及其随电子能损的增加其峰强度不断增强的现象 (图 4 左), 并首次确定出了 PC

和 PS 膜中形成炔基的能损阈值分别为 0.5 和 0.8 keV/nm(图 4 右), 由此揭示了 PC 和 PS 膜对电子

能损敏感性的差异。

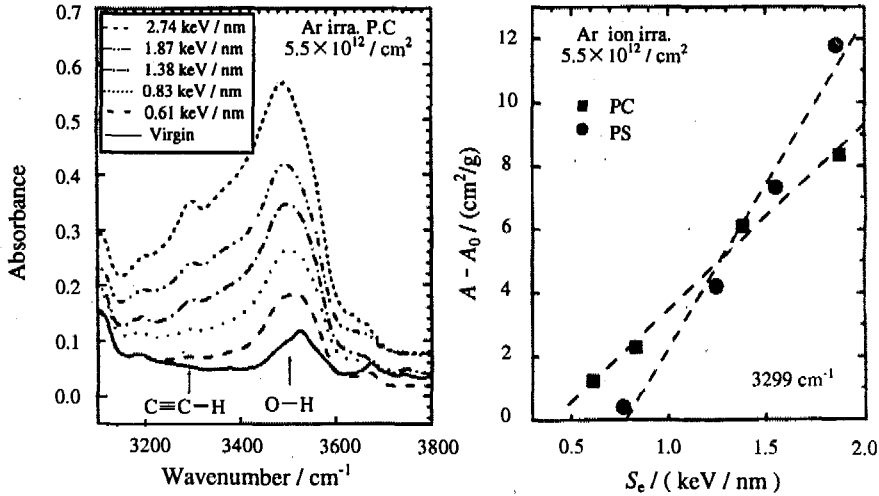


图 4 不同电子能损条件下 Ar 离子辐照 PC 膜中炔基(C≡C—H)的产生(左)和炔基峰(3 299 cm⁻¹)的吸光度随电子能损的变化(右)

率先提出利用高能重离子辐照诱发合成特殊功能材料的新方法^[38], 即“低能离子预注入掺杂 + 高能重离子辐照”方法, 并在实验上取得了重要进展^[38-40]。图 5 给出了不同能量的几种快重离子辐

6 给出的 XRD 谱显示, 345 MeV 的 Xe 离子辐照, 可以在注氮类金刚石薄膜中引起 α 和 β 相 C₃N₄ 的形成。由于高能重离子辐照相变具有径向纳米阈值而沿离子路径长度可调, 该方法为合成新型特殊功能材料提供了一条新途径。

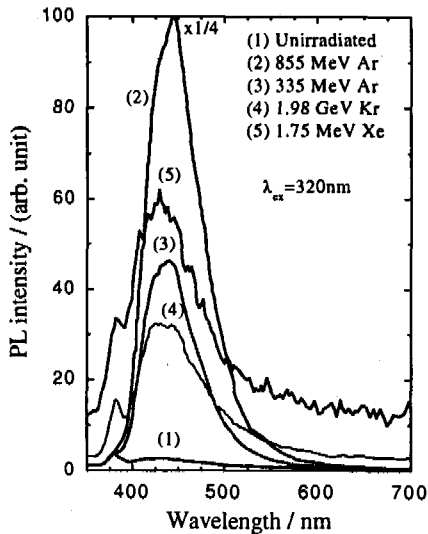


图 5 快重离子辐照注碳 SiO₂ 薄膜的光致发光光谱
注量: 5×10^{17} C⁺/cm², 辐照量: 1×10^{12} ions/cm²。

照预先经 C 离子注入的非晶 SiO₂ 薄膜的光致发光光谱, 显然, 快重离子辐照使经预注入的非晶 SiO₂ 薄膜成为可发蓝紫光的光材料。其发光机理与辐照形成纳米尺寸的潜径迹和辐照诱发的相变有关。图

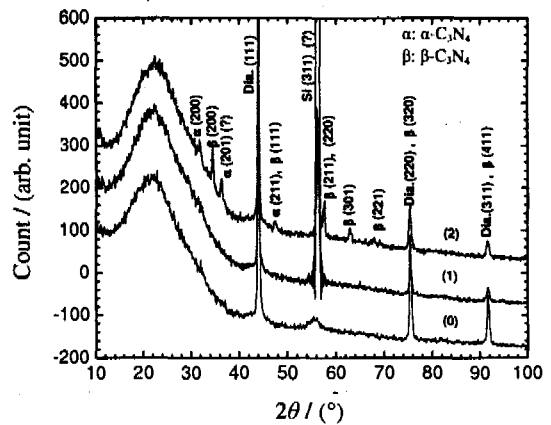


图 6 345 MeV Xe 离子辐照注氮类金刚石薄膜 (DLC) 样品的典型 XRD 谱^[39]
(0) DLC 样品, (1) 样品注氮 5×10^{17} N/cm², (2) 样品注氮 5×10^{17} N/cm²后, 再辐照 1×10^{12} Xe/cm²。

4 今后研究工作的展望

在过去的 10 多年, 快重离子强电子激发效应的研究基本为揭示现象, 积累数据和寻找规律的阶

段。在这个阶段,所使用的快重离子束基本为稳定、单原子离子束。可以预见,未来 10 多年必将是其飞速发展的时期,所用快重离子束将向放射性、团簇离子束扩展,所面临的问题将更为复杂。研究方向将集中在高电荷离子结构、碰撞相互作用和低维材料强电子激发效应的研究上。研究重点将是宏

观参数、阻止本领等及快重离子-物质相互作用相关的基本参数的精确确定,和在更深的层次上进行潜径迹的微结构、动力学研究,由此揭示强电子激发效应的基本机制,建立能很好地描述强电子激发效应的物理模型和数学表达,在此基础上将“效应”的可能应用变为现实。

参 考 文 献:

- [1] Dammak H, Dunlop A, Lesueur D, *et al.* Phys Rev Lett, 1995, 74(7): 1 135.
- [2] 金运范, 王志光. 原子核物理评论, 1998, 15: 88.
- [3] Gaiduk P I, Larsen A N, Hansen J L, *et al.* Appl Phys Lett, 2003, 83: 1 746.
- [4] Kucheyev S O, Timmers H, Zou J, *et al.* J Appl Phys, 2004, 95: 5 360.
- [5] Groult D, Hervieu M, Nguyen N, *et al.* Defect and Diffusion Forum, 1988, 57—58: 391.
- [6] Audouard A, Balanzat E, Bouffard S, *et al.* Phys Rev Lett, 1990, 65(7): 875.
- [7] Meftah A, Brisard F, Costantini J M, *et al.* Phys Rev, 1993, B48: 920.
- [8] Wang Z G, Dufour Ch, Cabeau B, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1996, B107: 175.
- [9] Szenes G. Nucl Instr and Meth, 1998, B146: 420.
- [10] Jin Y F, Tian H X, Xie E Q, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2002, B193: 288.
- [11] Denlop A, Jaskierowicz G, Jensen J, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1997, B132: 93.
- [12] Klaumunzer S, Schumacher G. Phys Rev Lett, 1983, 51: 1 987.
- [13] Kucheyev S O, Timmers H, Zou J. J Appl Phys, 2004, 95: 5 360.
- [14] Toulemonde M, Dufour C, paumier E, *et al.* Phys Rev, 1992, B46: 14 362.
- [15] Wang Z G, Dufour Ch, Paumier E, *et al.* J Phys: Condensed Matter, 1994, 5: 6 733.
- [16] Szenes G. Phys Rev, 1999, B60: 3 140.
- [17] Ishikawa N, Chimi Y, Michikami O, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2005, B230: 136.
- [18] Jin Yunfan, Xu Ronghui, Quan Jingming, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1996, B107: 227.
- [19] Jin Yunfan, Han Jin, Meng Qinghau, *et al.* Nucl Instr and Meth, 1998, B135: 190.
- [20] Zhang Chonghong, Sun Youmei, Nucl Instr and Meth, 2004, B218: 53.
- [21] Zhang Chonghong, Sun Youmei, Song Ying, *et al.* J Appl Phys, 2003, 94(9): 6 017.
- [22] Wang Z G, Jin Y F, Xie E Q, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, B209: 200.
- [23] Zhang C H, Chen K Q, Wang Y S, *et al.* J Nucl Mater, 2000, 283—287: 259.
- [24] 王志光, 金运范. 原子核物理评论, 2000, 17(3): 152.
- [25] Zhu Zhiyong, Jin Yunfan, Liu Changlong, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, B169: 83.
- [26] Zhu Z Y, Jin Y F, Sun Y M, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2002, B193: 271.
- [27] Sun Youmei, Zhang Chonghong, Zhu Zhiyong, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2004, B218: 318.
- [28] Sun Youmei, Zhu Zhiyong, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2003, B212: 211.
- [29] Liu Changlong, Jin Yunfan, Zhu Zhiyong, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, B169: 72.
- [30] Wang Yanbin, Jin Yunfan, Zhu Zhiyong, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, B164—165: 420.
- [31] 朱智勇, 金运范, 唐玉华等. 原子核物理评论, 2000, 17(3): 129.
- [32] Jin Yunfan, Yang Ru, Wang Yanbin, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, B164—165: 391.
- [33] Jin Yunfan, Yao Cunfeng, Wang Zhiguang, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2005, B230: 567.
- [34] Zhang Chonghong, Chen Keqin, Wang yinshu, *et al.* J Nucl Materils, 1998, 258: 1 623.
- [35] Wang Z G, Chen K Q, Chen J C, *et al.* J Nucl Mater, 1999, 271/272: 306.
- [36] Liu Jie, Hou Mingdong, Ma Feng, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, B164: 973.
- [37] Liu Jie, Ma Feng, Hou Mingdong. Nucl Instr and Meth, 1998, B135: 239.
- [38] Wang Z G, Xie E Q, Jin Y F, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2001, B179: 289.
- [39] Wang Z G, Zhao Z M, Song Y, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2004, B218: 472.
- [40] Wang Z G, Dunlop A, Zhao Z M, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2005, B230 : 262.

- [41] Rao A M, Eklund P C, Hodeau J L, *et al.* Phys Rev, 1997, 55 (7): 4 766. [42] Iwasa Y, Arima T, Fleming R M, *et al.* Science, 1994, 264: 1 570.

Strong Electronic Excitation Effects in Solid Materials Induced by Swift Heavy Ions*

JIN Yun-fan, WANG Zhi-guang, SUN You-mei, ZHU Zhi-yong, LIU Chang-long,
LIU Jie, ZHANG Chong-hong, HOU Ming-dong
(*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: In this paper the outline of intense electronic excitation effects in solid materials induced by swift heavy ions and international research status were briefly reviewed. Few examples of experimental results obtained on HIRFL were presented. And also the developing tendency in the field was looked into the future.

Key words: strong electronic excitation effect; solid material; swift heavy ion

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10175084, 10125522, 10375079, 10376039)