

文章编号: 1007-4627(2007)04-0309-04

# GeV 能量的 Fe 离子在 C<sub>60</sub> 薄膜中的辐照效应研究\*

姚存峰<sup>1,2</sup>, 金运范<sup>1</sup>, 宋 银<sup>1</sup>, 王志光<sup>1</sup>, 刘 杰<sup>1</sup>, 孙友梅<sup>1</sup>, 张崇宏<sup>1</sup>, 段敬来<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 利用傅立叶转换红外光谱和 Raman 谱仪分析了 0.98 GeV 的 Fe 离子在电子能损  $S_e$  为 3.5 keV/nm 时, 不同辐照剂量 ( $5 \times 10^{10} - 8 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) 下, 在 C<sub>60</sub> 薄膜中引起的辐照损伤效应。分析表明, Fe 离子辐照引起了 C<sub>60</sub> 分子的聚合与损伤。在辐照剂量达到一中间值  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, C<sub>60</sub> 分子的损伤得到部分恢复, 归因于电子激发引起的退火效应。通过对 Raman 数据的拟合分析, 演绎出 Fe 离子辐照在 C<sub>60</sub> 材料中形成的潜径迹截面或引起损伤的截面约为  $1.32 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>。

**关键词:** C<sub>60</sub> 薄膜; 辐照效应; GeV 能量的离子; 退火效应; 聚合

中图分类号: O571.33

文献标识码: A

## 1 引言

自 1985 年 Kroto 等<sup>[1]</sup>发现了 C<sub>60</sub> 以来, 其奇异的结构和潜在的应用前景引起了人们极大的研究兴趣。纯净的 C<sub>60</sub> 晶体不导电, 理论计算表明, C<sub>60</sub> 是一种类似于 GaAs 的直接带隙半导体, 因此, C<sub>60</sub> 固体是继 Si, Ge 和 GaAs 等之后的又一种新型半导体材料。20 世纪 90 年代, Satoru Isoda<sup>[2]</sup> 通过掺入含量不同的硼和磷, 获得了一种 C<sub>60</sub> 分子基半导体。目前对 C<sub>60</sub> 的研究还涉及到了磁学、光学、电子学、超导以及医学等领域, 其中最引人瞩目的是钾掺杂的 C<sub>60</sub> 具有超导电性。1991 年, 美国贝尔实验室的 Hebard 等<sup>[3]</sup> 在钾掺杂的 K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> 中发现  $T_c = 18$  K 的超导电性, 其临界转变温度超过了所有的有机化合物超导体。随后有人发现用 Rb 代替 K 掺杂后, 临界转变温度可达 30 K。有人预言, 若能合成巨型富勒烯分子, 有望实现室温超导。

荷能离子与 C<sub>60</sub> 相互作用研究方面的工作是近几年才起步的, 而且多为低能离子辐照<sup>[1, 4-6]</sup>, 涉及到 MeV 能量重离子辐照效应的工作很少<sup>[7-12]</sup>, 特别是 GeV 能量重离子辐照的实验数据更少<sup>[13, 14]</sup>。在本工作中, 我们利用 0.98 GeV 的 Fe 离子, 在不同的辐照剂量下, 辐照了 C<sub>60</sub> 薄膜, 研究了

快重离子辐照在 C<sub>60</sub> 中引起的损伤及结构相变。快重离子在穿过固体材料时, 会形成潜径迹, 我们通过 Raman 谱数据演绎出了 Fe 离子辐照在 C<sub>60</sub> 中形成潜径迹的截面, 即损伤截面  $\sigma$ 。

## 2 实验过程

C<sub>60</sub> 薄膜是用真空蒸发的方法在 450 °C 的温度下制备的, 衬底是厚 15 μm 和大小为 5 mm × 10 mm 的高纯 Al 箔。在辐照中采用堆叠试样的方法, 堆叠试样的总厚度小于 Fe 离子在 C<sub>60</sub> 中的投影射程, 其目的是避免射程末端注入效应的影响。

0.98 GeV 能量的 Fe 离子束是由兰州重离子研究装置(HIRFL)提供的。辐照过程中 Fe 离子的通量不大于  $1 \times 10^8$  ions/(cm<sup>2</sup> · s), 以避免辐照过程中的热效应, 辐照剂量为  $5 \times 10^{10} - 8 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>。用傅立叶转换红外光谱(FTIR)和 Raman 散射技术, 分析了 Fe 离子在 C<sub>60</sub> 薄膜中引起的损伤行为。FTIR 测量是在 Perkin Elmer2000 谱仪上完成的。谱仪的分辨率设定在 1 cm<sup>-1</sup>, 分析范围为 400—1 600 cm<sup>-1</sup>。Raman 谱是用 JY-T6400 Raman 谱仪测得的, 谱仪使用的固体激光器(Verdi-2)的波

\* 收稿日期: 2007 - 02 - 01; 修改日期: 2007 - 04 - 04

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10175084, 10675150)

作者简介: 姚存峰(1979 -), 男(汉族), 甘肃张掖人, 在职研究生, 从事重离子与物质相互作用物理研究;

E-mail: ycf@impcas.ac.cn

长为 532 nm, 功率为 100 mW, 谱仪的分辨率为  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ 。

### 3 结果与讨论

能量为 0.98 GeV 的 Fe 离子辐照  $\text{C}_{60}$  薄膜的 FTIR 谱如图 1 所示。从图中可以看出, 未辐照  $\text{C}_{60}$  薄膜样品的 FTIR 谱中有 4 个表征  $\text{C}_{60}$  的红外激活模 ( $T_{1u}$ ) 的特征峰, 分别位于: 1 430, 1 182, 576 和  $526 \text{ cm}^{-1}$  处。经 Fe 离子辐照和未辐照的  $\text{C}_{60}$  薄膜的 FTIR 谱存在着明显的区别。随着辐照剂量的增加, 表征  $\text{C}_{60}$  薄膜的 4 个红外特征峰的强度起初逐步减弱, 然后在辐照剂量达到  $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$  时, 特征峰强度略有回升, 最后当辐照剂量达到  $8 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$  时,  $\text{C}_{60}$  薄膜的 4 个红外特征峰几乎消失, 表明  $\text{C}_{60}$  薄膜已经完全遭到了破坏。辐照  $\text{C}_{60}$  薄膜样品 FTIR 谱的显著变化表明, 辐照致使  $\text{C}_{60}$  分子的 20 面对称性降低, 在高辐照剂量时,  $\text{C}_{60}$  分子遭到严重的破坏。而当辐照剂量达到  $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$  时, 此时的电子能量沉积密度致使原先已经遭受损伤的  $\text{C}_{60}$  分子得到部分恢复, 该恢复是由强电子激发引起的退火效应造成的<sup>[15, 16]</sup>。当辐照剂量继续增大到  $8 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$  时, 电子能量沉积密度的破坏作用超过了退火效应, 使  $\text{C}_{60}$  薄膜遭到了几乎完全的破坏。

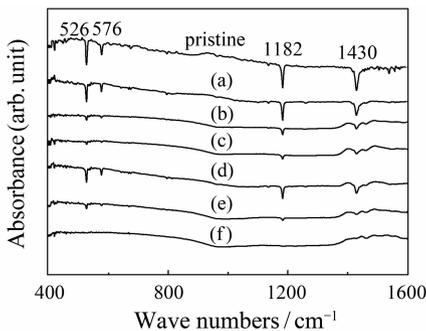


图 1 辐照与未辐照  $\text{C}_{60}$  的 FTIR 谱图

0.98 GeV Fe 离子辐照剂量为: (a)  $5 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ , (b)  $1 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ , (c)  $5 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ , (d)  $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ , (e)  $6 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ , (f)  $8 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ 。

能量为 0.98 GeV 的 Fe 离子辐照  $\text{C}_{60}$  薄膜的 Raman 谱图如图 2 所示。从图中可以看出, 在未辐照  $\text{C}_{60}$  样品中, 用以表征 Raman 活性的两个  $A_g$  振动模分别位于 1 469, 494  $\text{cm}^{-1}$  处。随着辐照剂量的增

加, 表征  $\text{C}_{60}$  薄膜的两个 Raman 特征峰的强度变化与 FTIR 谱的完全类似, 即随着辐照剂量的增加, 表征  $\text{C}_{60}$  薄膜的 Raman 特征峰的强度起初逐步减弱, 然后在辐照剂量达到  $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$  时, 特征峰的强度略有回升, 最后当辐照剂量达到  $8 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$  时,  $\text{C}_{60}$  薄膜的 Raman 特征峰几乎消失, 表明  $\text{C}_{60}$  薄膜遭到了严重的破坏。同样, 从图 2 中可以看出, 当辐照剂量达到  $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$  时,  $\text{C}_{60}$  分子的损伤略有恢复。

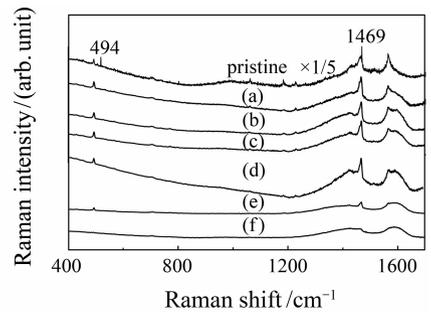


图 2 辐照与未辐照  $\text{C}_{60}$  的 Raman 谱图

0.98 GeV Fe 离子辐照剂量为: (a)  $5 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ , (b)  $1 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ , (c)  $5 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ , (d)  $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ , (e)  $6 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ , (f)  $8 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ 。

为了进一步了解 Fe 辐照引起  $\text{C}_{60}$  薄膜损伤的程度, 我们利用指数曲线 ( $I_{\text{irr}} = I_{\text{noirr}} e^{-(\Phi t \sigma)}$ ) 拟合了离子辐照引起损伤截面的大小。其中,  $I_{\text{noirr}}$  表示未辐照  $\text{C}_{60}$  薄膜 Raman 振动模 1 469  $\text{cm}^{-1}$  峰的强度,  $I_{\text{irr}}$  表示辐照  $\text{C}_{60}$  薄膜 Raman 振动模 1 469  $\text{cm}^{-1}$  峰的强度,  $\Phi t$  表示辐照剂量,  $\sigma$  为损伤截面。通过计算机拟合, 我们给出 Fe 离子辐照在  $\text{C}_{60}$  薄膜中形成潜径迹的截面或引起损伤的截面  $\sigma$  为  $1.32 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 。

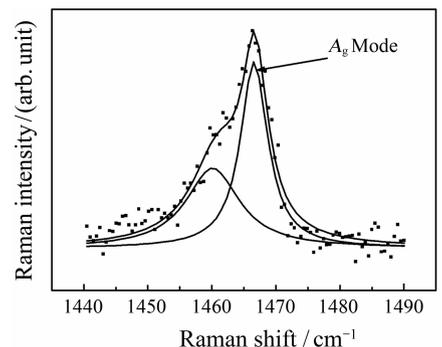


图 3 辐照剂量为  $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$  的 Fe 离子在  $\text{C}_{60}$  中产生的新相

能量为 0.98 GeV 的 Fe 离子穿过固体材料时,

在沿着离子路径上形成了离子潜径迹。潜径迹由径迹芯和径迹晕组成。在径迹芯区域,由于电子与声子相互作用,入射离子在径迹芯沉积的能量非常高,致使该区域的温度迅速升高,可达到 2 000 K 以上,此时 C<sub>60</sub> 损伤就会发生<sup>[17]</sup>。在损伤区的外围区域——径迹晕,由于热传导,温度会迅速降低,在适当的温度和压力下, C<sub>60</sub> 分子就会发生聚合<sup>[17]</sup>, 形成聚合物。

图 3 给出了 Fe 离子辐照 C<sub>60</sub> 薄膜引起的 Raman 谱中位于 1 459 cm<sup>-1</sup> 处的新相。该新相的出现是由于 C<sub>60</sub> 分子发生聚合所致<sup>[18-20]</sup>。在 Fe 离子辐照过程中, C<sub>60</sub> 分子中的 C=C 键很容易被打断,相邻的 C<sub>60</sub> 分子会发生“2+2 环加成反应”<sup>[21]</sup>, 形成二聚物。结果分析表明,在低辐照剂量下 C<sub>60</sub> 分子就会发生聚合,随着辐照剂量的增加,发生聚合的 C<sub>60</sub> 分子数目随之增多达到一极大值;当进一步增大辐照剂量时,聚合的 C<sub>60</sub> 分子也会遭到损伤而逐渐消失。0.98 GeV 的 Fe 离子穿过 C<sub>60</sub> 固体材料时的电子能量损失  $S_e$  为 3.5 keV/nm,核能量损失  $S_n$  为 1.7 eV/nm,  $S_e/S_n$  等于  $2.1 \times 10^3$ 。因此 Fe 离子在 C<sub>60</sub> 固体材料中引起的效应,本质上就是电子能损效应<sup>[22, 23]</sup>。

## 4 小结

通过对以上实验结果的分析 and 讨论可以得出如下结论:

(1) 0.98 GeV 的 Fe 离子辐照,造成了 C<sub>60</sub> 分子的聚合和损伤。当辐照剂量达到中间剂量时, C<sub>60</sub> 分子损伤得到部分恢复,归因于电子激发引起的退火效应。

(2) 0.98 GeV 的 Fe 离子辐照在 C<sub>60</sub> 材料中形成的损伤截面  $\sigma$  为  $1.32 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>。

致谢 衷心地感谢为本次实验提供束流的 HIRFL 运行组的全体人员!

## 参考文献 (References):

[1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, *et al.* Nature, 1985, **318**: 162.

- [2] Satoru Isoda, Hiroaki Kawakubo, Satoshi Nishikawa, *et al.* Nucl Instr & Meth, 1996, **B112**: 94.
- [3] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C, *et al.* Nature, 1991, **350**: 320.
- [4] Sunder C S, Bharathi A, Hariharan Y, *et al.* Solid State Commun, 1992, **84**: 823.
- [5] Kozolov M E, Harabayashi M, Noxaki K, *et al.* Appl Phys Lett, 1995, **66**: 1 199.
- [6] Dischler B, Bubenzer A, Koidl P. Solid State Commun, 1985, **48**: 105.
- [7] Papelo R M, Hallen A, Eriksson J, *et al.* Nucl Instr & Meth, 1994, **B91**: 291.
- [8] Dufour Ch, Paumier E, Toulemonde M. Nucl Instr & Meth, 1997, **B122**: 445.
- [9] Itoh A, Tsuchida H, Miyabe K, *et al.* Nucl Instr & Meth, 1997, **B129**: 363.
- [10] Lotha S, Ingale A, Avasthi D K, *et al.* Solid State Commun, 1999, **111**: 55.
- [11] Bajwa N, Ingale A, Avasthi D K, *et al.* Radiation Measurements, 2003, **36**: 737.
- [12] Jin Yunfan, Yao Cunfeng, Wang Zhiguang, *et al.* Nucl Instr & Meth, 2005, **B230**: 567.
- [13] Jin Yunfan, Tian Huixian, Liu Jie, *et al.* HEP & NP, 2004, **28**: 781. (in Chinese).  
(金运范, 田惠贤, 刘杰等. 高能物理与核物理, 2004, **28**: 781.)
- [14] Jin Yunfan, Tian Huixian, Xie Erqing, *et al.* Nucl Instr & Meth, 2002, **B193**: 288.
- [15] Iwase A, Sasaki S, Iwata T, *et al.* Phys Rev Lett, 1987, **58** (23): 2 450.
- [16] Jin Y F, Yang R, Wang Y B, *et al.* Nucl Instr & Meth, 2000, **B164—165**: 391.
- [17] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. New York: Academic Press, 1996, 1—965.
- [18] Kastner J, Kuzmany H, Palmethofer L, *et al.* Nucl Instr & Meth, 1993, **B80—81**: 1 456.
- [19] Hobdays S, Smith R, Gibson U, *et al.* Rad Eff Def Solids, 1997, **142**: 301.
- [20] Palmethofer L, Kastner J. Nucl Instr & Meth, 1995, **B96**: 343.
- [21] Venkatesan K, Ramamurthy V. Photochemistry in Organic and Constrained Media. New York: VCH, 1991, 133.
- [22] Audouard A, Balanzat E, Bouffard S, *et al.* Phys Rev Lett, 1990, **65**(7): 875.
- [23] Balanzat E, Betz N, Bouffard S. Nucl Instr & Meth, 1995, **B105**: 46.

## Irradiation Effect in C<sub>60</sub> Films Induced by GeV Fe Ions\*

YAO Cun-feng<sup>1, 2, 1)</sup>, JIN Yun-fan<sup>1</sup>, SONG Yin<sup>1</sup>, WANG Zhi-guang<sup>1</sup>,

LIU Jie<sup>1</sup>, SUN You-mei<sup>1</sup>, ZHANG Chong-hong<sup>1</sup>, DUAN Jing-lai<sup>1, 2</sup>

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

2 *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China* )

**Abstract:** The irradiation effects of C<sub>60</sub> films induced by 0.98 GeV Fe ions at the same electronic energy loss of 3.5 keV/nm and different irradiation dose ranging from  $5 \times 10^{10}$  to  $8 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, were analyzed by Raman scattering and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopes. The analysis results indicate that the irradiation results in a molecular polymerization and destruction of the C<sub>60</sub>. The partial recovery of the damage at the intermediate value of irradiation dose,  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, was caused by an annealing effect of electronic energy loss. The ion track or damage cross-section  $\sigma$  deduced from the Raman data was  $1.32 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>.

**Key words:** C<sub>60</sub> film; irradiation effect; GeV energy ion; annealing effect; polymerization

---

\* **Received date:** 1 Feb. 2007; **Revised date:** 4 Apr. 2007

\* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10175084, 10675150)

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