文章编号：1007－4627(2006)03－0348－05

载能团簇离子的非线性辐照损伤*

史 平，丁富荣#，王 尧，马宏骥，聂 锐
（北京大学技术物理系，北京 100871）

摘 要：由于团簇离子在能量损失、二次离子发射和辐照损伤上的非线性效应，所以团簇离子与物质的相互作用倍受关注。对团簇作用的非线性效应研究不仅对于了解团簇离子与物质相互作用的机制具有十分重要的理论意义，而且载能团簇离子还有可能成为材料表面改性与分析、新功能材料的合成与研究的一种有效的新手段。因此，团簇离子与物质的相互作用成为当今国际上的研究热点之一。主要评述了载能团簇离子在物质中的非线性辐照损伤，介绍了典型的研究方法和实验结果。

关 键 词：团簇离子；辐照损伤；缺陷；非线性；能量损失
中图分类号：O571.33 **文献标识码**：A

1 引言

团簇离子与靶原子相互作用时，由于团簇成分的集体作用，其结果并不等于团簇中各原子独立作用的总和，而是具有非线性效应。当团簇成分之间的距离大到一定的程度时，团簇成分之间不再具有空间关联性，团簇中各原子与固体的作用相互独立，团簇作用的非线性效应也就消失。有关团簇离子的非线性能量损失和诱发的非线性二次离子发射我们在本刊已经进行了评述[1,2]。本文则主要对载能团簇离子在固体中产生的非线性辐照损伤包括缺陷、大的弹坑和径迹）及典型研究方法进行评述和讨论。

2 用沟道背散射法研究载能团簇离子的辐照损伤

载能离子入射到晶体时，由于入射离子与靶原子的碰撞及靶原子之间的级联碰撞，造成大量晶格原子移位，在晶体中产生缺陷，对晶体造成辐照损伤。晶体的辐照损伤程度与入射离子的种类和能量有关。团簇离子一般由多个原子组成，团簇离子入射意味着多个原子同时轰击，在入射路径上将产生重叠的级联碰撞，沉积更高的能量密度，造成更多的晶格原子移位，在晶体中产生更严重的辐照损伤。实验发现，团簇离子在晶体中产生的辐照损伤并不等于团簇中各原子单独作用的总和，而是具有非线性效应。

晶体的辐照损伤可以通过沟道背散射技术进行测量。沟道背散射是一种常用的加速器离子束分析方法，通常使用轻离子（如质子和氦离子）。当离子沿晶体沟道方向入射时，通过测量和分析背散射离子的能谱来确定晶体的损伤程度，所测量的背散射能谱又称为沟道背散射能谱。如果晶体是完美的，晶体中的原子都束缚在晶格上，当入射离子沿着它的沟道方向入射时，入射离子与晶格原子发生弹性碰撞的几率非常小，因此入射离子发生背散射的几率也就非常小，所测量到的沟道背散射能谱的产额非常低。如果晶体中有部分原子移位，当入射离子沿着它的沟道方向入射时，入射离子与晶体中移位的原子发生弹性碰撞的几率将增加，所测量到的沟道背散射能谱的产额也将增加。当入射离子随机入射（非沟道方向入射）到晶体时，入射离子与晶体中的原子发生弹性碰撞的几率最大，所测量到的背散射能谱的产额也最高，这种背散射能谱又称为随机

* **收稿日期**：2005－12－30；**修改日期**：2006－05－11
* **基金项目**：国家自然科学基金资助项目(10175005，10575008)；重离子物理教育部重点实验室(北京大学)资助项目
作者简介：史 平(1982－)，男(汉族)，陕西咸阳人，硕士研究生，从事团簇离子与物质相互作用研究。
联 系 人：丁富荣. E-mail：frding@pku.edu.cn

背散射能谱。如果晶体被完全损伤，则它的沟道背散射能谱的产额与随机背散射能谱的产额相同。沟道背散射能谱上的不同能量对应着晶体中的不同深度，因此沟道背散射能谱反映了晶体中损伤的深度分布和程度。通过比较不同辐照条件下的沟道背散射能谱和随机背散射能谱，就可以确定在晶体中产生的辐照损伤。在给定的能谱区域内，设 $Y_{随机}$ 为随机背散射能谱的积分计数，$Y_{沟道}$ 为辐照过的晶体的沟道背散射能谱的积分计数，Y_0 为未辐照的晶体的沟道背散射能谱的积分计数，定义 R 为晶体被辐照损伤的份额，则 $R=(Y_{沟道}-Y_0)/(Y_{随机}-Y_0)$。若 $R=1$，则认为晶体被完全损伤，这时单晶样品变为多晶或非晶；若 $R<1$，则认为晶体被部分损伤。R 的大小反映了晶体中损伤的程度。图 1 给出了 Ge_n（$n=1$—3，2.8 MeV/atom，3×10^{14}（Ge atom）/cm^2）对单晶 Si 样品辐照后所测量的沟道背散射能谱[3]。从图中可以看出，在近表面给定的范围内，随着团簇的增大，沟道背散射能谱的产额明显增加，说明单晶 Si 样品的辐照损伤程度加重。根据图 1 分别计算 Ge_n（$n=1$—3）离子在单晶 Si 样品表面范围内产生的辐照损伤份额 R，然后再计算团簇离子 Ge_n 对单原子离子 Ge 在单晶 Si 样品中引起的相对辐照损伤 R_{Ge_n}/R_{Ge}。图 2 给出了相对辐照损伤 R_{Ge_n}/R_{Ge} 随团簇大小的变化。可以看出，对于 Ge_2 辐照，相对辐照损伤大于 2；对于 Ge_3 辐照，相对辐照损伤大于 3，团簇离子产生的辐照损伤具有非线性效应。利用重离子 Au_n（$n=1$，3，5，7，200 keV/atom，3×10^{13}（Au atom）/cm^2）辐照单晶 Si 样品，根据测量的沟道背散射能谱和随机背散射能谱，可以计算每个 Au 原子产生的损伤截面（团簇离子 Au_n 产生的损伤截面除以团簇大小 n，即 A_d/n，下角标 d 表示损伤），A_d/n 随团簇大小 n 的变化如图 3 所示[4]。由于辐照损伤正比于损伤截面，所以实验结果表明，团簇离子 Au_n 在单晶 Si 样品中产生的损伤截面 A_d 与团簇大小的 n^2 成正比。与 Ge_n 团簇离子辐照相比，Au_n 团簇离子在单晶 Si 中产生的辐照损伤的非线性更加明显。一般来讲，团簇越大，组成团簇的原子越重，辐照损伤的非线性越明显。

图 1　2.8 MeV/atom 的 Ge_n（$n=1$—3，$3'\times10^{14}$（Ge atom）/cm^2）对单晶 Si 样品辐照后所测量的沟道背散射能谱[3]

图 2　团簇离子 Ge_n 对单原子离子 Ge 在单晶 Si 样品中引起的相对辐照损伤 R_{Ge_n}/R_{Ge}[3]

图 3　每个 Au 原子产生的损伤截面 A_d/n（团簇离子 Au_n 产生的损伤截面除以团簇大小 n，即 A_d/n）随团簇大小 n 的变化[4]

3　利用蚀刻技术研究辐照损伤

最早使用的固体径迹探测器为硫酸锆薄晶片，后来使用玻璃和云母片，目前几乎所有的固体径迹探测器都采用高分子聚合物材料，如 CR-39。当载能离子轰击高分子聚合物时，在粒子经过的路径上产生损伤，聚合物的高分子链被破坏，形成很多自由基，很容易被化学试剂（如 NaOH 溶液）腐蚀。在一定的蚀刻条件下，高分子聚合物的损伤部位形成微孔，通过显微镜或扫描电镜观察微孔的大小和长度，可以测量载能粒子的质量、能量和方向。同样，利用载能团簇离子辐照高分子聚合物材料，通过蚀刻技术，也可以研究团簇离子产生辐照损伤。一般来讲，载能粒子的电子阻止过程对高分子聚合物的损伤起决定作用，而径迹的横向损伤则归于电子阻止过程中所产生的二次电子（δ 电子）。利用 C_n（$n=1$—5，0.6 MeV/atom，辐照剂量为 2×10^7 ion/cm^2）轰击 CR-39 样品，经 NaOH 溶液腐蚀一定的时间，然后用扫描电镜观察。图 4 给出了 CR-39 材料经 1.8 MeV C_3 辐照和 2 小时 NaOH 溶液腐蚀后的照片，微孔的平均直径为（1.24 ± 0.15）μm[5]。对 C_n（$n=1$—5）辐照 CR-39 材料和相同时间腐蚀后的微孔平均直径进行统计及计算腐蚀前后样品重量的相对损失值。实验结果表明，微孔的平均直径或样品重量的相对损失值近似与 C_n 团簇离子在 CR-39 中的电子阻止本领的平方根成正比，并且微孔的横向腐蚀速率随团簇大小的增加而加快。由于微孔的平均直径比原始辐照损伤的范围大得多，微孔大小的变化只能反映团簇离子能量沉积密度的效应，但很难定量确定团簇离子辐照损伤的非线性。

图 4　CR-39 材料经 1.8 MeV 的 C_3（剂量为 2×10^7 ion/cm^2）辐照和 2 h 腐蚀后的照片[5]

4 利用电子显微镜研究辐照损伤

晶体辐照损伤的微观结构可以用透射电子显微镜(TEM)来观察。图 5 给出了 30 MeV 的 C_{60} 团簇离子在 300 K 温度下辐照磷灰石样品后的高分辨 TEM 的照片[6]。辐照剂量控制在 1×10^{10} C_{60}/cm^2，以保证在辐照过程中样品的温度不发生变化。由于 C_{60} 团簇离子的速度比较低，电子阻止过程中产生二次电子的能量一般都比较小，二次电子作用的径向范围只有几个原子距离，因此在辐照点可以产生非常高的能量沉积密度(约 100 eV/Å^3)。高能量沉积密度的释放，将导致更大范围的辐照损伤和样品结构的强烈变化。从图 5 可以看出，没有辐照的区域仍然是晶体结构，而一个 C_{60} 团簇离子辐照的区域内已经变成了非晶状态。

图 5 30 MeV 的 C_{60} 团簇离子在 300 K 温度下辐照磷灰石样品后的高分辨 TEM 的照片[6]

5 利用扫描隧道显微镜研究辐照损伤

扫描隧道显微镜(STM)是根据量子力学中的隧道效应原理，通过探测固体表面原子中电子的隧道电流来分辨固体表面形貌的新型显微装置。团簇离子轰击晶体样品表面时，由于与靶原子的弹性和非弹性碰撞，在样品表面沉积能量并使晶格原子移位。而沉积能量的释放和位移原子的聚集则导致二次离子的发射和样品表面的局部形变，在样品表面产生辐照损伤，形成小丘。另外，入射离子在晶体中的电子阻止过程也会使电子电离和激发，电子与声子的作用又将能量传递给晶格原子，沿入射路径形成高温区，这一过程持续的时间约为 10^{-12} s，所以该过程又称为热峰效应。然后热峰向晶体和表面传播，所产生的温度梯度将在晶格中产生热应力，而热应力的释放也会导致样品表面的局部形变。

利用 STM 研究辐照损伤时，通常使用高定向热解石墨(HOPG)材料，因为 HOPG 具有层状晶体结构、高导电性、化学稳定性和原子级的平整表面。辐照前用胶带将 HOPG 样品的表面揭掉，用 STM 确定新表面平整无污染，然后再对样品进行辐照。我们小组利用 Si_n(n=1—5，300 keV/atom，辐照剂量 5×10^{12} ion/cm^2)分别对 HOPG 样品进行了辐照，然后用 STM 观察辐照后样品表面的辐照损伤，图 6 给出了用 STM 观察到的照片。可以看出，随着团簇大小的增加，样品表面上损伤(小丘)的面积变大。为了确定辐照损伤对团簇大小的依赖关系，定义一个相对损伤因子 $R=S(n)/S(1)$，其中 $S(n)$ 为团簇离子辐照产生的小丘的平均面积，$S(1)$ 为单原子离子辐照产生的小丘的平均面积。R 随团簇大小 n 的变化见图 7。若 $R=n$，说明辐照损伤是线性的，即团簇离子产生的辐照损伤等于团簇中各原子单独产生的辐照损伤的总和。实验结果表明，$R>n$ 时团簇离子产生的辐照损伤是非线性的，并且具有明显的增强效应，R 约正比于 $n^{1.47}$。

图 6 用 STM 观察到的照片

(a)，(b)，(c)，(d)和 e 分别为 Si，Si_2，Si_3，Si_4 和 Si_5 辐照。

图 7　相对损伤因子 R 随团簇大小的变化

6　计算机模拟

根据分子动力学模型，利用计算机可以模拟载能离子对晶体的辐照损伤。由于能量较高的载能团簇离子与物质相互作用的机制还不是十分清楚，所以目前的计算机模拟仅限于低能离子。计算机模拟可以给出载能离子对晶体辐照损伤的直观物理图像，帮助我们理解辐照损伤的机制。图 8 给出了 Ta_1(555 eV/atom)对 HOPG 样品辐照的计算机模拟剖面图像，其中(a)为辐照后 2ps 的图像，(b) 为辐照后 3 ps 的图像[7]。可以看出，大量的晶格碳原子离开了原来的位置，成为间隙原子，原来的晶格上留下空位(或空穴)，辐照对晶体产生了损伤。计算机模拟结果显示，团簇越大，辐照损伤越严重。团簇离子产生的空穴数量与团簇大小的依赖关系如图 9 所示。对图 9 中的数据进行拟合，可以得出团簇离子产生的空穴数量 N_{dam} 约与团簇大小的 $n^{1.3}$ 成正比，说明团簇离子产生的辐照损伤是非线性的。这与载能团簇离子在晶体中的非线性辐照损伤的实验结果是一致的。

图 8　Ta_1 (555 eV/atom)对 HOPG 样品辐照的计算机模拟剖面图像[7]

图 9　团簇离子产生的空穴数量与团簇大小的关系[7]

7　结论

从以上讨论可以看出，和单原子辐照相比，团簇离子在晶体中产生的辐照损伤存在明显的非线性效应。团簇成分在空间上的关联及与靶原子的集体作用，使团簇离子在晶体表面或内部沉积更高的能量密度是这种非线性效应的根本原因。沟道背散射技术可以测量晶体表面以下的损伤分布，但不能确定损伤部位的形貌和微观结构。TEM 和 STM 技术可以精确观察晶体表面损伤的形貌和微观结构的变化，但不能确定内部的损伤分布。蚀刻技术方法简单，但由于蚀刻后微孔的平均直径比原始辐照损伤的范围大得多，所以定量分析团簇离子辐照损伤的非线性非常困难。计算机模拟可以给出晶体辐照损伤的直观物理图像，与实验相结合，则可以更好地理解辐照损伤的机制。

参　考　文　献：

[1] 丁富荣，史　平，何卫红等．原子核物理评论，2004，**21**(3)：225.

[2] 史　平，丁富荣，王　尧．原子核物理评论，2006，**22**(2)：193.

[3] Dobeli M，Ames F，Ender R M，*et al*. Nucl Instr and Meth，1995，**B106**：43.

[4] Canut B，Fallavier M，Marty O，*et al*. Nucl Instr and Meth，2000，**B164—165**：396.

[5] Zhao Z，Qi D，Gao Z. Nucl Instr and Meth，2004，**B217**：621.

[6] Jaskierowicz G，Dunlop A，Jonckheere R. Nucl Instr and Meth，2004，**B222**：213.

[7] Henkel M，Urbassek H M. Nucl Instr and Meth，1998，**B145**：503.

Non-linear Radiation Damages Induced by Energetic Cluster Ions*

SHI Ping，DING Fu-rong，WANG Yao，MA Hong-ji，NIE Rui

(*Department of Technical Physics*，*Peking University*，*Beijing* 100871，*China*)

Abstract：Due to energetic cluster produces simultaneous impacts of several atoms and deposits extremely high energy density in a very small area，the cluster impingement on solids has produced non-line-

* **Foundation item**：National Natural Science Foundation of China (10175005，10575008)；Key Laboratory of Heavy Ion Physics (Peking University)，Ministry of Education

ar radiation damages not presented in the collisions of individual atoms with those solids. The radiation damages are usually investigated by channeling Rutherford backscattering, Scanning Tunneling Microscope (STM), Transmission Electronic Microscope(TEM) and computer simulation. The typical methods and results on the non-linear radiation damages induced by clusters are reviewed in this paper.

Key words: cluster ion; radiation damage; defect; non-linear effect; energy loss