

C₆₀薄膜的离子注入损伤研究*

邹云娟 严 辉 陈光华

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

金运范 杨 茹

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(1998 年 4 月 6 日收到; 1998 年 4 月 29 日收到修改稿)

在 200 keV 重离子加速器上, 用 120—360 keV 的 H, N, Ar 和 Mo 离子注入 C₆₀ 薄膜. 对注入后薄膜的拉曼谱进行了分析. 结果表明, 不同离子注入 C₆₀ 薄膜后, C₆₀ 的 1469 cm⁻¹ 特征峰随注入剂量的增加均呈指数式下降, 同时在 1300—1700 cm⁻¹ 范围出现非晶碳峰, 并逐渐增强, 最终完全非晶化. 而且 1469 cm⁻¹ 拉曼峰的强度及 C₆₀ 薄膜完全非晶化所对应的剂量与注入离子的种类和能量有关. 进一步的分析表明, C₆₀ 分子的损伤主要是由注入离子的核能量转移所造成, 与电子能量转移无关. H 离子注入 C₆₀ 薄膜后, 1469 cm⁻¹ 处特征拉曼峰向短波方向非对称展宽, 这可能是注入的 H 离子通过电子能量转移使 C₆₀ 分子发生聚合的结果.

PACC: 7830; 6890

1 引 言

离子注入技术可以改善包括 C₆₀ 在内的多种固体材料的电学、光学以及半导体特性, 目前广泛应用于新材料的合成、聚合、表面改性及掺杂等^[1-3]. 近年来, 富勒烯离子注入掺杂的研究吸引了众多研究者的兴趣. Isoda 等人^[4]用 10—40 keV 的 P 离子和 Ar 离子注入单晶 C₆₀ 薄膜, 并研究了离子注入后 C₆₀ 薄膜的分子结构及电导率的变化情况. 许多研究^[5-7]都表明在较大注入剂量下, C₆₀ 会转变为非晶碳, 从而影响掺杂 C₆₀ 的结构和性能. 因此对荷能离子与 C₆₀ 之间的相互作用, 特别是对 C₆₀ 离子辐射损伤的研究, 对于 C₆₀ 的离子注入掺杂以及这种新材料的应用都具有十分重要的意义. 一般而言, 离子注入引起的辐射损伤, 主要来源于核碰撞损伤和电子能量转移. Kastner 等人^[5]认为核碰撞引起的能量转移与 C₆₀ 的非晶化有关, 而电子能量转移则导致了 C₆₀ 分子的聚合. Fink 等人^[6]则指出: 低能重离子辐射导致的 C₆₀ 的损伤主要由核能量转移引起; 而高能重离子辐射引起的 C₆₀ 损伤主要归因于电子能量转移; 对于低能轻离子, 特别是质子引起的辐射损伤, 两者均有贡献.

本文系统研究了不同剂量下 H, N, Ar 和 Mo 等离子注入对 C₆₀ 薄膜结构变化的影响. 并对引起 C₆₀ 薄膜辐射损伤的原因做了深入的讨论.

* 北京市自然科学基金(批准号: 2962005)和北京市跨世纪人才工程专项基金资助的课题.

2 实 验

实验所用 C_{60} 粉末由电弧制备技术获得, 经高压液相色谱分离提纯, 其纯度可达 99.8%. 蒸发沉积前取适量 C_{60} 粉末放于钼舟中, 在 7×10^{-4} Pa 的真空下, 加热到 600 K 左右保持几小时, 以除去 C_{60} 粉末中可能残存的有机溶剂, 然后将钼舟加热到 673—723 K, 打开挡板, 开始蒸发沉积. 衬底采用抛光的 Si(100) 单晶片, 衬底温度为 373—473 K. 由于不同的注入离子的穿透深度不同, 用于不同离子注入的 C_{60} 薄膜厚度(由沉积时间控制)根据需要在 100—800 nm 范围变化. H, N, Mo, Ar^+ 离子注入能量均为 120 keV, 对 Ar 离子还作了不同能量的离子注入, 即 240 keV 的 Ar^{2+} 和 360 keV 的 Ar^{3+} . 注入是在室温下, 200 keV 的重离子加速器上进行的. 注入剂量在 1×10^{12} — 2×10^{17} cm^{-2} 范围. 拉曼散射谱的测量是在 SPEX1430 型激光拉曼仪上获得的.

3 结果与讨论

图 1 给出未注入 C_{60} 薄膜和 120 keV H 离子注入 C_{60} 薄膜的拉曼谱. 未注入 C_{60} 薄膜的拉曼谱在 1469 cm^{-1} 处有一最强峰. 此外, 在 1573 和 495 cm^{-1} 等波数处还有一些较弱的

C_{60} 拉曼峰. H 离子注入后, 这些峰的强度都有所减弱. 从图 1 可以看出随注入剂量的增加, C_{60} 拉曼峰的强度逐渐减弱, 直至消失, 当剂量大于 $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 时, 在 1300 — 1700 cm^{-1} 范围开始出现一个宽的非对称峰包, 该峰包对应于非晶碳的拉曼峰^[7]. 这表明当注入剂量大于 $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 时, 注入样品中的 C_{60} 分子结构被破坏并开始转变成非晶碳. 随注入剂量的增大, 非晶碳峰的强度增大. 当剂量达 $1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ 时, C_{60} 的拉曼特征峰完全消失, 表明 C_{60} 薄膜已完全非晶化. 另一个值得注意的现象是 H 离子注入 C_{60} 薄膜后, 1469 cm^{-1} 处的 C_{60} 拉曼峰出现明显的向低波数方向的非对称展宽. Zhou 等人^[8]曾报道, C_{60} 分子在高通量激光的照射下发生聚合, 拉曼谱中五边型伸缩模式

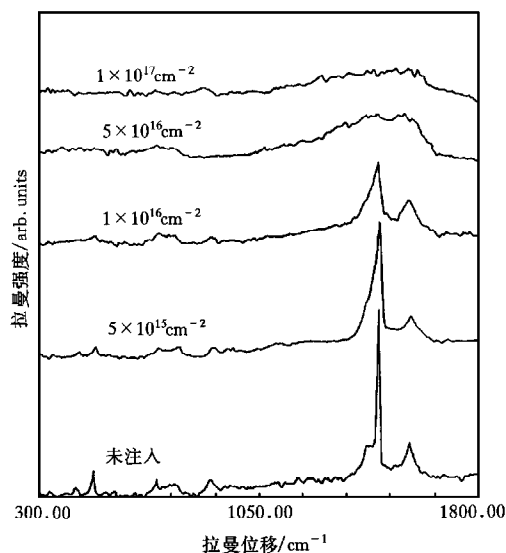


图 1 未注入 C_{60} 薄膜和不同剂量 H 离子注入 C_{60} 薄膜的拉曼谱

$A(g)$ 的频率从 1469 cm^{-1} 移到 1459 cm^{-1} 处. Kastner 等人^[5]报道在 He 离子轰击后, C_{60} 薄膜在 1463 cm^{-1} 处出现一个新的拉曼峰, 并把该峰归因于 C_{60} 分子的聚合. 本工作中, H 离子注入 C_{60} 薄膜后, 可能导致了 C_{60} 分子发生聚合, 从而在 1460 cm^{-1} 附近出现了一个新

的拉曼峰,使得 C₆₀ 的 1469 cm⁻¹ 处的拉曼峰向低波数方向非对称展宽。

其他离子如 N⁺, Mo⁺, Ar⁺, Ar²⁺, Ar³⁺ 等注入 C₆₀ 薄膜后,拉曼谱随注入剂量的变化规律均与图 1 相似,即随注入剂量的增加, C₆₀ 的拉曼峰逐渐减弱,表征非晶碳的峰包出现并逐渐增强。所不同的是 C₆₀ 薄膜开始出现非晶化所对应的注入剂量要比 H 离子注入时小得多,而且随注入离子质量的增大, C₆₀ 薄膜开始损伤及完全非晶化所对应的注入剂量逐渐变小。另外, 1469 cm⁻¹ 处 C₆₀ 拉曼峰没有出现如图 1 所示的向低波数方向的非对称展宽现象。

为了研究 C₆₀ 分子的辐射损伤与注入剂量及注入离子种类的关系,图 2 给出不同离子注入 C₆₀ 薄膜后样品拉曼谱中 1469 cm⁻¹ 处的峰强 (I₁₄₆₉) 随注入剂量的变化关系。从图 2 可以看出,不同离子注入 C₆₀ 薄膜后,曲线的变化规律都很相似。在较小剂量下, 1469 cm⁻¹ 处的拉曼峰强随注入剂量的增加而缓慢下降,到达某一阈值剂量后,随注入剂量的增大而急剧下降,并迅速趋向于零,表明 C₆₀ 薄膜已完全非晶化。对于不同的离子, I₁₄₆₉ 开始迅速下降及 C₆₀ 薄膜完全非晶化所对应的剂量不同,而且随注入离子质量的增加, C₆₀ 薄膜完全非晶化所对应的注入剂量逐渐下降。由于 I₁₄₆₉ 随注入剂量呈指数式下降,我们对图 2 的实验点做了指数拟合: $I_{1469} = \exp(-\sigma\Phi)$, 其中 σ 为 C₆₀ 分子的损伤截面, Φ 为注入剂量。图 2 的拟合曲线与实验数据点符合得很好。根据图 2 每条拟合曲线的具体表达式,可以得到不同离子注入时 C₆₀ 分子的损伤截面 σ 。

为了分析造成 C₆₀ 非晶化的主要因素,研究了电子能量转移和核能量转移与 C₆₀ 分子损伤截面 σ 的关系。由于表征电子能量转移和核能量转移的特征物理量分别是电子阻止本领 $S_e((-dE/dX)_{elec})$ 和核阻止本领 $S_n((-dE/dX)_{nucl})$, 分别给出了 C₆₀ 分子辐射损伤截面 σ 与核阻止本领 S_n 和电子阻止本领 S_e 的变化关系,结果如图 3 所示。从图 3(a) 可以看出, σ 随 S_n 的增大而线性增大,即 σ 与 S_n 呈明显的线性关系: $\sigma = \gamma S_n$, 仅 H 离子稍有偏离,从图中可得斜率 γ 约为 10^{-21} cm³/eV。图 3(b) 中 σ 与 S_e , 则没有明显的关系。这表明 C₆₀ 分子的损伤截面 σ 与核阻止本领 S_n 直接相关,与电子阻止本领 S_e 无关。因此可认为 C₆₀ 分子的破坏主要是由核能量转移所引起。考虑到 $\sigma = \gamma S_n$, 可以把 $I_{1469} = \exp(-\sigma\Phi)$ 写成

$$I_{1469} = \exp(-\gamma S_n \Phi) = \exp(-\gamma D_n) = \exp(-10^{-21} D_n),$$

其中 $D_n = S_n \times \Phi$ 为核能量转移密度。上式表明离子注入 C₆₀ 薄膜后, C₆₀ 薄膜的 1469 cm⁻¹ 峰的强度随核能量转移密度 D_n 指数下降。为了进一步验证这一结论,图 4 给出 C₆₀ 拉曼峰强度 I₁₄₆₉ 随 D_n 的变化关系。不同种类离子注入所对应的各实验点分布在一条指数曲线上,说明对所有注入离子而言,核能量转移密度 D_n 是导致 C₆₀ 分子损伤的一个关

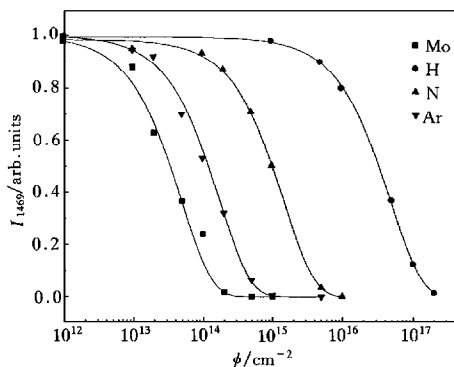


图 2 H, N, Ar 和 Mo 离子注入 C₆₀ 薄膜后拉曼谱中 1469 cm⁻¹ 处的峰强随注入剂量的变化关系

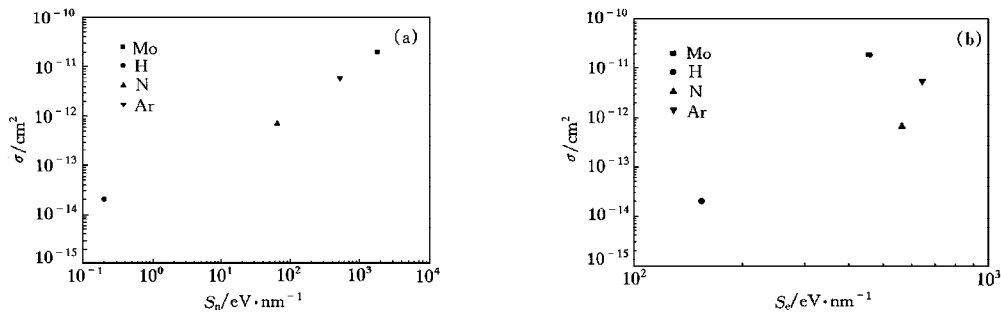


图3 (a) C₆₀分子损伤截面 σ 与注入离子的核阻止本领 S_n 的关系;(b) C₆₀分子损伤截面 σ 与注入离子的电子阻止本领 S_e 的关系

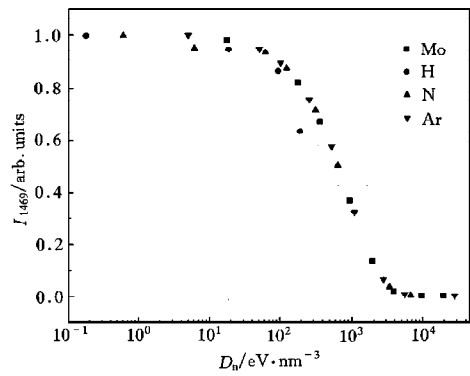


图4 C₆₀的 1469 cm⁻¹拉曼峰强度 I_{1469} 随注入离子的核能量转移密度 D_n 的变化关系

键参数。
为了分析注入离子能量对 C₆₀薄膜结构的影响,分别用不同剂量的 120 keVAr⁺, 240 keV Ar²⁺, 360 keV Ar³⁺ 注入 C₆₀薄膜. 样品拉曼谱随注入剂量的变化规律均与图 1 类似. 表 1 给出不同能量 Ar 离子的 S_e , S_n 以及 C₆₀开始损伤和完全非晶化时所对应的剂量 Φ_1 和 Φ_2 . 从表 1 可以看出,随 Ar 离子注入能量的升高, S_e 增大, S_n 减小, Φ_1 和 Φ_2 均增大. 根据 $I_{1469} = \exp(-\gamma S_n \Phi)$ 可知, 当 S_n 减小时, 只有更大的注入剂量才能使 C₆₀薄膜损伤及完全非晶化. 这与表 1 的结果

一致,进一步支持了核能量转移对 C₆₀分子的损伤起主要作用的结论.

表 1 不同能量的 Ar 离子注入 C₆₀薄膜的 S_n , S_e , Φ_1 和 Φ_2

离子	离子能量/keV	$S_e/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-1}$	$S_n/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-1}$	Φ_1/cm^{-1}	Φ_2/cm^{-1}
Ar ⁺	120	647.4	559.1	3×10^{13}	5×10^{14}
Ar ²⁺	240	839.6	410.3	2×10^{14}	1×10^{15}
Ar ³⁺	360	977.5	303.3	5×10^{14}	5×10^{15}

H 离子注入 C₆₀薄膜后 1469 cm⁻¹处的拉曼峰出现向低波数处的非对称展宽,而其他离子注入时没有发现这一现象. 我们认为 H 离子的注入使 C₆₀分子发生了聚合. 对于 120 keV H 离子, C₆₀靶的电子阻止本领 S_e 与核阻止本领 S_n 分别为 1546 eV/nm 和 0.206 eV/nm, $S_e/S_n=755$. 而 120 keV 的 N, Ar, Mo 等离子, 其 S_e/S_n 的比值在 0.24—8.35 之间, 远小于 H 离子的 S_e/S_n . 因此可以认为 H 离子注入 C₆₀薄膜后, 绝大部分能量通过电子转移的形式传递给 C₆₀分子, 使 C₆₀分子处于激发态, 这部分处于激发态的 C₆₀分子与其他 C₆₀分子相互作用, 从而发生了 C₆₀分子的聚合. 对于其他几种离子, 通过电子转移的能量较小, C₆₀分子被聚合的可能性也较小, 因此只有微量的 C₆₀分子发生聚合, 它们的聚合

峰被掩盖在非晶碳的峰包中, 而且还可能被这些重离子再次辐射损伤而变成非晶碳。

4 结 论

用 200 keV 重离子加速器将 H, Ar, N, Mo 等离子注入 C₆₀ 薄膜, 拉曼谱分析表明薄膜的结构发生变化。拉曼谱中 C₆₀ 的特征峰随注入剂量的增加而指数式下降, 同时在 1300—1700 cm⁻¹ 处出现非晶碳的非对称峰包, 并逐渐增强, 最终完全非晶化。不同能量 Ar 离子注入时, Ar 离子能量越大, C₆₀ 薄膜的 I₁₄₆₉ 开始下降和完全非晶化所对应的剂量越高。在注入能量相同种类不同的离子时, C₆₀ 分子的损伤截面随核阻止本领的增大线性增大, 而与电子阻止本领无关。因此认为核能量转移是造成离子注入后 C₆₀ 分子结构被破坏的主要原因。另外, H 离子注入薄膜后, C₆₀ 分子发生聚合, 拉曼谱中 1469 cm⁻¹ 处的拉曼峰向短波方向非对称展宽, 这是电子能量转移使 C₆₀ 分子处于激发态所致。

- [1] J. Davenas, P. Thevenard, *Nucl. Instrum. Methods*, **B80/81**(1993), 1021.
- [2] P. Trouillas, A. Moliton, B. Ratier, *Synth. Met.*, **73**(1995), 145.
- [3] J. Kastner, H. Kuzmany *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods*, **B80/81**(1993), 1456.
- [4] S. Isoda, H. Kawakubo *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods*, **B112**(1996), 94.
- [5] J. Kastner, H. Kuuzmany *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 543.
- [6] D. Fink, R. Klett *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods*, **B108**(1996), 114.
- [7] L. Z. Nistor, J. Vanlanduyt *et al.*, *Appl. Phys.*, **A58**(1994), 137.
- [8] P. Zhou, A. M. Rao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 8.

ION RADIATION DAMAGE OF C₆₀ FILMS *

ZOU YUN-JUAN YAN HUI CHEN GUANG-HUA

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

JIN YUN-FAN YANG RU

(Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

(Received 6 April 1998; revised manuscript received 29 April 1998)

ABSTRACT

The C₆₀ films have been implanted with 120—360 keV H, N, Ar and Mo ions by using a 200 keV heavy ion accelerator. The samples were investigated by Raman spectra. The results showed an exponential decrease of intensity for 1469 cm⁻¹ line depending on the kind of ions and dose. There appeared a structural transformation of C₆₀ to amorphous carbon at certain doses, which is correlated to the nuclear energy transfer. H ions implantation resulted in an asymmetrical broadening of 1469 cm⁻¹ line, which is due to the electronic energy transfer.

PACC: 7830; 6890

* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing (Grant No. 2962005), China.