

文章编号: 1007-4627(2004)01-0043-05

22 MeV/u 的 Fe 离子在 PET 膜中引起的辐照效应研究^{*}

王 瑛^{1,2}, 朱智勇¹, 孙友梅¹, 金运范¹, 王志光¹, 侯明东¹, 段敬来¹

(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 100039)

摘 要: 用能量为 22 MeV/u 的 Fe 离子在室温和真空条件下辐照了多层堆叠的半晶质聚酯膜, 采用傅里叶转换红外吸收光谱、紫外/可见吸收光谱和 X 射线衍射技术分析测量了辐照后聚酯膜的微观结构所发生的变化, 详细研究了分子结构的变化和非晶化转变与离子剂量、离子在样品中的平均电子能损以及吸收剂量的依赖关系. 分析结果表明: 辐照导致化学键的断裂、新化学键的形成和非晶化转变. 非晶化效应和化学键的断裂随离子剂量和电子能损的增加而增大, 但变化的总量仅依赖于总的吸收剂量, 表明在所涉及的能损范围内, 辐照产生的变化与辐照离子的种类和能量没有直接的关系, 而只决定于材料对辐照离子能量的吸收程度.

关键词: 高能 Fe 离子辐照; 聚酯; 化学降解; 非晶化转变

中图分类号: O571.33 **文献标识码:** A

1 引言

离子辐照聚合物材料可以导致材料的微观结构和宏观性能发生显著的变化^[1, 2]. 研究离子辐照聚合物材料产生的效应不仅有助于认识离子与固体相互作用的基本问题, 而且也是探索利用辐照技术研制新型聚合物材料的有效途径. 早期, 由于受到离子加速器技术的限制, 该领域的研究工作仅仅局限在对低能离子注入的研究. 人们在用辐照注入方法改善聚合物材料光电性能和力学性能的过程中已认识到, 辐照引起聚合物材料宏观性能的变化与分子键的断裂和交联相联系, 并且键的断裂和交联与离子沉积能量的大小和方式有着密切的关系^[3, 4]. 近年来, 随着中高能重离子加速器的建成, 高能重离子在固体材料中引起的效应及其应用研究越来越受重视^[5]. 高能重离子进入物质后主要以使靶原子电子电离和激发的方式损失能量, 大部分通过电离激发过程损失的能量沉积在围绕离子径迹中心仅几 nm 的区域里, 由于非常高的电子能损值, 沉积在这个区域中的能量可以导致该区域中聚合物分子结构的严重破坏, 从而在离子路径上形成柱状的损伤区域, 即重离子潜径迹^[6]. 由此可见, 高能重离子

产生的辐照效应不同于低电离离子(γ 射线、电子、质子等)以及低能重离子所产生的损伤. 本工作利用中国科学院近代物理研究所的兰州重离子加速器(HIRFL)提供的 22 MeV/u 的 Fe 离子对多层堆叠的聚酯(PET)膜进行了辐照, 利用傅里叶转换的红外吸收光谱(FTIR)、紫外/可见吸收光谱(UV/Vis)和 X 射线衍射(XRD)技术对辐照后的 PET 膜进行了分析, 研究了材料的化学结构变化与辐照剂量和电子能损之间的依赖关系.

2 实验过程

实验采用的 PET 膜为半晶质商业用的透明薄膜. 用 HIRFL 提供的能量为 22 MeV/u 的 Fe 离子对多组 PET 样品在室温和真空条件下进行了辐照, 辐照剂量分别为 5×10^{11} , 1×10^{12} , 3×10^{12} 和 6×10^{12} ions/cm². 为了研究在同样辐照条件下沿离子路径不同位置处(即不同离子能量)离子在 PET 膜中引起的辐照效应, 本实验采用堆叠样品的方法, 即将 30 片相同大小(1.0 cm \times 1.5 cm), 相同厚度(约 15 μ m)的 PET 膜堆叠在一起, 垂直面向束流方

收稿日期: 2003 - 07 - 15; 修改日期: 2003 - 09 - 30

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10175084); 中国科学院西部之光基金资助项目

作者简介: 王 瑛(1978-), 女(蒙古族), 河北承德人, 硕士研究生, 从事材料辐照效应研究.

向安装在 HIRFL 的重离子辐照终端的靶托上. 用 TRIM 程序对离子在各层样品中的平均电子能损进行了计算. 辐照离子剂量由次级电子检测器检测, 并由法拉第筒进行了校准. 为了避免由于离子能量沉积引起的样品热分解, 束流强度被控制在 1.0 nA/cm^2 以下.

采用 FTIR, UV/Vis 和 XRD 技术对部分辐照后的 PET 膜进行了测量分析, 并与未辐照的 PET 膜进行了比较. FTIR 测试是在中国科学院近代物理研究所的 Perkin Elmer Spectrum GX 型红外光谱仪上进行的, 测量采用透射方式, 测量波数范围为 $400\text{--}4\,000/\text{cm}$, 仪器分辨率为 $0.2/\text{cm}$, 测得的红外光谱用基线法进行了分析. UV/Vis 测量是在中国科学院近代物理研究所的 Perkin Elmer Lambda 900 型紫外/可见光谱仪上以透射方式完成的, 测量波长范围 $200\text{--}1\,000 \text{ nm}$. XRD 测量是在中国科学院兰州化学物理研究所的 X 射线衍射光谱仪上完成的, 扫描光源是 50 kV 和 80 mA 条件下单色的 $\text{CuK}\alpha$ X 射线源, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 测量范围在 $15^\circ\text{--}35^\circ$ 之间.

3 结果分析和讨论

辐照引起的材料微观结构变化既与总的离子剂量有关, 也与离子在样品中的能损相联系. 吸收剂量同时包含这两种因素的作用, 它表示单位质量物质的样品所吸收的离子能量^[7], 即

$$D = 1.6 \times 10^{-10} \Phi \rho^{-1} \frac{\Delta E}{\Delta x}, \quad (1)$$

式中 $D(\text{Gy})$ 为吸收剂量, $\Phi(\text{ions/cm}^2)$ 为离子剂量, $\rho(=1.397 \text{ g/cm}^3)$ 为 PET 样品的质量密度, $\Delta E/\Delta x(\text{MeV/cm})$ 则表示离子在样品中单位路径上损失的能量. 就本工作而言, 除离子注入层外, 22 MeV/u Fe 离子在 PET 膜中主要以电子能损的方式损失能量, 在这些样品中电子能损值要比核能损值高近 3 个数量级, 因此, 在除离子射程末端(即核阻止区)以外的所有样品中, $\Delta E/\Delta x$ 值可以近似为各个样品中的平均电子能损 $\langle S_e \rangle$ 值.

3.1 红外光谱分析

图 1 给出了 PET 膜在相同离子剂量 ($6 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$) 和不同电子能损条件下辐照后红外光谱

发生的变化. 由图可见, 辐照后 PET 样品的红外光吸收谱发生了 3 种明显的变化: (1) 绝大多数的吸收带^[8] 发生衰减, 如 $1\,507/\text{cm}$ (p 取代苯环对位的典型吸收带), $1\,472/\text{cm}$ (反式的 CH_2 弯曲振动), $973/\text{cm}$ (Bu 类型反式的 C—O 反对称伸缩振动) 和 $849/\text{cm}$ (Au 类型反式的 CH_2 摆动), 反映了辐照使 PET 主链断裂而发生降解(断键); (2) 辐照产生了一些新的吸收带, 如 $3\,292/\text{cm}$ (炔端基团的 CH 伸缩振动), $1\,609/\text{cm}$ (C = C 双键的振动) 以及 $1\,454/\text{cm}$ (旁式的 CH_2 弯曲振动) 和 $1\,043/\text{cm}$ (旁式的 C—O 伸缩振动) 等, 表明辐照在材料中产生了新的化学结构和化学键; (3) 少数特征吸收带的强度几乎不因辐照而发生变化, 如 $1\,579/\text{cm}$ (苯环的简谐振动), 说明 PET 膜中有些化学结构有较强的抗辐射性.

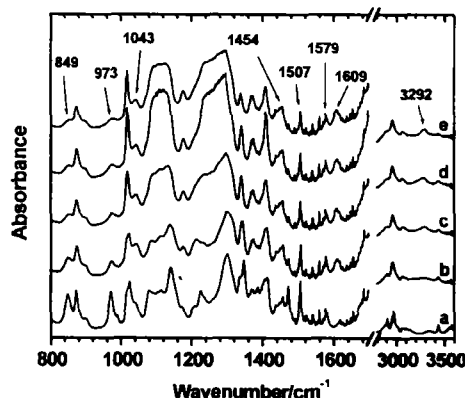


图 1 经相同离子剂量 ($6 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$) 和不同电子能损条件下辐照后 PET 样品的 FTIR 谱比较
a 未辐照样; b—e 分别为 2.17, 2.91, 3.64 和 4.6 keV/nm.

辐照后发生衰减的吸收带大都与反式构型的乙二醇残留物中的分子振动有关, 如 $849, 973$ 和 $1\,472/\text{cm}$ 等. 由于反式构型的乙二醇残留物是 PET 中晶态结构的重要组成部分^[9], 因而相应吸收带的衰减意味着材料的晶态结构遭到破坏. 与此同时, 一些与非晶态结构相关的(即与旁式构型的乙二醇残留物相关的)吸收带的吸光度增大, 如 $1\,043$ 和 $1\,454/\text{cm}$ 等, 表明辐照后材料中的非晶态成分增加. 图 2 给出了几个典型吸收带的归一化吸光度 (A/A_0) 随离子剂量 Φ 的变化. 如图所示, 随着剂量的增加, 与晶态结构相关的吸光度按指数衰减, 而非晶态结构相关的吸光度相应增加 $1\,454/\text{cm}$, 表明辐照使材料发生了非晶化转变. 和其它官能团的

吸收峰相比, 苯环的简谐分子振动峰(1 579/cm)受辐照的影响最小(见图 2), 这表明苯环具有相对好的抗辐照能力. 已有的研究结果显示, 苯环比其它分子官能团的损伤能损阈值高很多, 其值在 8 keV/nm 以上^[10], 苯环的这种高的抗辐照性是由于其分子具有将能量转移的特性^[11].

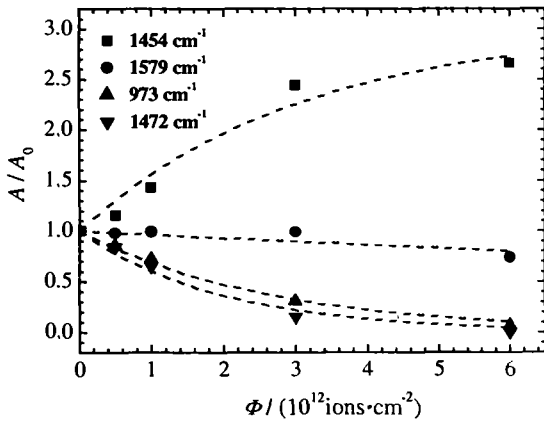


图 2 PET 中几个典型吸收带的归一化吸光度随离子剂量的变化

---为对测量结果的指数函数拟合.

炔基团的 CH 伸缩振动峰的出现(图 1, 3 292/cm)表明辐照产生了炔基. 早期的研究显示^[5, 10], 炔基的产生与材料的化学组成无关, 但在明显的能损阈值, 是高能损条件下特有的现象. 由于炔基是多个近邻的同时被打断的分子键重组后产生的, 因而可以预料, 高能重离子沿径迹沉积的高能量密度为炔基的形成创造了条件.

3.2 紫外/可见光谱分析

图 3 给出了未辐照的和辐照后的 PET 膜的紫外/可见光谱. 由图可见, 未辐照的 PET 膜对 310 nm 以下波长的紫外光有强的吸收, 而在可见光区其透光性很好, 这与样品本身为无色透明是一致的. Fe 离子辐照 PET 膜导致了紫外和可见光区域中的光吸收明显增加, 并且短波长处的变化更明显. 在一定的电子能损条件下, 离子剂量越高, 光吸收增加越显著. 同样, 在一定的离子剂量条件下, 离子在样品中的电子能损值越高, 光吸收增加越显著. Fe 离子辐照 PET 膜引起的这种光吸收变化是与样品在辐照中颜色的不断变化相对应. 实验观测表明, 随着 Fe 离子辐照剂量的增加, PET 膜从开始的无色透明逐渐变成黄色直至深棕色. 这是由于

辐照导致材料化学键发生断裂, 分子结构的变化使一些气体分子元素(如 H, O 等)能够以分子的形式逸出材料, 导致 PET 膜中碳原子富积, 从而在 PET 膜中形成新的分子发色团^[12].

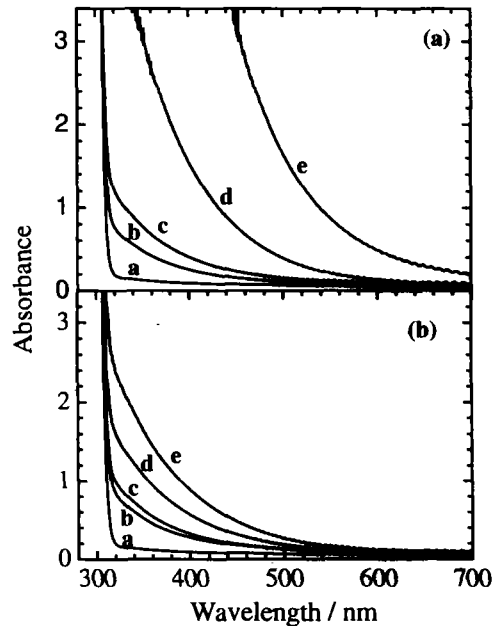


图 3 未辐照的和辐照后的 PET 膜的紫外/可见光谱

(a) 电子能损 $S_e = 3.03 \text{ keV/nm}$ 时, 不同离子剂量下 PET 膜的紫外/可见光谱比较. (a) a 未辐照样, b 5×10^{11} , c 1×10^{12} , d 3×10^{12} 和 e $6 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$. (b) 离子剂量 $\phi = 1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ 时, 不同电子能损下 PET 膜的紫外/可见光谱比较. (b) a 未辐照样, b 2.17, c 2.64, d 3.88 和 e 5.10 keV/nm.

对结果的定量分析发现, 辐照产生的吸光度随离子剂量和电子能损以幂指数关系增长. 在相同电子能损条件下, 辐照在 350, 400, 和 450 nm 波长处的吸光度分别以离子剂量的 1.48, 1.70 和 2.23 次方增长. 而在离子剂量相同的情况下, 在相应波长处的吸光度分别以电子能损的 1.86, 2.37 和 3.13 次方增长. 早期的研究曾显示^[10], 高能离子辐照产生的吸光度在低剂量辐照时随剂量近似呈线性关系, 但在剂量足够高时有偏离这一关系的迹象, 如在 Xe 离子辐照 PET 的实验中可以看到, 在剂量高于 $1 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ 时吸光度随剂量的变化呈高于 1 的指数关系. 本次实验中所采用的辐照剂量较高, 在 $5 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ 以上, 其结果进一步证实了在高剂量辐照时吸光度随剂量会偏离线性变化规律的现象.

3.3 X 射线衍射光谱分析

图 4 给出了在 $S_e=5.10 \text{ keV/nm}$ 时 PET 的 X 射线衍射谱随辐照所发生的变化. 由图可见, 随着离子剂量的增加, X 射线衍射峰的强度逐渐减小, 表明 PET 的晶态结构随离子剂量的增加而逐渐被破坏.

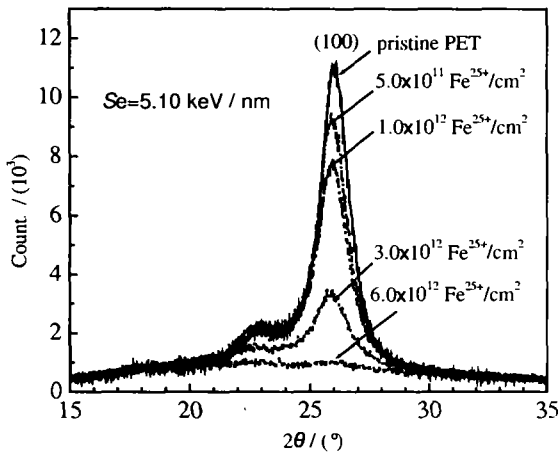


图 4 PET 的 X 射线衍射光谱随着 Fe 离子辐照剂量的变化

图 5 给出了在不同电子能损条件下 PET(100) 衍射峰的相对强度 I/I_0 (辐照样衍射峰的强度/未辐照样衍射峰的强度) 随离子剂量的变化. 由图可知,

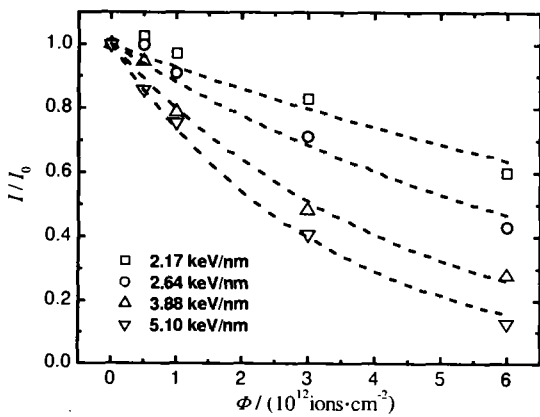


图 5 不同电子能损下 PET(100) 衍射峰的相对强度 I/I_0 随离子剂量的变化

---为对测量结果的拟合.

(100) 衍射峰的相对强度 I/I_0 与离子剂量 Φ 是按指数衰减的规律变化的, 其数据可由公式^[13]

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma_a \Phi)$$

得到很好的拟合, 这里 σ_a 是样品的非晶化截面. 拟

合结果显示, 当电子能损分别为 2.17, 2.64, 3.88 和 5.10 keV/nm 时, 其相应的非晶化截面分别为 7.5, 12.7, 22.5 和 30.8 nm^2 , 这些结果与 Ar 离子和 Kr 离子在相应能损区域的非晶化截面非常接近. 由图 6 给出了 PET(100) 衍射峰的相对强度 I/I_0 .

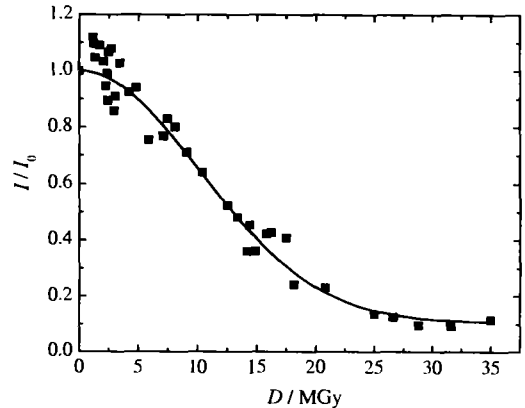


图 6 PET(100) 衍射峰的相对强度 I/I_0 随吸收剂量 D 的变化关系

随吸收剂量之间的变化关系. 由图可见, 在所涉及的能损区域里, 当以吸收剂量为单位对辐照产生的变化进行分析时, 不同能损不同离子剂量辐照后的样品其结果很好地落在同一条曲线上. 与此类似, 辐照产生的红外光谱的变化也有同样的现象. 这表明在本实验的条件下, 辐照在 PET 中产生的化学结构变化和非晶化转变只依赖于总的吸收剂量, 而与辐照离子的种类和能量没有关系, 这与早期进行的 Ar 离子和 Kr 离子辐照的实验现象是一致的.

4 结论

由以上的分析和讨论可以得出如下结论: 22 MeV/u 的 Fe 离子在 PET 膜中引起的辐照效应主要包括非晶化转变、断键以及键的重组, 由此导致材料的降解和非晶化转变以及缺端基团的形成; 非晶化转变和化学键的断裂随离子剂量和电子能损的增加而增大, 但变化的总量仅依赖于总的吸收剂量. 这表明在所涉及的能损范围里, 辐照产生的变化与辐照离子的种类和能量没有直接的关系, 而只决定于材料对离子能量的吸收程度.

致谢 感谢 HIRFL 全体工作人员在样品辐照过程中给予的帮助和支持!

参 考 文 献:

- [1] Ueno K, Matsumoto Y, Nishimiya N, *et al.* Effects of High-energy (MeV) Ion Implantation of Polyester Films[J]. Nucl Instr and Meth, 1991, **B59/60**: 1 263.
- [2] Marletta G. Chemical Reactions and Physical Property Modifications Induced by keV Ion Beams in Polymers[J]. Nucl Instr and Meth, 1990, **B46**: 295.
- [3] Hioki T, Noda S, Sugiura M, *et al.* Electrical and Optical Properties of Ion-irradiated Organic Polymer Kapton H[J]. Appl Phys Lett, 1983, **43**: 30.
- [4] Rao Gopal R, Lee Eal H. Effects of Sequential He⁺ and Ar⁺ Implantation on Surface Properties of Polymers[J]. J Mater Res, 1996, **11**: 2 661.
- [5] 靳根明, 金运范. 中科院近物所的 SHIM 物理研究[J]. 原子核物理评论, 2000, **17**(3): 127.
- [6] Ciesla K, Starosta W. Heavy Ions Track Structure in a PETP [J]. Nucl Instr and Meth, 1995, **B105**: 115.
- [7] Steckenreiter T, Banlanzat E, Fuss H, *et al.* Chemical Modifications of PET Induced by Swift Heavy Ions[J]. Nucl Instr and Meth, 1997, **B131**: 159.
- [8] 刘昌龙, 金运范, 朱智勇等. 红外光吸收研究 35 MeV/u Ar 离子辐照半晶质聚酯膜引起的效应[J]. 高能物理与核物理, 2000, **24**(4): 352.
- [9] 刘昌龙, 金运范, 孙友梅等. 高能 Ar 离子辐照 PET 膜引起的表面改性研究[J]. 核技术, 2001, **24**(1): 6.
- [10] Zhu Zhiyong, Sun Youmei, Liu Changlong, *et al.* Chemical Modifications of Polymer Films Induced by High-energy Heavy Ions[J]. Nucl Instr and Meth, 2002, **B193**: 271.
- [11] Chapiro A. Chemical Modifications in Irradiated Polymers[J]. Nucl Instr and Meth, 1988, **B32**: 111.
- [12] Farenzena L S, Papaléo R M, Hallén A, *et al.* Modifications in the Chemical Bonding and Optical Absorption of PPS by Ion Bombardment[J]. Nucl Instr and Meth, 1995, **B105**: 134.
- [13] Zhu Zhiyong, Liu Changlong, Sun Youmei, *et al.* Modification of Polyethylene Terephthalate under High-energy Heavy Ion Irradiation[J]. Nucl Instr and Meth, 2002, **B191**: 723.

Irradiation Effects in PET Films Induced by 22 MeV/u Fe Ions*

WANG Ying^{1,2}, ZHU Zhi-yong¹, SUN You-mei¹, JIN Yun-fan¹,WANG Zhi-guang¹, HOU Ming-dong¹, DUAN Jing-lai¹

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

2 The Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Semicrystalline polyethylene terephthalate (PET) film stacks were irradiated with 22 MeV/u Fe ions at room temperature under vacuum. Ion beam induced microscopic structural modifications and amorphous transformation were investigated by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet visible absorption spectroscopy (UV/Vis) and X-ray diffractometer (XRD). It was found that the material underwent serious chemical degradation through bond breaking and formation of new bonds. Crystalline structure of the material was gradually destroyed with extending the amorphous region. Both the chemical degradation and amorphous transformation increase in amount with increase of ion fluence and electronic energy loss. But the total changes induced by the irradiation depend merely on the absorbed dose.

Key words: high energy Fe ion irradiation; polyethylene terephthalate; chemical degradation; amorphization

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China (10175084); Western Talent Program, Chinese Academy of Sciences.