

文章编号: 1007-4627(2010)04-0097-05

## 25 MeV/u Kr 辐照下 PET 薄膜的损伤机制研究<sup>\*</sup>

彭书赋<sup>1,2</sup>, 孙友梅<sup>1, #</sup>, 罗捷<sup>1,2</sup>, 常海龙<sup>1</sup>, 刘杰<sup>1</sup>, 侯明东<sup>1</sup>, 段敬来<sup>1</sup>, 姚会军<sup>1</sup>,  
莫丹<sup>1,2</sup>, 张苓<sup>1</sup>, 尹经敏<sup>1</sup>, 陈艳峰<sup>1,2</sup>, 翟鹏飞<sup>1,2</sup>, 曹殿亮<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:** 通过 25 MeV/u <sup>86</sup>Kr 离子辐照叠层结晶聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET), 在不同的电子能损(3.40—7.25 keV/nm)和离子注量( $5 \times 10^{11}$ — $3 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>)辐照条件下, 对 Kr 离子在 PET 中引起的辐照损伤效应进行了研究。借助傅里叶变换红外光谱分析, 通过对样品的红外吸收峰进行扣除基底后的 Lorentz 拟合, 分析了与主要官能团对应的吸收峰强度的变化趋势, 研究了化学结构与组分在重离子辐照下的变化规律; 利用 X 射线衍射光谱仪测量, 研究了 Kr 离子在 PET 潜径迹中引起的非晶化过程, 并通过对吸光度和非晶化强度随离子注量的指数衰减规律的分析, 获得了不同电子能损离子辐照 PET 时主要官能团的损伤截面和非晶化截面及对应的潜径迹半径。

**关键词:** 聚对苯二甲酸乙二醇酯膜; 快重离子辐照; 辐照损伤

**中图分类号:** O571.33; O657.33

**文献标识码:** A

### 1 引言

快重离子(SHI)辐照聚合物主要以使靶原子的电子激发和电离的方式损失能量, 和低电离辐射粒子不同的是, 快重离子具有很高的电子能损值, 可达几个到几十个 keV/nm, 比低电离辐射粒子的高 2—3 个数量级。由于大部分电离电子的能量在 100 eV 以内, 而 100 eV 电子的射程小于 2 nm, 这就使快重离子沿其路径沉积的能量仅局限在很小的区域里, 从而当离子穿越介质时, 沿其路径就会留下一个柱状的损伤区域。由于沉积在径迹芯中的能量密度很高(可达几个 keV/nm<sup>3</sup>), 而分子键的键能一般只有几个 eV, 因而在径迹芯中所有的分子键都会被破坏, 使径迹中官能团的化学结构与组分都发生改变。潜径迹经适当化学蚀刻后成为可见径迹, 利用这一技术可制备核孔膜, 核孔膜已经被大量应用于纳米通道<sup>[1]</sup>、过滤和防伪等领域, 作为模板还可制备直径从 10 到 100 nm 不等的纳米管、纳米线等纳米材料<sup>[2-4]</sup>。对快重离子电子能损在固体中引起的辐照损伤过程至今仍不很清楚。解释电子能损效

应的试验性理论模型主要包括库仑爆炸模型和热峰模型。因对快重离子辐照效应的研究, 如电子能损和辐照注量等参数对潜径迹大小、形貌的影响效应, 对电子能损理论模型的建立及纳米材料的生长都有重要的参考价值。热峰模型认为, SHI 穿过材料时, 将能量以电子能损的方式沉积在其路径很小的柱形带中, 并留下非常高的激发电子系统。电子能量的一部分通过电子-声子耦合转移给原子, 使沿离子径迹中心区的温度可能超过材料的熔点, 在中心区产生一个几 nm 直径的熔化径迹, 然后通过热传导冷却形成潜径迹<sup>[5]</sup>。柱形径迹内具有复杂的损伤过程, 如主链断裂、自由基形成、交联、三键及非饱和键的产生等, 对于结晶聚合物辐照后还会产生非晶化现象<sup>[6]</sup>。本研究组通过对 22 MeV/u Fe<sup>[7]</sup>, 35 MeV/u <sup>40</sup>Ar, 15.14 MeV/u <sup>136</sup>Xe 和 11.4 MeV/u <sup>238</sup>U 离子<sup>[8, 9]</sup>辐照 PET 叠层膜的研究, 得到不同电子能损值时, 其相应的非晶化截面。我们认为非晶化转变和化学键的断裂随离子注量和电子能损的增加而增大, 而变化的总量仅依赖于总的吸

\* 收稿日期: 2009-03-27; 修改日期: 2009-05-31

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10775162, 10775161, 10805062); 中国科学院西部之光人才培养计划

作者简介: 彭书赋(1983-), 男(汉族), 湖北阳新人, 在读硕士生, 从事聚合物辐照效应研究; E-mail: ds\_p@163.com

# 通讯联系人: 孙友梅, E-mail: ymsun@impcas.ac.cn

收剂量。国外也有研究小组对重离子辐照聚合物改性的研究,但基本上利用低能离子进行注入,如 Singh 等<sup>[10]</sup>用 80 MeV/u  $O^{6+}$  和 Lakhwant Singh 等<sup>[11]</sup>人用 50 MeV/u Cu, 86 MeV/u Ni 辐照 PC 膜都得到了有参考价值的结果。本文将通过分析 Kr 离子辐照聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的红外吸收光谱及 X 射线衍射光谱的变化来描述这一过程。

## 2 实验方法

实验样品为每层厚度为 15  $\mu\text{m}$  的乳白色结晶的 PET, 俗称涤纶树脂, 为饱和聚酯( $C_{10}H_8O_4$ )。为了研究电子能损效应, 每一辐照剂量组的样品采用多层重叠。辐照实验是在兰州重离子加速器(HIRFL)的辐照终端完成的, 25 MeV/u 的 Kr 离子(考虑到三层 8  $\mu\text{m}$  Al 箔的降能作用, 实际到达第一层样品表面的能量为 1.978 GeV)经磁扫描成为 3 cm $\times$ 3 cm 均匀束后, 在真空室温环境中垂直样品表面进行辐照。总的辐照剂量由在线测量离子穿过三层铝箔发射的二次电子电荷累积值通过法拉第筒测量值校准确定。利用 SRIM03 程序模拟计算表明, 1.978 GeV Kr 离子在 PET 中的投影射程为 410  $\mu\text{m}$ 。考虑到射程歧离, 实验选择 30 层样品作为辐照剂量组, 各层中的平均电子能损值由入射与出射能量的平均值给出, 范围从 3.40 到 7.25 keV/nm。选取的辐照剂量组分别为:  $5\times 10^{11}$ ,  $1\times 10^{12}$ ,  $2\times 10^{12}$  和  $3\times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>。未辐照及辐照过的样品傅里叶红外光谱(FTIR)测量用 Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX 光谱仪以透射方式完成, 分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>。X 射线衍射谱是在兰州大学 DMAX-2400X 射线衍射光谱仪上完成的, 测量选用 Cu 的  $K_{\alpha}$  辐射, 扫描速度 10<sup>o</sup>/min, 测量范围在 0<sup>o</sup>—90<sup>o</sup>之间。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 红外吸收谱结果与分析

PET 的主要官能团及相对应的红外光谱吸收峰位为: 1507 cm<sup>-1</sup> (P 取代苯环对位的典型吸收带), 1472 cm<sup>-1</sup> (反式的 C—H 弯曲振动), 973 cm<sup>-1</sup> (Bu 类型反式的 C—O 反对称伸缩振动), 849 cm<sup>-1</sup> (Au 类型反式的 CH 摆动), 1609 cm<sup>-1</sup> (C=C 双键的振动)以及 1454 cm<sup>-1</sup> (旁式的 CH<sub>2</sub> 弯曲振

动), 1043 cm<sup>-1</sup> (旁式的 C—O 伸缩振动)和 1577 cm<sup>-1</sup> (苯环的简谐振动)。未辐照及最大电子能损下不同剂量辐照的 PET 的红外光谱如图 1 所示。

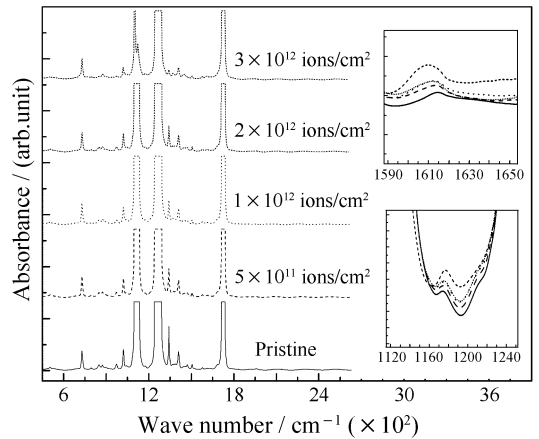


图 1 电子能损为 7.25 keV/nm 时不同剂量下的红外吸收光谱比较

右侧为局部放大后 1610 cm<sup>-1</sup> 及 1175 cm<sup>-1</sup> 两处的吸收峰。

由于样品较厚, 特征峰之间存在交接和饱和现象。为了正确反映吸光强度的变化规律, 我们首先选择未饱和峰, 并对原始数据使用 Origin 数据处理软件进行 Lorentz 拟合确定峰强和峰位等图谱参数。官能团的降解是聚合物离子辐照的主要效应。从图 1 中可以清楚地看出, 在相同电子能损条件下, 随着离子剂量的增大, 大多数与 PET 的官能团相对应的光谱吸光度(A)都有不同程度的下降, 这与王衍斌等<sup>[7]</sup>给出的结果相符合。例如, 图中的 794, 1021, 1410, 1471 和 1505 cm<sup>-1</sup>, 说明, 这些官能团具有较大的辐射敏感度。而有的吸收峰强度变化很小, 如 792, 1577 和 873 cm<sup>-1</sup>, 说明这些官能团有较稳定的结构, 在所使用的辐照剂量( $5\times 10^{11}$ — $3\times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>)范围内有较大的抗辐照性。另外还有一些吸收峰的强度辐照后有所增大, 如 1175 和 1610 cm<sup>-1</sup>, 这应该是由辐照后官能团的断链重组造成的。

图 2 给出了一些特征峰的归一化吸光度随不同电子能损值的变化曲线。从图中可以看出, 当电子能损超过 4.0 keV/nm 时, 吸收峰强度随着电子能损的增大而近似成线性减小。对低能重离子而言, 由于其电子能损比较小, 如 Singh 等<sup>[9]</sup>使用 80 MeV 的  $O^{6+}$  离子在注量为  $2.4\times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> 时, 也没有观测到明显的官能团降解的现象, 这说明官

能团的降解同样存在电子能损阈。吸收峰的降低是与官能团的损伤截面相对应的, 因此, 超过一定电子能损条件下, 归一化吸光度随电子能损线性减少的规律与 Szenes 在聚合物 PVDF 和 PET 应用热峰模型分析的结论相一致<sup>[12]</sup>。

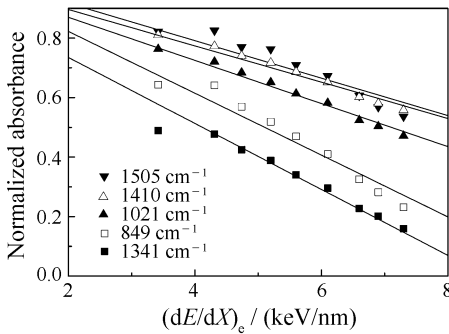


图 2 相同辐照剂量 ( $3 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>) 下归一化吸光度随不同电子能损值的变化

快重离子辐照聚合物形成潜径迹, 经蚀刻后可作为模板制备纳米线和纳米管等纳米材料。潜径迹大小与入射离子能量及材料的性质有关, 是电子能

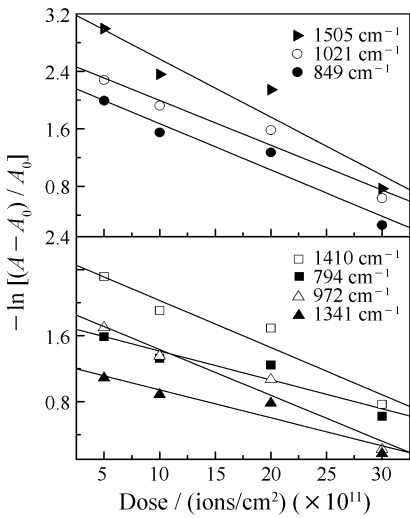


图 3 不同特征峰归一化吸光度参数  $\langle -\ln((A_0 - A)/A_0) \rangle$  随离子注量的变化关系

损的函数。为了定量描述潜径迹行为, 运用径迹饱和模型(损伤仅发生在面积为  $\sigma$  的柱形径迹中), 结合介质(PET)对光的吸收过程, 特殊官能团的损伤服从指数规律  $A = A_0 [1 - e(-\sigma_p \Phi)]$  (其中  $A_0$  为未辐照样品的吸光度,  $A$  为辐照后样品的吸光度,  $\sigma_p = \pi R_p^2$ ,  $R_p$  为损伤半径,  $\Phi$  为离子注入总剂量), 对已通过 Lorentz 拟合获得的归一化吸光度进行拟

合, 进而得出不同官能团的损伤截面, 如图 3 所示, 其中纵坐标为  $-\ln[(A - A_0)]/A_0 = \sigma_p \Phi$ 。

对本实验所涉及最大电子能损拟合的损伤截面结果如表 1 所示, 与以热峰模型为基础的 X 射线衍射(XRD)数据处理相吻合<sup>[13]</sup>。

表 1 不同官能团在电子能损为 7.25 keV/nm 时的损伤截面

官能团对应的吸收峰位/cm <sup>-1</sup>	对应的截面/nm <sup>2</sup>
794	41.4
849	69.3
972	59
1021	65.8
1341	39.4
1410	83.9
1505	89

### 3.2 X 射线衍射结果与分析

图 4(a)给出了在  $S_e = 7.25$  keV/nm 时 PET 的 X 射线衍射光谱随辐照剂量的变化规律。由此图可见, 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(b)给出了相同剂量条件下不同电子能损的衍射谱(离子剂量  $3 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>)。从此图中可以看出, 只有电子能损超过一定值后, 非晶化过程才会发生, 这与红外对官能团的分析结果相一致。

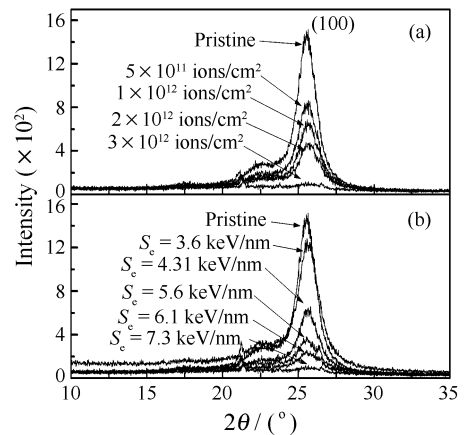


图 4 PET XRD 光谱随 Kr 离子辐照剂量和电子能损的变化

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

是按指数衰减的规律变化的。其数据可由公式  $I/I_0 = \exp(-\sigma\Phi)$  得到比较好的拟合, 其中  $\sigma = \pi R^2$  是 PET 的非晶化截面,  $R$  为非晶化截面半径。拟合结果表明, 当电子能损分别为 6.62, 6.93 和 7.25 keV/nm 时, 其相应的非晶化截面分别为 74.20, 99.93 和 143.99 nm<sup>2</sup>。这些结果与上面红外谱数据拟合的结果及 Fe 离子在相应能损区域的非晶化截面非常接近<sup>[14]</sup>。

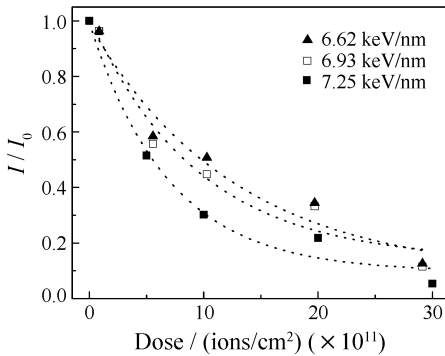


图 5 不同电子能损下 X 射线衍射相对峰强度随注量的变化

## 4 结论

运用 FTIR 和 XRD 分析技术, 通过测量离子辐照引起的官能团降解及非晶化随辐照注量的演变过程, 研究了离子径迹中的特殊损伤过程。实验结果表明, Kr 离子辐照 PET, 其官能团的降解及非晶化行为都发生在其路径上几纳米直径的柱体内; 非晶化截面略大于官能团的损伤截面。可以认为快重离子辐照聚合物的降解过程主要是在径迹芯中发生的, 同时也可以肯定通过光谱测量来预估潜径迹半径的方法是可行的。损伤半径随电子能损的增加而增大, 且与热峰模型的预言走势相一致, 但由于所涉及电子能损变化范围较小, 还不能用热峰模型来定量描述。

**致谢** 作者在此感谢加速器系统的工作人员的帮助及兰州大学张杰老师在 XRD 数据的获取上提供的帮助。

## 参考文献 (References):

- [1] Zhang Weiming, Wang Yugang, Xue Jianming. Nuclear Physics Review, 2006, **23**(1): 35(in Chinese). (张伟明, 王宇刚, 薛建明. 原子核物理评论, 2006, **23**(1): 35.)
- [2] Piraux L, Dubois S, Demoustier-Champagne S. Nucl Instr and Meth, 1997, **B131**: 357.
- [3] Piraux L, Dubois S, Duvail J L, *et al.* Mater Res, 1999, **14**(7): 3042.
- [4] Yao Huijun, Liu Jie, Hou Mingdong, *et al.* Nuclear Physics Review, 2006, **23**(1): 55(in Chinese). (姚会军, 刘杰, 侯明东等. 原子核物理评论, 2006, **23**(1): 55.)
- [5] Toulemonde M, Dufour C, Paumier E. Phys Rev, 1992, **B46**: 1436.
- [6] Zhu Zhiyong, Jin Yunfan, Tang Yuhua, *et al.* Nuclear Physics Review, 2000, **17**(3): 129(in Chinese). (朱智勇, 金运范, 唐玉华等. 原子核物理评论, 2000, **17**(3): 129.)
- [7] Wang Yanbin, Jin Yunfan, Zhu Zhiyong, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, **B164—165**: 420.
- [8] Wang Ying, Zhu Zhiyong, Sun Youmei, *et al.* Nuclear Physics Review, 2004, **21**(1): 43(in Chinese). (王瑛, 朱志勇, 孙友梅等. 原子核物理评论, 2004, **21**(1): 43.)
- [9] Zhu Zhiyong, Liu Changlong, Sun Youmei, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2002, **B191**: 723.
- [10] Singh N L, Qureshi A, Singh F, *et al.* Mat Sci and Eng, 2007, **A457**: 195.
- [11] Lakhwant Singh, Kawaljeet Singh Samra. Nucl Instr and Meth, 2007, **B263**: 458.
- [12] Szenes G. Phys Rev, 1995, **B51**: 8026.
- [13] Sun Youmei, Zhu Zhiyong, Wang Zhiguang, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2003, **B212**: 211.
- [14] Wang Ying, Zhu Zhiyong, Sun Youmei, *et al.* Nuclear Physics Review, 2004, **21**(1): 33(in Chinese). (王瑛, 朱智勇, 孙友梅等. 原子核物理评论, 2004, **21**(1): 33.)

# Damage Mechanism of PET Irradiated by 25 MeV/u Kr Ions<sup>\*</sup>

PENG Shu-fu<sup>1,2</sup>, SUN You-mei<sup>1, #</sup>, LUO Jie<sup>1,2</sup>, CHANG Hai-long<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>1</sup>, HOU Ming-dong<sup>1</sup>,  
DUAN Jing-lai<sup>1</sup>, YAO Hui-jun<sup>1</sup>, MO Dan<sup>1,2</sup>, ZHANG Ling<sup>1</sup>, YIN Jin-ming<sup>1</sup>,  
CHEN Yan-feng<sup>1,2</sup>, ZHAI Peng-fei<sup>1,2</sup>, CAO Dian-liang<sup>1,2</sup>

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

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

**Abstract:** At room temperature, polyethylene terephthalate (PET) foil stacks were irradiated by 25 MeV/u Kr ions in the electronic stopping power range(3.3—7.66 keV/nm) and the fluence range from  $5 \times 10^{11}$  to  $3 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. The behaviour of the main function groups with fluence and electronic stopping power were studied by using Fourier-transform-infrared(FTIR) spectroscopy, the degradation of the function group was investigated with the Lorentz fitting subtracted baseline. The amorphous processes in the latent tracks of PET were studied by X-ray diffraction(XRD) measurements. The Kr ion induced degradation cross-section and amorphisation cross-sections(radii) for different electronic energy loss were acquired from the experimental data(FT-IR and XRD) by exponential decay function respectively.

**Key words:** polyethylene terephthalate; swift heavy ion irradiation; irradiation damage

---

\* **Received date:** 27 Mar. 2009; **Revised date:** 31 May 2009

\* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10775162, 10775161, 10805062); Western Program of Chinese Academy of Sciences

# **Corresponding author:** Sun You-mei, E-mail: ymsun@impcas.ac.cn