

# 高能氩离子在聚苯乙烯中的电子能损效应研究\*

朱智勇 金运范 刘昌龙 孙友梅 王衍斌 侯明东  
陈晓曦 王志光 张崇宏 刘杰 李保权

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

**摘要** 用 1.4GeV 氩离子对多层堆叠的厚约 53 $\mu\text{m}$  的聚苯乙烯薄膜在室温和真空条件下进行了辐照;对辐照后的样品进行了从红外到紫外的光吸收测量. 测量结果显示,材料经高能氩离子辐照后发生化学降解,降解过程强烈依赖于电子能损;在能量沉积密度很高的径迹芯中,分子主链和苯环均遭到破坏;在电子能损高于 0.77keV/nm 时有炔基产生.

**关键词** 离子辐照 聚苯乙烯 电子能损 化学降解

## 1 引言

离子辐照会导致材料微观结构和宏观性能发生变化. 在众多的材料当中,高分子材料对辐照尤为敏感. 长期以来,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<sup>[1,2]</sup>的过程中已认识到,辐照在聚合物材料中产生的宏观现象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数量和方式有关. 由于受实验技术的限制和材料本身所具有的复杂性,迄今为止人们对这些过程的细节仍不很清楚<sup>[3,4]</sup>.

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纳米的区域里;由于非常高的电子能损值,沉积在这个区域中的能量足以破坏其中所有的分子键. 由此可见,高能重离子辐照产生的损伤效应将不同于低电离离子所产生的损伤效应. 本工作用高能氩离子对多层堆叠的聚苯乙烯薄膜样品进行了透射辐照,并在辐照后对处于不同位置的聚苯乙烯薄膜进行了从红外到紫外的光吸收测量,由此研究了材料化学结构变化与离子能损之间的关系.

1999-12-12 收稿

\* 中国科学院九五重点项目基金(KJ952-S1-423),西部之光基金和甘肃省中青年科学基金资助

## 2 实验

本实验所用样品是由 32 层厚约  $53\mu\text{m}$  的聚苯乙烯(PS)薄膜叠放在一起组成的,辐照时样品被垂直面向束流放置于束流线上. 采用兰州重离子加速器提供的  $1.4\text{GeV}$  的氩离子在真空条件下对 5 组样品进行了辐照,剂量分别为  $1.1 \times 10^{10}$ ,  $1.1 \times 10^{11}$ ,  $5.5 \times 10^{11}$ ,  $1.1 \times 10^{12}$  和  $5.5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. 为了避免束流对样品的加热,辐照期间流强被控制在  $5 \times 10^7/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  以下. 离子在到达样品前要穿过 3 片厚约  $8\mu\text{m}$  的铝箔,剂量的监测是通过测量离子在铝箔上产生的次级电子电荷,并与法拉第筒测量值进行校刻来实现的. 用 TRIM 程序<sup>[5]</sup> 计算了  $1.4\text{GeV}$  氩离子穿过 3 片  $8\mu\text{m}$  铝箔后的能量(约为  $1.374\text{GeV}$ ),并由此获得了离子的实际射程和在各层 PS 膜中的平均能损. 为了避免离子注入带来的影响,这里仅就透射辐照的样品进行了分析,由于在这些样品中,离子以电子能损方式损失的能量远高于通过核能损方式损失的能量,故分析时仅考虑电子能损.

辐照后对叠层中处于不同位置的 PS 薄膜分别进行了傅立叶转换红外光谱和紫外-可见光谱的测量,红外光谱的测量是在兰州物理所的 Perkin Elmer 1640 型光谱仪上进行的,工作范围在  $400\text{--}5000\text{cm}^{-1}$  之间,测量采用镜面反射方式;紫外-可见光谱的测量是在兰州物理所 Perkin Elmer Lambda 9 型紫外-可见-红外分光光度计上完成的,工作范围在  $200\text{--}2500\text{nm}$  之间,测量采用透射方式. 由于在近红外区的测量未见有明显的变化,故在以下讨论中不再提及.

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 紫外-可见光谱

图 1 给出了参考样和处于不同位置辐照过的 PS 膜的紫外-可见光谱;由于离子在各层 PS 膜中的平均电子能损不同,故图 1 实际反映了光谱随电子能损( $S_e$ )的变化. 由图可见,随着能损的增大,材料的光吸收边界逐渐由紫外区移向可见光区,这一现象和材料颜色的变化相一致,即随着能损的增大,材料由原来的无色半透明状态逐渐变为黄色、棕色和深棕色,其表明辐照使材料碳化<sup>[6]</sup>,且碳化的程度随能损的增大而加深. 由低能离子辐照实验获知<sup>[6]</sup>,随着辐照剂量的增加,PS 中的氢原子逐渐逸出,致使材料中碳原子富积后形成非晶碳或石墨碳,于此同时,材料的电导率逐渐增大. 由于高能重离子辐照时沉积的能量主要集中在直径只有几纳米的径迹芯中,因而认为本实验中观察到的碳化现象主要发生在径迹芯中. 图 2 是在几个波长处获得的 PS 膜吸光度的变化  $A - A_0$  (即辐照样品的吸光度与未辐照样品的吸光度之差)与离子路径之间的关系,图中还给出了由 TRIM 程序计算得到的沿离子路径电子能损的变化. 由图可见,吸光度的变化和电子能损的变化有相同的趋势. 对实验结果的分析发现,辐照引起的吸光度的变化随剂量近似呈线性关系,随电子能损呈幂指数关系,在  $400\text{nm}$  处,  $A - A_0 \propto (dE/dX)^{2.5}$ .

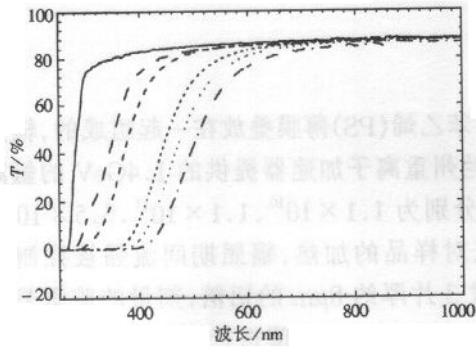


图1 由1.4GeV氩离子辐照PS获得的紫外-可见光谱随电子能损的变化

辐照剂量:  $5.5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>; ——未辐照;  
电子能损: ——0.58keV/nm, - - - 0.77keV/nm,  
·····1.24keV/nm, ·····1.55keV/nm,  
- · - 1.86keV/nm.

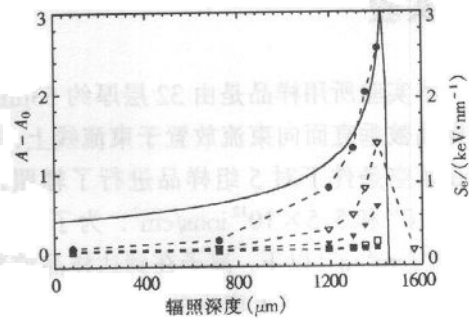


图2 在1.4GeV氩离子路径上处于不同位置的PS薄膜吸光度的变化与电子能损深度分布(实线)的比较

辐照剂量:  $5.5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>; 波长: ●400nm,  
▽450nm, ▼500nm, □600nm, ■700nm.

### 3.2 红外光谱

图3给出了原始材料和不同能损条件下辐照过的PS膜的红外光谱.从红外光谱可以看出,随着电子能损的增大,所有特征吸收峰的强度都有不同程度的减小,如苯环的C-H伸缩振动峰( $3059\text{cm}^{-1}$ )、苯环的变形振动峰( $1602\text{cm}^{-1}$ )、苯环氢原子的面内和面外振动峰( $1029$ 和 $706\text{cm}^{-1}$ )以及亚甲基的C-H对称和非对称伸缩振动峰( $2853$ 和 $2923\text{cm}^{-1}$ )等;此外,辐照还产生了一些新的吸收峰,最显著的新峰出现在 $3296$ 和 $3465\text{cm}^{-1}$ 附近;在 $3465\text{cm}^{-1}$ 出现的宽峰相应于O-H的伸缩振动,表明有H-O键形成;在 $3296\text{cm}^{-1}$ 出现的新峰相应于炔基的C-H伸缩振动,表明有C≡C形成.

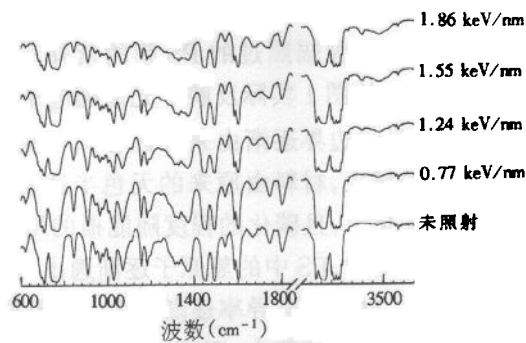


图3 PS膜经氩离子在不同能损条件下辐照后的红外光谱比较  
辐照剂量  $5.5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.

图4分别给出了706,1602,2853和 $3059\text{cm}^{-1}$ 4个特征峰的归一化吸光度  $A/A_0$  (辐照样吸光度与未辐照样吸光度之比)与剂量  $\Phi$ (a)和电子能损  $S_e$ (b)的关系.由图可见,辐照后 $706\text{cm}^{-1}$ 峰的衰减最为明显,1602,2853和 $3059\text{cm}^{-1}$ 3个峰的衰减较小,但具有相同的特点,即在剂量为 $5.5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>和能损达 $0.77\text{keV/nm}$ (相应与吸收剂量在

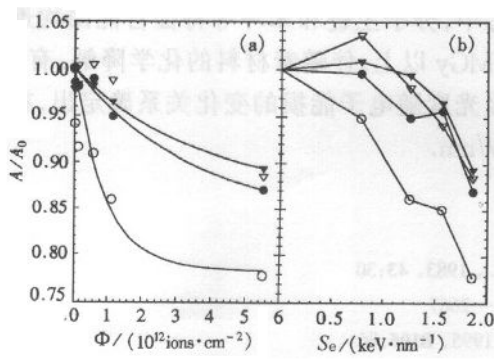


图 4 PS 膜经 1.4GeV 氦离子辐照后各特征峰归一化吸光度与辐照剂量 (a) 和电子能损 (b) 的关系  
 (a) 电子能损为 1.86keV/nm,  
 (b) 辐照剂量为  $5.5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>;  
 ○ 706cm<sup>-1</sup>, ● 1602cm<sup>-1</sup>,  
 ▽ 2853cm<sup>-1</sup>, ▼ 3059cm<sup>-1</sup>.

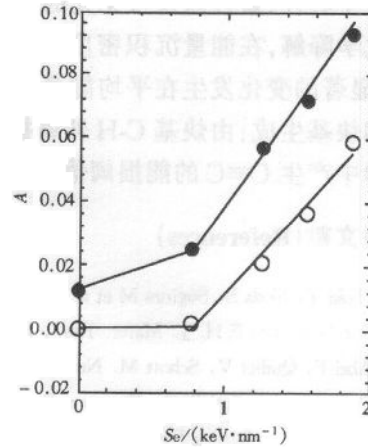


图 5 1.4GeV 氦离子辐照 PS 产生的 O-H 键的伸缩振动峰 (●3465cm<sup>-1</sup>) 和 炔基的 C-H 伸缩振动峰 (○3296cm<sup>-1</sup>) 的吸光度随电子能损的变化关系  
 辐照剂量为  $5.5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.

6.4MGy) 以上时它们的吸光度开始显著减小, 且减小幅度基本相同. 上述结果表明, 材料经辐照后发生了化学降解, 包括苯环在内的所有官能团均参与了辐照产生的化学降解. 用式  $A/A_0 = 1 - k[1 - \exp(-\sigma\Phi)]$  对图 4(a) 中的实验结果进行拟合 (式中  $k$  为一拟合参数), 可获得辐照对各振动模式的损伤截面  $\sigma$ . 对苯环的变形振动和亚甲基的 C-H 对称振动, 其损伤截面约为  $29\text{nm}^2$ . 对苯环氢原子的面外振动, 其损伤截面约为  $111\text{nm}^2$

在低能离子辐照实验中人们发现, 苯环是最稳定的官能团, 含有苯环的聚合物材料通常更具有抗辐照的能力. 在高能重离子辐照中, 由于沉积在径迹芯中的能量密度可高达几个 keV/nm<sup>3</sup>, 而聚合物中大部分原子键的键能仅为几个 eV, 因而在径迹芯中, 即使是最稳定的苯环也会被破坏. 苯环氢原子面外振动具有更大的损伤截面, 这可能与部分高能电离电子在径迹芯外的区域里 (即径迹晕中) 引起的辐射分解或交联有关.

图 5 给出了 3296 和 3465cm<sup>-1</sup> 两个吸收带的吸光度随电子能损的变化关系. 由图可见, 仅当能损在 0.77keV/nm 以上时才有相应于炔基 C-H 伸缩振动的吸收出现, 这一现象说明, C≡C 的形成存在一能损阈值. 过去人们曾在高能重离子辐照过的聚乙烯<sup>[7]</sup>、聚脂<sup>[8]</sup>等材料中观察到了炔基产生的现象, 但未曾在电子和碳离子辐照实验<sup>[8]</sup>中观察到该现象, 其表明 C≡C 的形成与材料的化学结构和组成无关, 它是高能损条件下特有的现象. 由于 C≡C 的形成需要同时有多个分子键被打断后重组, 因而可以推断, 它只能在能量沉积密度足够高的径迹芯中形成.

#### 4 总结

用 1.4GeV 氦离子对多层堆叠的聚苯乙烯薄膜进行了辐照, 并对辐照后的薄膜样品

进行了红外、紫外以及可见光的光吸收测量。测量结果显示,材料经高能氩离子辐照后发生化学降解,在能量沉积密度很高的径迹芯中,分子主链和苯环等特征官能团均遭到破坏,显著的变化发生在平均能量沉积达 6.4MGy 以上;伴随着材料的化学降解,有 O-H 键和炔基生成;由炔基 C-H 伸缩振动峰的吸光度随电子能损的变化关系确定出,在聚苯乙烯中产生 C≡C 的能损阈值约为 0.77keV/nm.

### 参考文献(References)

- 1 Hioki T, Noda S, Sugiura M et al. Appl. Phys. Lett., 1983, **43**:30
- 2 Rao G R, Lee E H. J. Mater. Res., 1996, **11**:2661—2667
- 3 Abel F, Quillet V, Schott M. Nucl. Instru. Meth., 1995, **B105**:86
- 4 Puglisi O, Licciardello A, Pignataro S et al. Rad. Eff., 1986, **98**:161
- 5 Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. Pergamon: New York, 1985
- 6 Compagnini G, Foti G, Reitano R et al. Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:2546—2548
- 7 Balanzat E, Betz N, Bouffard S. Nucl. Instru. Meth., 1995, **B105**:46
- 8 Steckenreiter T, Balanzat E, Fuess H et al. Nucl. Instru. Meth., 1997, **B131**:159

## Electronic Energy Loss Effects in Polystyrene Irradiated with High Energy Argon Ions \*

ZHU Zhi-Yong JIN Yun-Fan LIU Chang-Long SUN You-Mei  
WANG Yan-Bin HOU Ming-Dong CHEN Xiao-Xi WANG Zhi-Guang  
ZHANG Chong-Hong LIU Jie LI Bao-Quan

(Institute of Modern Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract** Stacked polystyrene films of about 53 $\mu$ m in thickness were irradiated with 1.4GeV argon ions at room temperature and in vacuum. The radiation induced chemical changes of each film were studied by the Fourier-transform infrared (FT-IR) and ultraviolet/visible (UV/VIS) spectroscopies. It is found that the material is seriously degraded after irradiation and the chemical modifications depend strongly on electronic energy loss. Significant degradation of the material occurs above about 0.77keV/nm at the dose of  $5.5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, corresponding to an energy deposition of 6.4MGy. The main chains of PS as well as the phenyl ring are destroyed in the track core simultaneously. Damage cross sections of about 29nm<sup>2</sup> are found for phenyl ring and the -CH<sub>2</sub>- group. Alkynes are produced above an energy loss of 0.77keV/nm.

**Key words** ion irradiation, polystyrene, electronic energy loss, chemical degradation

Received 12 December 1999

\* Supported by The Chinese Academy of Sciences (KJ952-S1-423), Foundation of XIBUZHIGUANG and the Natural Science Foundation of Gansu Province