

热峰模型在聚碳酸酯非晶化潜径迹中的应用*

孙友梅 朱智勇 王志光 刘 杰 张崇宏 金运范

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2004 年 3 月 31 日收到, 2004 年 7 月 8 日收到修改稿)

为了描述快重离子在聚合物中的潜径迹行为, 用不同能量的快重离子 (1.158 GeVFe⁵⁶, 1.755 GeVXe¹³⁶ 及 2.636 GeVU²³⁸) 辐照叠层半结晶聚碳酸酯膜 (Makrofol KG 型) 结合 x 射线衍射测量技术, 在较宽的电子能损 (1.9—17.1 keV/nm) 和离子注量 (5×10^{10} — 3×10^{12} cm⁻²) 范围研究了离子在半结晶聚碳酸酯中引起的非晶化过程. 应用径迹饱和和模型假设 (损伤过程只发生在面积为 σ 的柱形径迹内), 分别给出了 Fe, Xe 和 U 离子在不同电子能损下辐照聚碳酸酯时的平均非晶化径迹半径. 用热峰模型对实验结果进行了检验, 结果表明 Szenes 的热峰模型较好地描述了离子在聚合物中的潜径迹行为.

关键词: 离子辐照, 聚碳酸酯, 非晶化, 潜径迹

PACC: 6180J, 6180M, 6110M

1. 引 言

大量研究结果表明, 离子辐照聚合物将导致聚合物结构和组分发生不可逆的改性. 快重离子在聚合物中主要通过电离和激发过程在离子路径附近几个纳米的径迹中损失能量, 径迹芯中的能量沉积密度高达若干 keV/nm³, 而聚合物的键能只有几个电子伏. 因此, 与传统轻离子及低能重离子辐照相比, 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等. 对于半结晶聚合物辐照后还会产生非晶化现象. 目前, 描述绝缘体中激发电子能量转换为靶原子动能的转变机制主要有两种唯象模型——库仑爆炸模型和热峰模型. 库仑爆炸模型假定, 离子在其路径产生强的电离和激发而引发非稳定带, 在库仑排斥下电离原子脱离非电离基体^[1, 2]. 热峰模型应用了所给材料的电子和原子子系统的热性能, 离子在固体中的能量沉积导致离子径迹附近瞬间温度剧增进而达到熔融态, 然后通过热传导冷却^[3]. Szenes 等将分析绝缘体中非晶化径迹而建立起来的热峰模型^[4]成功地应用到了聚合物材料 PVDF 和 PET^[5, 6], 在本文中我们试图用这一方法来描述高能重离子在聚碳酸酯(PC)中的非晶化径迹行为.

2. 实验描述

实验用样品为 20 μ m 厚的半结晶 PC (Makrofol KG 型), 从德国 Bayer 公司购进, 样品密度为 1.2 g/cm³, 结晶度大约 35%, 熔点为 220 $^{\circ}$ C. 对应每一辐照剂量组, 样品采用多层重叠辐照 (每层对应不同能损值, 总的叠层厚度大于离子在材料中的投影射程加射程歧离). 离子束垂直样品表面在真空室温环境辐照, 用 1.158 GeVFe⁵⁶ 和 1.755 GeVXe¹³⁶ 离子的辐照实验在兰州重离子加速器 (HIRFL) 的辐照终端完成, 用 2.636 GeVU²³⁸ 离子的辐照在德国 Darmstadt 的 UNILAC 装置上完成. 辐照期间为避免样品过热, 离子束流量控制在 3×10^8 s⁻¹ cm⁻² 以下. 总的辐照剂量是通过在线测量离子穿过三层铝箔发射的二次电子电荷, 并用法拉第筒测量值校准确定. Fe 和 Xe 辐照实验时铝箔总厚度为 24 μ m, 而 U 辐照时为 2.35 μ m. Fe 离子选取的辐照剂量组为 5×10^{11} , 1×10^{12} 和 3×10^{12} cm⁻²; Xe 离子为 5×10^{10} , 1×10^{11} , 5×10^{11} , 1×10^{12} cm⁻²; U 离子为 1×10^{10} , 3×10^{11} cm⁻². 每层 PC 中的平均电子能损值用 TRIM 程序计算. x 射线衍射 (XRD) 测量用常规衍射仪 (D/max-RB 型) 完成, 测量选用 Cu K α 辐射, 扫描速度为 2 $^{\circ}$ /min.

* 甘肃省自然科学基金 (批准号 ZS031-A25-030-C) 和国家自然科学基金 (批准号 10125522, 10375079) 资助的课题.

3. 实验结果和讨论

为减少 XRD 测量时的相对误差,所有测量样品都被剪成相同大小,然后固定在玻璃衬底上进行测量.图 1 对某些典型电子能损值的不同离子辐照 PC 的 XRD 谱随辐照注量的变化进行了比较.由图 1 可见,三种离子辐照下的 XRD 谱具有相同的衍射谱形.未辐照 PC 中,在 $2\theta \approx 17.5^\circ$ (即 $d \approx 0.506 \text{ nm}$, 这里 $d = \lambda/2\sin\theta$ 表示晶面间距)处存在一个很强的衍射主峰.相同电子能损 S_e 辐照下,主峰强度随辐照注量的增加而逐渐减少.从图 1 还可看出,高注量辐照下样品几乎完全非晶化,对 $S_e = 4.2 \text{ keV/nm}$ 的 Fe 离子辐照完全非晶化的剂量在大约 $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,而对 $S_e = 10.2 \text{ keV/nm}$ 的 Xe 离子辐照完全非晶化的剂量约为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,表明高电子能损辐照具有大的损伤截面.在 $d \approx 0.393 \text{ nm}$ 处有一个宽峰,它来自玻璃衬底的贡献.为了定量描述非晶化程度,我们用 Lorentz 函数通过固定峰位和半高全宽对主峰和玻璃干扰峰进行了拟合.作为示例,图 2 显示了

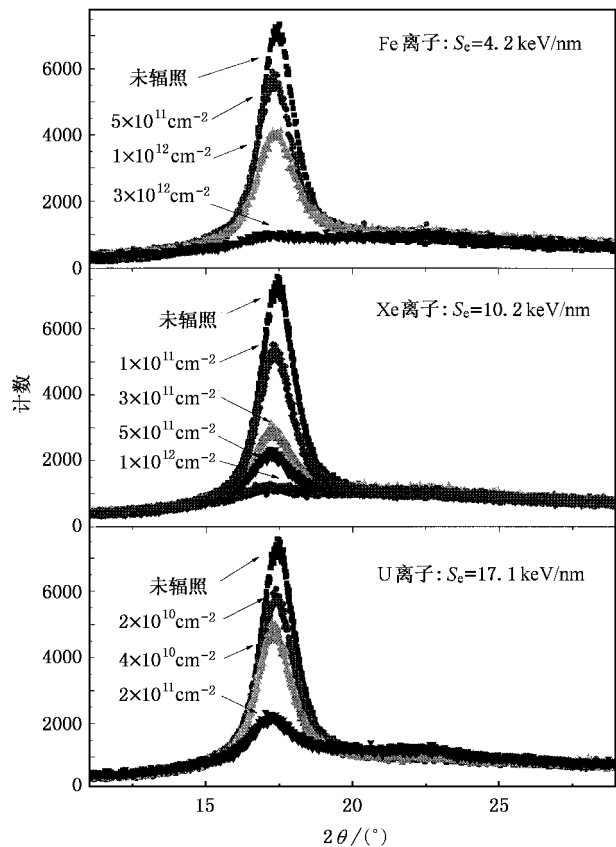


图 1 在不同离子典型电子能损辐照下,PC 的特征衍射峰随辐照注量的演化

对未辐照 PC 的 XRD 谱的 Lorentz 多峰拟合,图 2 中的圆点曲线为测量谱,虚线为固定的衍射主峰和玻璃峰,实线为总拟合谱形.通过相似的拟合,不同辐照条件下对应的 PC 的主衍射峰强度 I (主峰面积)被给出,应用饱和径迹假设(即非晶化过程只发生在离子入射路径附近的柱形径迹内),衍射峰强度 I 随辐照注量 Φ 的增加而呈指数衰减,亦即

$$I = I_0 e^{-\sigma_a \Phi},$$

其中 $\sigma_a = \pi R_a^2$ 为非晶化截面, R_a 为柱形径迹的半径, I_0 为未辐照 PC 样品的主峰衍射强度.

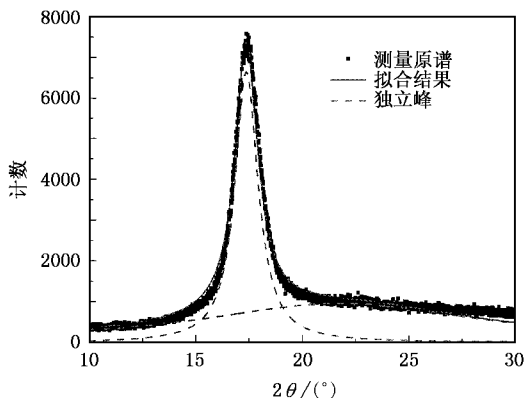


图 2 未辐照 PC 的 XRD 谱的 Lorentz 多峰拟合

图 3 给出了某些电子能损的不同离子辐照 PC 的归一化衍射强度随辐照注量的变化趋势.图 3 中的实验误差(约 10%)主要来自辐照注量的实验测量.通过对实验曲线的指数拟合,导出了对应的非晶化半径,非晶化径迹半径的平方随电子能损的变化趋势如图 4 所示.图 4 给出的径迹半径平方的误差(约 20%)一部分来自辐照注量,另一部分来自每一

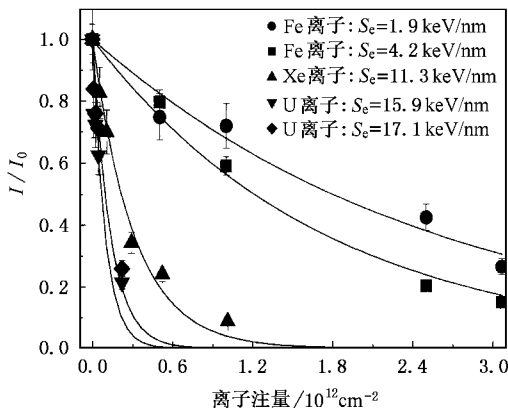


图 3 某些特定能损下,PC 的归一化 XRD 主衍射峰强度随 Fe, Xe 及 U 离子辐照剂量的变化趋势.图中曲线为实验点的指数拟合

层的平均电子能损估计所引起的误差。

近年来, Szenes 将绝缘体材料中建立的热峰模型已经成功地应用于聚合物 PVDF 和 PET 非晶化径迹的分析中^[2], 热峰模型预言了有效径迹半径 R_e 的平方与电子能损的关系式如下:

$$R_e^2 = a^2(0) \ln(S_e/S_{et}) \quad (S_e < 2.7S_{et}),$$

$$R_e^2 = a^2(0) S_e / (2.7S_{et}) \quad (S_e > 2.7S_{et}),$$

其中

$$S_{et} = \pi \rho c T_0 a^2(0) g.$$

这里 ρ 为材料的密度; c 为材料的平均质量热容; T_0 为辐照温度 T_{ir} 与熔点温度 T_m 的温差; gS_e 则表示电子激发转换为热峰的份额 (g 效率), 对于绝缘体中的高速离子已经发现 $g = 0.17^{[4]}$, 在此我们认为该值同样也适合于聚合物, 而参数 $a(0)$ 为峰温度最高时温度分布的初始高斯宽度. 在此模型中径迹形成的电子能损阈值 S_{et} 和 $a^2(0)$ 是表征模型的主要参数. 我们将以上公式应用在重离子辐照 PC 的径迹估算中, 对于室温下辐照的 PC, 从模型的理论估算已知 $T_m = 493.5 \text{ K}$, $T_{ir} = 295.5 \text{ K}$, $\rho = 1200 \text{ kg/m}^3$ 及 $g = 0.17$, PC 的质量热容根据文献^[7]给出的公式计算得到, 即 $c = 1.60 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$. 从计算结果我们得到了拟合参数 $a^2(0) = 53 \text{ nm}^2$ 及 $S_{et} = 2.35 \text{ keV/nm}$.

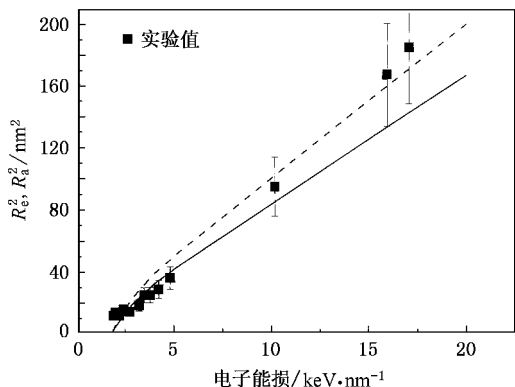


图 4 用 XRD 测量得到的非晶化半径与热峰模型理论计算结果的比较. 图中实线为用公式计算的有效径迹半径, 虚线为用 $R_e^2 = \alpha R_e^2$ 修正后的结果

图 4 中实线为热峰模型的计算结果, 可见由 XRD 测量的非晶化半径和用热峰模型计算的理论结果数值上还不能完全等同, 这主要原因是计算中各参数的取值及实验测量中所引起的误差. 为了检验公式是否能够正确地描述实验曲线的形状, 我们假设

$$R_a^2 = \alpha R_e^2,$$

式中 α 为适当的参数. 如果 α 为常数, 则表示热峰模型预言的有效径迹半径 R_e 的平方与电子能损的关系是正确的, 如果 $\alpha = 1$, 则表示理论计算中所选用参数完全满足实验结果; 如果 $\alpha \neq 1$, 则表示理论计算和实验结果之间还存在整体偏差. 这种整体偏差一方面可能来自计算中 g 值的选取, 另一方面可能是由于实验方法造成的系统偏离. 通过使得实验和计算值之间的差值最小来估计 α 的值. 对于图 4 的实验值给出 $\alpha = 1.4$, 然后用公式拟合 R_a^2 得到图 4 中虚线. 结果表明实验曲线的形状完全可以由此公式来描述. 从 XRD 和傅里叶红外变换测量的结果, 我们推出了同样的模型参数 $a^2(0) = 79.5 \text{ nm}^2$ 及 $S_{et} = 2.4 \text{ keV/nm}$. 实验结果和理论预言的相符是对热峰模型在聚合物中应用可能性的最好体现.

4. 结 论

本文利用快重离子的高能量特性, 采用不同离子及多层辐照的方法获得了不同电子能损辐照下的样品. 通过对样品的 XRD 测量, 研究了不同电子能损下衍射强度随辐照剂量的演变过程, 在此基础上实验获得了不同电子能损下的非晶化径迹半径. 利用材料的密度、熔点、质量热容及辐照温度等参数, 用热峰模型理论计算了不同电子能损下的有效径迹半径. 对实验和理论的径迹半径平方与电子能损的关系曲线比较表明, 两者只有斜率的差别, 即热峰模型可以较好地描述实验曲线的形状. 这表明在对模型中所涉及的参数进一步改进后, 热峰模型完全可以在理论上预言离子在聚合物中的有效径迹.

[1] Dunlop A, Lesueur D, Legrand P et al 1994 Nucl. Instrum. Meth. B **90** 330

[2] Fleischer R L, Price P B, Walker R M 1965 J. Appl. Phys. **36** 3645

[3] Toulemonde M, Dufour C, Paumier E 1992 Phys. Rev. B **46** 14362

[4] Szenes G 1995 Phys. Rev. B **51** 8026

[5] Szenes G, Havancsák K, Skuratov V et al 2000 Nucl. Instrum. Meth. B **166**—167 933

[6] Szenes G 1999 *Nucl. Instrum. Meth. B* **155** 301

Data **12** 94

[7] Gaur U , Lau S F , Wunderlich B 1983 *J. Phys. Chem. Ref.*

Application of the thermal spike model to amorphous latent tracks in polycarbonate *

Sun You-Mei Zhu Zhi-Yong Wang Zhi-Guang Liu Jie Zhang Chong-Hong Jin Yun-Fan

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

(Received 31 March 2004 ; revised manuscript received 8 July 2004)

Abstract

To describe the damage process of polymer in the energetic heavy-ion tracks by thermal spike model , polycarbonate foil (PC Makrofol KG) stacks were irradiated with various swift heavy ions (1.158 GeVFe⁵⁶ , 1.755 GeVXe¹³⁶ and 2.636 GeVU²³⁸) in a very wide range of electronic stopping power (from 1.9 to 17.1 keV/nm) and the range of fluence from 1×10^{10} to 3×10^{12} ions/cm² . The amorphization processes in the irradiated PC were studied by x-ray diffraction . By using the saturated track model (the damaging process only occur in the cylindrical track of area σ) , the mean damage radii of tracks of the amorphization were calculated for Fe , Xe and U ion irradiation . The results obtained by using the thermal spike model , proved to be reasonable .

Keywords : ion irradiation , polycarbonate , amorphization , latent tracks

PACC : 6180J , 6180M , 6110M

* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province , China (Grant No. ZS031-A25-030-C) and National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10125522 , 10375079) .