

快重离子辐照聚酰亚胺潜径迹的电子能损效应^{*}

孙友梅[†] 刘 杰 张崇宏 王志光 金运范 段敬来 宋 银

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2005 年 2 月 5 日收到, 2005 年 3 月 31 日收到修改稿)

快重离子辐照聚合物材料时, 由于密集电离激发在其路径上产生几纳米直径的潜径迹, 径迹形貌受离子种类、离子能量等多种因素的影响. 为了研究电子能损对径迹形成所起的作用, 利用 1.158 GeV 的 Fe⁵⁶ 离子和 1.755 GeV Xe¹³⁶ 离子在室温真空环境下辐照叠层聚酰亚胺 (PI) 薄膜, 结合傅里叶转换红外光谱 (FTIR) 分析技术对辐照引起的化学变化进行了测量. 聚酰亚胺官能团的降解及炔基的生成是离子辐照聚合物的主要特征, 在注量 1×10^{11} 到 $6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 范围及较宽的电子能损 (dE/dX) 范围 (Fe⁵⁶ 离子 2.2 到 5.2 keV/nm, Xe¹³⁶ 离子 8.6 到 11.3 keV/nm) 对官能团的断键率及炔基生成率进行了研究. 红外结果显示在实验涉及的能损范围都有炔基生成, 应用径迹饱和模型对实验结果进行拟合, 不同能损下的平均损伤径迹半径及炔基生成径迹半径被得到, 通过热峰模型对实验结果拟合, 给出了离子在聚酰亚胺中产生潜径迹的能损阈值, 实验给出的径迹形貌的电子能损效应曲线与热峰模型预言走势基本一致.

关键词: 离子辐照, 潜径迹, 红外光谱, 热峰模型

PACC: 6180J, 6180M, 7830L

1. 引 言

快重离子与聚合物的相互作用具有高能损值及能量沉积具有空间分布的特点, 因此将产生不同于其他粒子 (γ 射线、电子等) 辐照的效应. 离子在材料中的密集电离激发将在其路径上产生几纳米直径的连续损伤潜径迹, 径迹中材料的性质与周围材料相比发生了巨大改变, 导致聚合物材料的物理化学性能发生改变^[1]. 不同材料中径迹的生成具有不同的电子能损阈值. 特殊径迹的产生, 如绝缘体中的导电径迹具有广泛的应用前景, 利用蚀刻的径迹通道可以实现离子光刻, 也可作为单原子或金属纳米导线的生长模板^[2]. 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理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, 离子在其路径产生上的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^[3,4]; 热峰模型应用了所给材料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^[5]. Szenes 等已经将分析绝缘体中非晶化径迹而建立的热峰模型^[6]应用到了聚合物材料 PVDF 和 PET, 我们也成功地应用这个模型解释了快重离子在聚碳酸酯 (PC) 中的非晶化径迹行为^[7], 本文用此模型来描述快重离子在聚酰亚胺 (PI) 中的降解径迹及炔基产生径迹.

2. 实 验

实验所用样品为国产商用聚酰亚胺薄膜, 其厚度为 $20\mu\text{m}$, 密度为 $1.43\text{g}/\text{cm}^3$, 质量热容为 $1.09\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}$. 由于聚酰亚胺没有确定的熔点值, 为了应用热峰模型估算损伤径迹半径, 在计算中我们采用了热塑性聚酰亚胺的熔点值 388°C . 辐照实验在兰州重离子加速器 (HIRFL) 辐照终端上完成, 辐照离子分别采用能量为 1.158 GeV 的 Fe⁵⁶ 和能量为 1.755 GeV 的 Xe¹³⁶, 辐照期间的能量稳定性好于 5%. 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, 辐照期间为避免样品过热, 束流通量控制在 $5 \times 10^7/$

^{*} 甘肃省自然科学基金 (批准号 ZS031-A25-030-C) 及国家自然科学基金 (批准号 :10375079) 资助的课题.

[†] E-mail: ymsun@impcas.ac.cn

$\text{s} \cdot \text{cm}^2$ 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.铝箔总厚度为 $24 \mu\text{m}$. Fe 离子选取的辐照总剂量组为 5×10^{11} , 1×10^{12} 和 $3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, Xe 离子为 5×10^{10} , 1×10^{11} , 5×10^{11} 和 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$. 利用 TRIM 程序根据每层薄膜的厚度计算的入射能量和出射能量的平均能量值对每层薄膜的平均电子能损值进行了估算.辐照后对叠层中不同位置及不同剂量组的 PI 膜进行了傅里叶转换红外光谱测量,红外光谱测量在 Perkin-Elmer GX 光谱仪上完成,测量采用透射方式.

3. 结果与讨论

不同离子辐照后 PI 膜的红外光谱具有相似特征,与未辐照样相比,特征峰的有效吸光度明显减小(受仪器条件限制吸光度饱和值为 6,某些特征峰的效应不能正确测量).图 1 给出了未辐照聚酰亚胺膜与不同剂量 Fe 离子辐照叠层组中第十六层 ($S_e = 5.16 \text{keV/nm}$) 聚酰亚胺薄膜的降解红外光谱比较,另一感兴趣区的光谱如图 2 所示,由于 1800 到 2900cm^{-1} 波数范围无明显吸收产生因而未给出光谱,对谱中特征峰的鉴别参照了文献[8],原谱中 $3450, 3650 \text{cm}^{-1}$ 处的吸收可能来自—OH 伸缩振动(非完全环化脱水反应的残留水^[9])及羰基 C=O 伸缩振动的倍频.谱中芳香环的 —C—H 伸缩振动组出现在 $3098, 3077, 3054 \text{cm}^{-1}$ (见图 2). 羰基 C=O 伸缩振动组出现在 $1780, 1750 \text{cm}^{-1}$, 芳香 C=C 伸缩振动在 1515cm^{-1} , C—C 伸缩振动在 1118cm^{-1} , 芳香醚 (C—O—C) 的非对称伸缩振动在 1250cm^{-1} , 对称伸缩在 1170cm^{-1} , 环胺基 (C—N—C) 的非对称伸缩振动在 1370cm^{-1} , 对称伸缩在 1094cm^{-1} . 对于对位取代苯基,氢原子的面内摇摆振动出现在 1015cm^{-1} , 而两个氢原子的面外摇摆振动在 821cm^{-1} , 环的面外弯曲出现在 518cm^{-1} , 而 (1,2,4,5) 四取代苯基中独立氢原子的面外弯曲振动出现在 883cm^{-1} , 1456cm^{-1} 的吸收来自苯环的骨架振动.为了定量描述特殊功能团的辐照降解,我们对图 1 所示有代表性、未饱和的一些官能团的特征峰进行了定量分析,图 3 分别给出了 Fe 离子 ($S_e = 5.16 \text{keV/nm}$) 和 Xe 离子 ($S_e = 11.3 \text{keV/nm}$) 辐照 PI 某些官能团的归一化吸光度 $(A - A_0)/A_0$ 随辐照剂量的变化趋势,其中 A_0 和 A 分别为对应波数处辐照

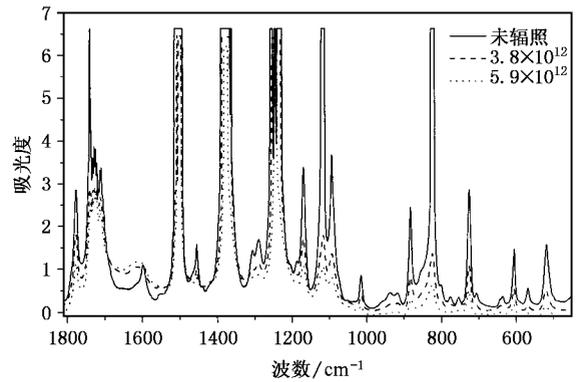


图 1 未辐照及用不同剂量 Fe⁵⁶ 离子 ($S_e = 5.16 \text{keV/nm}$) 辐照的 PI 膜的红外光谱比较

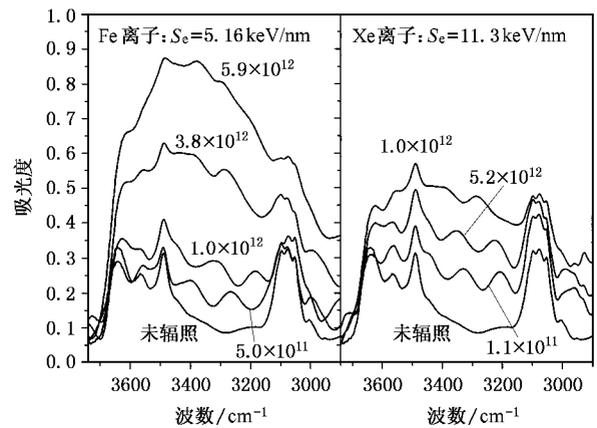


图 2 不同剂量下, Fe 离子 ($S_e = 5.16 \text{keV/nm}$) 和 Xe 离子 ($S_e = 11.3 \text{keV/nm}$) 辐照 PI 膜的炔基生成红外光谱的比较

前后的吸光度,运用径迹饱和模型(损伤仅发生在面积为 σ 的柱形径迹中),特殊官能团的损伤服从指数规律^[10] $(A - A_0)/A_0 = e^{-\sigma\Phi} - 1$, 其中 $\sigma = \pi R_d^2$ 为对应官能团的损伤截面, R_d 为对应的损伤径迹半径, Φ 是辐照离子剂量,通过对所有层实验数据的拟合不同电子能损下典型官能团的损伤半径被导出,典型官能团的损伤径迹半径的平方与电子能损的关系在图 5 中给出,将在下面加以讨论.由图 3 可见,与其他官能团比较,环胺基 (1170cm^{-1}) 有较大的抗辐照性,而四取代苯基中的 C—H 键 (883cm^{-1}) 有较大的辐照敏感性,且所有官能团损伤截面基本处于相同量级.图中显示的较低的羰基 (1178cm^{-1}) 损伤截面则可以认为是由于辐照后的过氧化效应引起的,这一点可以从图 2 中 3500cm^{-1} 附近吸收随辐照剂量的增加现象加以证实.由图 2 可以看到不同离子辐照后在 3290cm^{-1} 均出现了一个新峰,这个峰

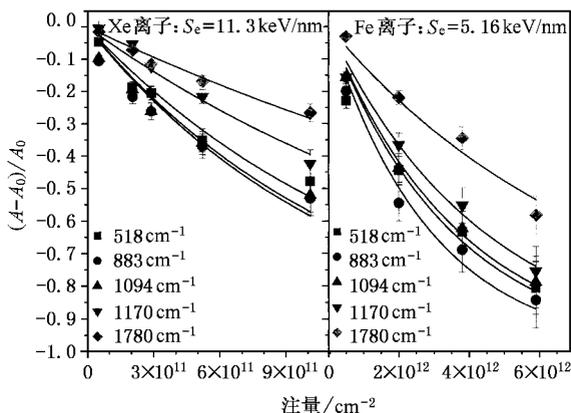


图3 不同离子辐照PI某些特征峰的归一化吸光度随辐照注量的变化趋势,实线为指数拟合结果

应当对应炔基末端组 $R-C\equiv CH$ 中 $C-H$ 的伸缩振动^[11],在用不同快重离子辐照不同聚合物的研究中均发现了这个峰的出现^[12],因此可以断定炔基末端组的形成似乎与聚合物的结构无关,而是高电子能损条件辐照聚合物的特殊现象,它的形成存在一定的电子能损阈值,对于它的形成机理还有待进一步研究.图4给出了不同电子能损条件下产生的炔基随辐照注量的变化情况,同样用指数函数 $A = A_0(1 - e^{-\sigma_p \Phi})$ ^[11]对各实验点进行拟合将给出不同电子能损下炔基的生成截面 $\sigma_p = \pi R_p^2$,式中 R_p 为对应的炔基生成径迹半径, Φ 是辐照离子注量, A_0 是拟

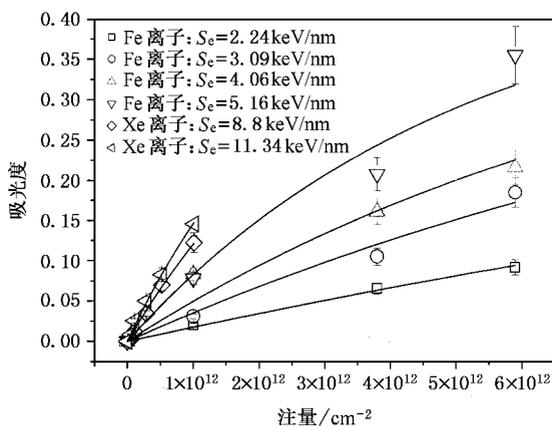


图4 不同电子能损下炔基的C—H伸缩振动的吸光度随辐照注量的变化

合参数.图3和图4中实验误差主要来自辐照注量的实验测量($\sim 10\%$)通过对实验曲线的指数拟合,对应的炔基生成半径被导出,炔基生成径迹半径的平方随电子能损的变化趋势如图6中符号所示,图

5和图6给出的径迹半径平方的误差一方面来自辐照注量,另一方面来自每一层的平均电子能损估计,按 $\sim 10\%$ 给出.

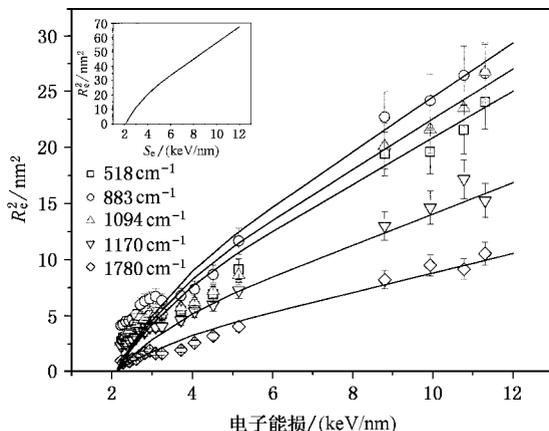


图5 损伤径迹半径的平方随电子能损的变化趋势,插图为热峰模型计算结果,实线为 αR_c^2 给出的结果

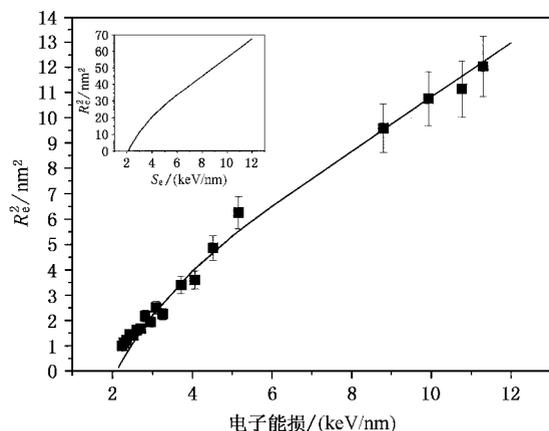


图6 炔基生成径迹半径的平方随电子能损的变化趋势,插图为热峰模型计算结果,实线为 βR_c^2 给出的结果

热峰模型预言了有效径迹半径 R_c 的平方与电子能损的关系的表达式为

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

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

其中

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

式中 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} 和熔点温度 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 $g = 0.17^{[6]}$.在此我们认为此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阈电子能损 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 PI 的径迹估算中,对于室温下辐照的聚酰亚胺,应用 $T_m = 661.5$ K, $T_{ir} = 295.5$ K, $\rho = 1430\text{kg/m}^3$, $g = 0.17$ 及 $c = 1.09$ kJ/kg·K 进行计算,计算结果在图 5 和图 6 的插图中给出. 比较理论和实验结果可以看出理论计算的有效径迹半径 R_e 远远高于损伤径迹半径 R_d (图 5) 和炔基生成径迹半径 R_p (图 6),为了验证热峰模型能否描述实验曲线走势,我们假定 $R_d^2 = \alpha R_e^2$, $R_p^2 = \beta R_e^2$, 对 R_d 和 R_p 热峰模型预言的关系形式以 S_{et} 和 $a^2(0)$ 为拟合参数进行拟合,式中 α 和 β 为适当的参数,如果 α 和 β 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 $\alpha, \beta = 1$ 则表示理论计算中所选用参数完全满足实验结果, $\alpha, \beta \neq 1$ 表示理论计算和实验结果之间还存在整体偏差,一方面可能来自计算参数聚酰亚胺的熔点值及 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 和 β 的值,对于图 5 和图 6 中的实验值,对应波数 883, 1094, 518, 1170 和 1780 cm^{-1} 给出 α 分别为 0.43, 0.40, 0.37, 0.25, 0.16, 而 $\beta = 0.19$, 可以看出除(羰基 1780 cm^{-1})外,损伤半径普遍大于炔基的生成半径. 在图 5 和图 6 中分别用实线绘出 $R_d^2 = \alpha R_e^2$, $R_p^2 = \beta R_e^2$ 结果清楚表

明实验曲线的形状与热峰模型的公式的描述完全一致. 实验结果和分析预言之间的相符性是对热峰模型在聚合物中应用可能性的最好体现. 从以上分析得到 PI 的热峰模型拟合参数 $a^2(0) = 32\text{nm}^2$, 也就是说离子在 PI 中的初始温度宽度为 5.65nm , 在 PI 中可产生径迹的阈电子能损值 $S_{et} = 2.10\text{keV/nm}$, 这些值是潜径迹在 PI 膜中应用的基本参考数据.

4. 结 论

运用 FTIR 分析技术,通过测量离子辐照引起的官能团降解及炔基形成随辐照剂量的演变过程,研究了离子径迹中的特殊损伤过程. 实验发现炔基的产生截面小于官能团的损伤截面,可以推断仅仅部分断键发生了重组,在此过程中形成了炔基. 四取代苯基中的 C—H 键比其他基团更易断裂,且对位取代苯基、四取代苯基、芳香醚等基团有相近的损伤截面. 环胺基有较大的抗辐照性,基团的损伤径迹半径及炔基生成径迹半径都在几纳米范围内,因此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. 运用热峰模型计算了不同电子能损下的有效径迹半径并与实验进行了比较,结果证明实验曲线的形状与热峰模型的描述完全一致,但由于计算参数选择等因素的影响两者数值上还存在较大偏差.

- [1] Wang X Q, Xie E Q, Qian B Z *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1094 (in Chinese) [王晓强、谢二庆、钱秉中等 2002 物理学报 **51** 1094]
- [2] Toulemonde M, Trantemann C, Balanzat E, Hjort K and Weidinger A 2004 *Nucl. Instr. Meth.*, B **216** 1
- [3] Dunlop A, Lesueur D, Legrand P and Dammak H 1994 *Nucl. Instr. and Meth.* B **90** 330
- [4] Fleischer R L, Price P B and Walker R M 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 3645
- [5] Toulemonde M, Dufour C and Paumier E 1992 *Phys. Rev.* B **46** 14362
- [6] Szenes G 1995 *Phys. Rev.* B **51** 8026
- [7] Sun Y M, Zhu Z Y, Wang Z G, Liu J, Zhang C H and Jin Y F 2005 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) **54** 1707 in press [孙友梅、朱智勇、王志光、刘杰、张崇宏、金运范 2005 物理学报 **54** 1707]
- [8] Colthup N B, Daly L H and Wiberley S E 1964 *Introduction to infrared and Raman spectroscopy* (New York and London : Academic)
- [9] Bruck S D 1964 *Polymer* **5** 435
- [10] Salehpour M, Puglisi O, Calcagno L B and Sundqvist U R 1984 *Nucl. Instr. Meth.* B **2** 752
- [11] Steckenreiter T, Balanzat E, Fuess H and Trautmann C 1997 *Nucl. Instr. Meth.* B **131** 159
- [12] Sun Y M, Zhu Z Y, Wang Z G, Liu J, Jin Y F, Wang Y and Duan J L 2003 *Nucl. Instr. Meth.* B **212** 211

Electronic energy loss of the latent track in heavy ion-irradiated polyimide^{*}

Sun You-Mei[†] Liu Jie Zhang Chong-Hong Wang Zhi-Guang Jin Yun-Fan Duan Jing-Lai Song Yin

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

(Received 5 February 2005 ; revised manuscript received 21 March 2005)

Abstract

In the interaction process of a swift heavy ion (SHI) and polymer, a latent track with radius of several nanometers appears near the ion trajectory due to the dense ionization and excitation. To describe the role of electronic energy loss (dE/dX), multi-layer stacks (with different dE/dX) of polyimide (PI) films were irradiated by different SHIs (1.158 GeV Fe^{56} and 1.755 GeV Xe^{136}) under vacuum at room temperature. Chemical changes of modified PI films were studied by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The main feature of SHI irradiation is the degradation of the functional group and creation of alkyne. The chain disruption rate of PI was investigated in the fluence range from 1×10^{11} to 6×10^{12} ions/cm² and a wider energy stopping power range (2.2 to 5.2 keV/nm for Fe^{56} ions and 8.6 to 11.3 keV/nm for Xe^{136} ions). Alkyne formation was observed over the electronic energy loss range of interest. Assuming the saturated track model (the damage process only occur in a cylinder of area σ), the mean degradation and alkyne formation radii in tracks were deduced for Fe and Xe ion irradiation, respectively. The results were validated by the thermal spike model and the threshold electronic energy loss of track formation S_{et} in PI was deduced. The analysis of the irradiated PI films shows that the predictions of the thermal spike model are in qualitative agreement with the curve shape of experimental results.

Keywords : ion irradiation , latent tracks , infrared spectroscopy , thermal spike model

PACC : 6180J , 6180M , 7830L

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu (Grant No. ZS031-A25-030-C) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10375079).

[†]E-mail : ymsun@impcas.ac.cn