

# 高能 Ar 离子辐照 PET 引起的光吸收变化研究\*

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

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

**摘要** 采用紫外-可见光吸收技术分析和研究了 35MeV/u Ar 离子辐照聚酯膜引起的光吸收改性. 结果表明, Ar 离子轰击聚酯膜时引起了碳键的共轭体系形成, 从而导致了紫外-可见光区域中光吸收明显增加, 光吸收增加的幅度依赖于离子的照射剂量、离子在样品中的平均电子能量损失以及光的波长, 剂量越高, 电子能损越大, 光吸收增幅越大; 而光的波长越长, 光吸收的增加则越不明显. 利用测量到的光吸收曲线, 同时还定量地研究了各种辐照条件下聚酯膜的光能隙和碳原子团的尺寸.

**关键词** Ar 离子辐照 聚酯膜 紫外-可见光谱仪 光吸收变化 光能隙

## 1 引言

离子束辐照聚合物材料可以导致显著的物理-化学改性, 研究这些效应一方面有助于认识离子与固体相互作用的最基本问题, 如能量损失过程、损伤产生及其变化规律等; 另一方面也可为离子束在新型材料的制备工艺中的应用提供有价值的数据. 早期, 受离子加速器技术的限制, 该领域的工作大多局限在低能离子注入研究上, 利用低能离子束注入聚合物材料, 人们对辐照引起的化学键断裂、化学键重构、自由基形成以及分子或分子团的发射等进行了详细的研究, 并将微观分子结构的改性与聚合物材料的宏观物理性能的变化有机地结合了起来<sup>[1,2]</sup>. 大量研究表明, 由低能离子注入聚合物材料引起的效应主要取决于离子在样品中沉积的能量密度<sup>[3]</sup>.

近年来, 随着中高能重离子加速器的建成, 能量高于 1MeV/u 的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到重视. 高能重离子在固体靶物质中主要通过电子阻止的方式(即电子能量损失)损失其能量, 对于碳以上的重离子, 它们在其路径上沉积

1999-04-19 收稿

\* 中国科学院“九五”重点基金(KJ952-S1-423), 国家自然科学基金(19775058)和西部之光基金资助

的能量非常高,可以达到几百  $\text{eV}/\text{nm}^3$  以上,如此高的能量沉积不但可以引起辐照区域中几乎所有的聚合物分子的结构被破坏,而且还可能导致扩展型的缺陷——重离子潜径迹形成<sup>[4]</sup>. 因此,如何有效地研究这些效应并探讨其微观物理机制是目前人们关注的热点问题. 本工作利用兰州重离子加速器(HIRFL)提供的  $35\text{MeV}/\text{u}$  的 Ar 离子对多层堆叠的聚酯(PET)膜进行了辐照,采用紫外-可见光吸收技术(UV-VIS)研究了由辐照引起的光吸收变化,并对各种辐照条件下 PET 膜的光能隙以及碳原子团的尺寸进行了估算.

## 2 实验过程

将 83 片相同大小( $18\text{mm} \times 18\text{mm}$ )、相同厚度(约  $15\mu\text{m}$ )的 PET 膜堆叠在一起安装在 HIRFL 的重离子辐照终端的靶室中接受 Ar 离子照射,Ar 离子能量为  $35\text{MeV}/\text{u}$ . 辐照在室温和真空条件下进行. 辐照时,通过次级电子监测器在线纪录监测器的 Al 箔发射的次级电子并由法拉第筒作校准来得到离子的照射剂量,实验采用了  $1.0, 10.0, 50.0, 100.0$  和  $500.0 \times 10^{10} \text{ions}/\text{cm}^2$  等 5 种照射剂量. 为了避免辐照过程中由离子能量沉积引起的样品热分解,束流强度控制在  $1.0\text{nA}/\text{cm}^2$  以下.

采用紫外-可见光吸收技术对部分辐照的 PET 膜进行了分析,并与未辐照 PET 膜进行了比较. UV-VIS 测试是在  $\lambda\text{mbda}9$  型 Perkin-Elmer 紫外-可见光谱仪上进行的,测试时,光通过一个直径约为  $5\text{mm}$  的圆孔后照射到样品上,透射光被记录和分析.

## 3 结果和分析

UV-VIS 技术测试结果表明,高能 Ar 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,光吸收的增幅不仅依赖于离子的照射剂量,而且还与离子在样品中的平均电子能量损失( $S_e$ )密切相关. 图 1 给出了在相同照射剂量( $5.0 \times 10^{12} \text{ions}/\text{cm}^2$ )下不同电子能量损失的 PET 膜中以及未辐照的 PET 膜上测量到的 UV-VIS 谱. 从图中可以

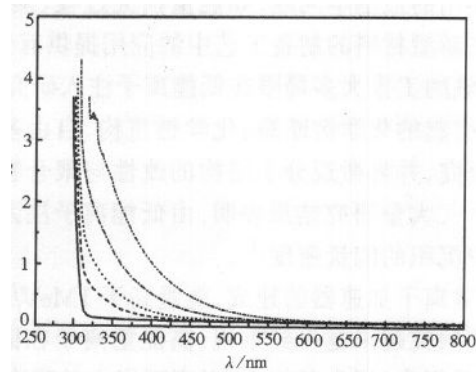


图 1 未经辐照处理的 PET 膜以及相同照射剂量( $5.0 \times 10^{12} \text{ions}/\text{cm}^2$ )不同电子能量沉积的 PET 膜上测量到的 UV-VIS 谱

—未辐照 PET 膜, - - -  $\langle S_e \rangle = 0.98\text{keV}/\text{nm}$ ,  
 ····  $\langle S_e \rangle = 1.39\text{keV}/\text{nm}$ , - · - ·  $\langle S_e \rangle = 2.02\text{keV}/\text{nm}$ , - · - · - ·  $\langle S_e \rangle = 3.08\text{keV}/\text{nm}$ .

清楚地看到,对于未经辐照处理的 PET 膜,310nm 以下波长的紫外光被全吸收,而对于可见光,它几乎不产生吸收,这与样品本身为无色透明是一致的。Ar 离子轰击 PET 膜导致了紫外和可见光区域中的光吸收明显增加,在一定的辐照剂量条件下,离子在样品中的电子能量损失值越高,光吸收增加越显著,同时,光的波长越大,光吸收增加则越不明显。Ar 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的。实验结果表明,在 Ar 离子轰击下,PET 膜从开始时的无色透明逐渐变成黄色直至深棕色。

图 2 给出了在几个特定的波长处吸光度差值  $A - A_0$  ( $A_0$ ,  $A$  分别表示了未辐照 PET 膜以及辐照的 PET 膜在特定光波长处的吸光度)随样品中平均电子能量损失的变化。拟合结果表明,特定波长处光吸收随样品中平均电子能损  $\langle S_e \rangle$  的变化是呈 S 形的,表明在一定的照射剂量下,辐照引起的光吸收变化具有两个特点:一是光吸收发生变化需要一个表观电子能量损失阈值  $S_{\text{eth}}$ ,只有在  $S_{\text{eth}}$  值之上,才能观测到光吸收有明显的变化。根据拟合曲线,可以对  $S_{\text{eth}}$  值进行估计,即从光吸收明显变化处作一条斜线,它与横坐标交点处给出的电子能量损失值可以认为是  $S_{\text{eth}}$  值,如图 2 所示。根据该方法得到的波长

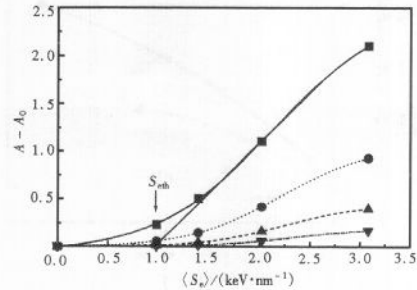


图 2 相同照射剂量( $5.0 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>) PET 膜中测量到几个波长处的吸光度增加随样品中平均电子能量损失  $\langle S_e \rangle$  的变化

■  $\lambda = 350\text{nm}$ , ●  $\lambda = 400\text{nm}$ ,  
▲  $\lambda = 450\text{nm}$ , ▼  $\lambda = 500\text{nm}$ .

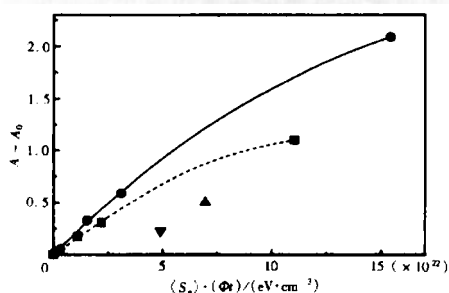
350nm 处的光吸收变化所需要的  $S_{\text{eth}}$  值约为 1.0keV/nm;二是光吸收变化在高的电子能损下会趋向饱和,这种饱和效应与一定辐照条件下 Ar 离子产生的损伤叠加相关。

Ar 离子辐照 PET 膜引起紫外-可见光区域中这种光吸收的改变是与离子辐照导致的化学键断裂和重构相关的,一方面,由于化学键的断裂,化学键在重构中会导致碳键的共轭体系(或称发色团)形成;另一方面,伴随着断键过程,分子或分子团(如  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  等)会从膜中发射出来导致 PET 膜逐渐碳化,因而影响了光的吸收,并使得 PET 膜在辐照中发生了明显的颜色变化<sup>[5]</sup>。利用光吸收的增加随离子剂量变化的结果,可以得到辐照在 PET 膜中产生发色团的效率。吸光度的变化在所研究的剂量范围内( $1.0 \times 10^{10} - 5.0 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>)几乎随剂量增加而线性地增加,数据可选用  $A_\lambda(\Phi t) - A_0 \approx k_\lambda n_{\text{ion}} \sigma \Phi t$  拟合,式中,  $A_\lambda(\Phi t)$  为特定波长  $\lambda$  处照射剂量为  $\Phi t$  时的吸光度值,  $A_0$  为未辐照样在相应波长处测量到的吸光度值,  $k_\lambda$  (cm<sup>2</sup>) 为发色团的吸收系数,  $n_{\text{ion}}$  为单位面积上每个离子入射产生的在波长  $\lambda$  处吸收的发色团数目,  $\sigma$  为产生发色团的柱状截面,因此,  $n_{\text{ion}} \sigma$  表示了单个离子所产生的发色团数目,它表征了离子入射产生发色团的效率。采用上述关系式拟合得到发色团产生的效率  $F = k_\lambda n_{\text{ion}} \sigma$  值列于表 1 中,可见:(1)离子在 PET 膜中的电子能量损失值越大,单个离子产生在特定波长处发生吸收的发色团的截面越大;(2)发色团产生的效率与其发生吸收的波长相关,波长越长,发色团产生的效率越低。

当采用离子在样品中沉积的能量密度来描述某一个特定波长处吸光度的变化时,发现离子在样品中平均电子能量沉积密度( $\langle S_e \rangle \cdot (\Phi t)$ )并不能描述由辐照引起的光吸收变化,在一定波长处光吸收的变化对电子能量损失的依赖性更为突出,结果如图 3 所示,这

表 1 发色团产生的效率随样品中平均电子能量沉积和波长的变化

| $\langle S_e \rangle / (\text{keV} \cdot \text{nm}^{-1})$ | $F / \text{cm}^{-2}$      |                           |                           |                           |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|   | $\lambda = 350 \text{nm}$ | $\lambda = 400 \text{nm}$ | $\lambda = 450 \text{nm}$ | $\lambda = 500 \text{nm}$ |
| 2.02  | $2.18 \times 10^{-13}$    | $8.33 \times 10^{-14}$    | $3.25 \times 10^{-14}$    | $1.25 \times 10^{-14}$    |
| 3.08  | $4.13 \times 10^{-13}$    | $1.83 \times 10^{-13}$    | $7.88 \times 10^{-14}$    | $3.34 \times 10^{-14}$    |

图 3 波长  $\lambda = 350 \text{nm}$  处吸光度差值  $(A - A_0)$  随样品中能量沉积密度的变化

- ▼  $\langle S_e \rangle = 0.98 \text{keV/nm}$ ,
- ▲  $\langle S_e \rangle = 1.39 \text{keV/nm}$ ,
- $\langle S_e \rangle = 2.02 \text{keV/nm}$ ,
- $\langle S_e \rangle = 3.08 \text{keV/nm}$ .

个结果与利用傅立叶转换的红外光吸收技术测量到的高能 Ar 离子辐照 PET 膜引起的化学键断裂规律不一致<sup>[6]</sup>.

Ar 离子辐照 PET 膜引起的紫外-可见光区域中光的吸收明显改性,同时也表明了 PET 膜的光能隙的变化.利用测量到的光吸收曲线,根据 Tauc 方法<sup>[7]</sup>,可以计算各种辐照条件下 PET 膜的光能隙值. Tauc 等通过理论研究发现,对于几乎所有的非晶态半导体样品,在其吸收曲线的尾部,光吸收值满足线性关系  $\sqrt{\alpha E} = \zeta(E - E_g)$ ,式中,  $\alpha (\text{cm}^{-1})$  为光在样品中的吸收系数,它与样品的吸收厚度  $L (\text{cm})$ 、特定波长处的吸光度值  $A$  相关,即  $\alpha(\lambda) = A(\lambda) / L \lg e$ ,这里  $e = 2.17$ ;  $E (\text{eV})$  为光子的能量;  $\zeta$  为系数,即直线的斜率;  $E_g (\text{eV})$  为样品的光能隙.因此,如果将所测量到的光吸收曲线尾部的吸光度值按  $\sqrt{\alpha E}$  相对于光子能量  $E$  作图,采用线性拟合并外延至  $x$  轴,就可以得到相应的  $E_g$  值.由于聚合物材料在离子轰击下发生的特殊变化,该方法常被用来定量分析辐照中聚合物的光能隙变化<sup>[8]</sup>.本工作也采用该方法对各种辐照条件下 PET 膜的光能隙变化进行了定量的分析,分析得到的光能隙  $E_g$  值列于表 2 中.对于未辐照的 PET 膜以及低剂量照射的样品,由于测量到的谱在波长约 310nm 处全吸收,而在可见光区域中几乎不产生吸收,所以对这几个膜片无法得到相应的光能隙  $E_g$ .从表 2 可以看到,在所研究的剂量和电子能损范围内,对于相同的平均电子能量损失,离子的照射剂量越高,光能隙减小越显著;而对于相同的照射剂量,则随着离子在样品中的  $\langle S_e \rangle$  值增加,光能隙值  $E_g$  逐渐减小,并且与光吸收的变化相似,光能隙的减小幅度主要取决于 PET 膜中的电子能损值大小,而与离子在膜样品中的电子能量沉积密度无一定的函数关系.

Ar 离子辐照 PET 膜引起的光能隙的变化也与 PET 样品中的化学键断裂和重构相关,与断裂过程有关的分子或分子团的发射以及 C 原子与 C 原子之间的双键形成,会导致样品逐渐碳化,即逐渐形成一种由氢化非晶碳原子团或小的石墨碳晶体组成的材料,不断碳化的结果使得 PET 膜的导电能力即电导率增加,从而使得样品的光能隙减小.进一步采用实验得到的  $E_g$  值,利用关系式  $E_g \cong 6 / \sqrt{M}$  可以估算碳原子团的平均尺寸<sup>[9]</sup>,式中,  $M$  为一个碳原子团中不饱和双键的数目,由此得到的结果也列在表 2 中.可见高能

Ar 离子辐照 PET 膜导致了更多不饱和双键形成.

表 2 各种条件辐照下 PET 膜的光能隙  $E_g$  值和一个碳原子团中不饱和双键的数目  $M$

| 剂量/( $10^{10}$ ions·cm <sup>-2</sup> )  | 10.0 |      | 50.0 |      | 100.0 |      | 500.0 |      |       |       |
|---|------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| $\langle S_e \rangle / (\text{keV} \cdot \text{nm}^{-1})$                       | 2.02 | 3.08 | 2.02 | 3.08 | 2.02  | 3.08 | 0.98  | 1.39 | 2.02  | 3.08  |
| $\langle S_e \rangle \cdot (\Phi_r) / (10^{21} \text{eV} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 2.02 | 3.08 | 10.1 | 15.4 | 20.2  | 30.8 | 49.0  | 50.6 | 110.0 | 154.0 |
| $E_g / \text{eV}$   |      |      | 2.58 | 2.37 | 2.44  | 2.24 | 2.73  | 2.60 | 2.17  | 2.10  |
| $M$   |      |      | 5.40 | 6.4  | 6.0   | 7.2  | 4.8   | 5.3  | 7.7   | 8.2   |

## 4 结论

综上所述,高能 Ar 离子辐照 PET 膜导致了紫外和可见光区域中光的吸收明显增加,光吸收增加的幅度不仅依赖于离子的照射剂量、离子在样品中的平均电子能量损失,而且还与光的波长密切相关,剂量越高,离子在样品中电子能量损失越大,光吸收的增幅越大;而光的波长越长,光吸收增加则越不明显. Ar 离子轰击 PET 膜引起的光吸收变化反映了:(1)辐照在 PET 膜中产生了碳键的共轭体系(发色团);(2)辐照使得 PET 膜碳化程度逐渐增加. 另外,分析和计算结果表明,在 Ar 离子轰击下, PET 膜的光能隙逐渐减小,而与碳化相关的碳原子团的尺寸却不断增加.

## 参考文献(References)

- 1 Davernas J, Thevenard P, Boiteux G et al. Nucl. Instrum. and Meths., 1990, **B46**:317—323
- 2 Calcagno L, Musumeci P, Percola R et al. Nucl. Instrum. and Meths., 1994, **B91**:461—464
- 3 Calcagno L. Nucl. Instrum. and Meths., 1995, **B105**:63—70
- 4 Ciesla K, Starosta W. Nucl. Instrum. Meths., 1995, **B105**:115—119
- 5 Farenzena L S, Papaleo R M, Hallen A et al. Nucl. Instrum. Meths., 1995, **B105**:134—138
- 6 LIU ChangLong, JIN YunFan, ZHU ZhiYong et al. High Energy Phys. and Nucl. Phys. (in Chinese), 2000, **24**(4): 352.  
(刘昌龙,金运范,朱智勇等.高能物理与核物理,2000,**24**(4):352)
- 7 Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Phys. Stat. Sol., 1966, **15**:627—637
- 8 Compagnini G, Foti G, Reitans R. Appl. Phys. Lett., 1990, **57**(24):2546—2548
- 9 Papaleo R M, Araujo M A de, Livi R P. Nucl. Instrum. and Meths., 1992, **B65**:442—446

## Modifications in Optical Absorption of PET Films by High Energy Ar Ion Irradiation \*

LIU ChangLong JIN YunFan ZHU ZhiYong SUN YouMei HOU MingDong  
WANG YanBin WANG ZhiGuang ZHANG ChongHong LIU Jie  
CHEN XiaoXi LI BaoQuan

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

**Abstract** Modifications in optical absorption of polyethylene terephthalate (PET) films induced by 35 MeV/u Ar ion irradiation were studied by means of ultraviolet – visible absorption spectroscopy. A strong increase in absorbance in the ultraviolet and visible regions is observed in the irradiated samples, which is attributed to the formation of a conjugated system of carbon bonds. The effect is found to increase with increase of ion fluence and the mean electronic energy loss in the samples, but to decrease with increase in the optical wavelength. According to the measured optical absorption spectra, modifications of optical energy gap and the mean size of carbon clusters of the PET samples under irradiation are also analyzed and discussed.

**Key words** Ar ion irradiation, polyethylene terephthalate film, ultraviolet – visible spectroscopy, modification of optical absorption, optical energy gap

---

Received 19 April 1999

\* Supported by the Foundation of The Chinese Academy of Sciences (KJ952 – S1 – 423), National Natural Sciences Foundation of China (19775058) and Foundation of Xibuzhiguang