

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЧЕНИЙ РАДИАЦИОННОГО ОБЕДНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
ОТДЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ИЗ ДАННЫХ АНАЛИЗА
НА ПУЧКЕ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ**

В. Н. Бондаренко, А. В. Гончаров, В. И. Сухоставец

ННЦ “Харьковский физико-технический институт”, Харьков

Рассмотрен процесс обеднения вещества полимеров различными элементами под действием внешнего облучения. Предложено выражение для определения сечений обеднения по измеряемым выходам эмиссии, генерируемой анализирующим пучком быстрых ионов, на исходном и облученном образцах. Рассмотрены частные случаи: а) пространственно однородного флуенса первичного внешнего облучения в пределах анализируемой области поверхности образца; б) неоднородного флуенса, когда и облучение, и анализ проводятся на одном и том же пучке ускоренных ионов. С помощью спектрометрии упругого рассеянных протонов измерено сечение обеднения полиимида кислородом при облучении протонами с энергией 1,6 МэВ.

Введение

Известно, что полимеры широко используются в науке и технике, поскольку являются легкими и недорогими материалами, обладают хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, а также устойчивостью к воздействию агрессивных сред. Однако радиационная стойкость полимерных материалов является сравнительно низкой.

Экспериментальное исследование взаимодействия излучения с полимерами имеет практический и теоретический интерес. Для полимеров, как и для других материалов, разработка детальной теории радиационной повреждаемости является нетривиальной задачей, поскольку теория должна описывать сложные разветвленные процессы, происходящие в облучаемом веществе. Для ее построения необходим обширный экспериментальный материал, касающийся всех эффектов, проявляющихся при облучении. Одним из таких эффектов является изменение элементного состава в облучаемом полимере (см., например, работы [1, 2] и обзор [3]).

Первопричиной этого процесса является отрыв под действием излучения от полимерных цепочек (макромолекул) сравнительно небольших фрагментов (возбужденных нейтральных молекул, молекулярных ионов и свободных радикалов), которые, как известно, обладают повышенной реакционной способностью [4]. Некоторые из них снова присоединяются к полимерным цепочкам, но большинство объединяются в устойчивые молекулы с относительно малым молекулярным весом (H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 и др. [3, 4]). В результате диффузии эти молекулы покидают облучаемый материал, что и приводит к изменению его элементного состава по сравнению с исходным.

Скорость этого деструкционного процесса зависит от интенсивности потока частиц, используемого при облучении, а также их типа и энергии. Поэтому воздействие излучения на слои вещества, находящиеся в толстых образцах на разной глубине по отношению к поверхности, может быть различным.

Одним из наиболее удобных методов контроля элементного состава материалов является анализ на пучках ускоренных легких ионов (протонов, ионов гелия и пр.). Поскольку в состав полимеров входят в основном легкие элементы (водород, углерод, азот, кислород и др.), то при их анализе предпочтительнее использовать регистрацию излучения, возникающего при взаимодействии ионов с ядрами атомов этих элементов. К такому излучению, которое ниже будем называть вторичным, относятся упруго рассеянные ионы, ядра отдачи и мгновенное излучение из ядерных реакций. Традиционно методы анализа с регистрацией этих видов излучения относят к ядерно-физическим методам. В зависимости от типа и энергии регистрируемого излучения глубина элементного анализа может быть разной. Минимальная глубина анализа составляет несколько нм, а максимальная – определяется пробегом используемых ионов в исследуемом материале (обычно эта величина не превышает нескольких десятков мкм). Эти методы исследования материалов широко применяются и описаны во многих работах (см., например, [5, 6]).

Целью настоящей работы является получение выражений, позволяющих из данных элементного анализа, а точнее, из выходов вторичного излучения, генерируемого ускоренными ионами на ядрах атомов отдельных элементов, извлекать информацию о сечениях процесса обеднения полимеров этими элементами под действием внешнего облучения.

Основные выражения, используемые при обработке данных эксперимента

Для общности будем считать тип излучения, используемого для определения радиационных характеристик исследуемого полимера, произвольным. Это может быть поток ионов, электронов, гамма-квантов, рентгеновского излучения и т.д. Как и обычно при измерении сечений, частицы потока будем считать моноэнергетическими.

Пучок частиц, используемый для внешнего облучения, будем называть основным, в отличие от анализирующего пучка ускоренных ионов, используемого для контроля за изменением содержания элементов в облучаемом полимере.

Пусть лицевая поверхность образца-мишени, на которую падает излучение, является плоской. Совместим ее с координатной плоскостью XOY , а ось Z направим в глубину мишени. Будем считать, что поток внешнего излучения направлен вдоль оси Z и практически не рассеивается и не поглощается в пределах глубины элементного анализа для используемой ядерно-физической методики на анализирующем пучке. Для полимерных образцов это условие обычно выполняется. Тогда распределение флуенса ϕ_1 внешнего облучения может быть неравномерным только в поперечном направлении: $\phi_1 = \phi_1(x, y)$.

Обозначим энергию частиц потока облучения через E_1 . Поскольку была постулирована слабость рассеяния этого потока в пределах глубины анализа, то это значит, что в данном эксперименте энергию используемых гамма-квантов или рентгеновских фотонов можно считать фиксированной. Если же облучение производится заряженными частицами, то для заданной выше геометрии облучения их энергию $E_1(z)$ на глубине z можно вычислить с помощью обычной пошаговой процедуры:

$$E_1(z + \Delta z) = E_1(z) - S_1(E_1(z))\Delta z, \quad (1)$$

где $S_1(E_1)$ – тормозная способность частиц облучающего пучка в полимере как функция их энергии; $E_1(0)$ – энергия частиц на входе в мишень; Δz – шаг расчета по глубине.

Выше уже говорилось о том, что кинетика изменения содержания элементов в облучаемом полимере является сложной. Параллельно происходят процессы: 1) образования фрагментов макромолекул под действием облучения; 2) миграция фрагментов и их соединение в устойчивые молекулы; 3) диффузия этих молекул и постепенный их уход из зоны облучения. При

ионном и электронном облучении размер облучаемой области обычно много больше характерной глубины L облучения (для заряженных частиц она равна $L = \min(R, \delta)$, где R – пробег частиц в веществе мишени, а δ – ее толщина). Поэтому уход молекул – продуктов радиолиза полимера из зоны облучения происходит, в основном, во внешнюю среду через поверхность образца (при облучении заряженными частицами такой средой является вакуум).

Процессам 2 и 3 способствует рыхлость атомной структуры полимеров по сравнению с обычной структурой твердых тел. Такое строение обеспечивает сравнительно высокие значения коэффициентов молекулярной диффузии в полимерах. Это обстоятельство обусловило широкое использование полимеров в мембранных технологиях очистки и разделения жидких и газовых смесей [7, 8].

Характерное время молекулярной диффузии в веществе мишени будет равно $t_{dif} = L^2/D$, где D – коэффициент диффузии. Будем считать, что облучение проводится в таком режиме, что время облучения значительно больше t_{dif} , т.е. процессы 2 и 3 происходят сравнительно быстро, а наиболее медленным процессом, лимитирующим кинетику, является чисто радиационный процесс 1. Тогда концентрация элементов будет зависеть только от флуенса облучения.

Остановимся на случае уменьшения концентрации элементов в результате облучения. Обычно это происходит с такими компонентами полимеров, как водород, азот, кислород.

Пусть в окрестности точки (x, y, z) в глубине мишени происходит изменение атомной концентрации $n_i(x, y, z)$ i -го элемента из состава полимера. На начальной стадии облучения это изменение должно быть пропорционально как самой концентрации, так и флуенсу облучения в окрестности данной точки:

$$\Delta n_i(x, y, z) = -\sigma_i^{depl} n_i(x, y, z) \phi_1(x, y), \quad (2)$$

где сечение σ_i^{depl} играет роль коэффициента пропорциональности в соотношении (2) и характеризует скорость данного деструкционного процесса – обеднения (depletion) полимера i -м элементом.

Подобным образом вводятся и другие сечения в радиационной физике, например сечение смещения атома вещества из узла решетки под действием облучения при исследовании радиационных повреждений металлов [9]. При изучении поведения полимеров под облучением в качестве характеристик отдельных наблюдаемых процес-

сов также используют соответствующие сечения. Например, в работе [10] было введено сечение уплотнения полимерных пленок под облучением.

Величина сечения, введенного в выражении (2), должна определяться типом частиц при облучении, их энергией на глубине z , а также свойствами самого полимера $\sigma_i^{depl} = \sigma_i^{depl}(E_1)$. Очевидно, что корректное измерение сечения возможно лишь при малых флуенсах, когда свойства полимера изменяются еще незначительно. Малость флуенса подразумевает, что выполняется условие

$$\sigma_i^{depl} \phi_1(x, y) \ll 1. \quad (3)$$

Тогда из выражения (2) следует

$$n_i(x, y, z) = n_{i0} (1 - \sigma_i^{depl} \phi_1(x, y)), \quad (4)$$

где n_{i0} – концентрация i -го элемента в исходном образце. Что касается изменения тормозной способности заряженных частиц в облучаемом полимере, то при малых флуенсах оно будет пренебрежимо мало.

Будем считать, что перед проведением элементного анализа исходный и облученный образцы выдерживаются в вакууме достаточное время, чтобы из их объема могли уйти остатки растворенных газов и влаги.

Пусть анализирующий пучок также направлен вдоль оси Z . Будем считать, что используемая при анализе спектрометрия позволяет выделять вторичное излучение, возникающее при взаимодействии ионов этого пучка с ядрами атомов i -го типа в некотором слое мишени между z и $z + \Delta z$. Пусть на толщине этого слоя не происходит заметного изменения энергии частиц основного и анализирующего пучков. Выход (число вторичных зарегистрированных частиц) из элемента слоя $dxdy$ в окрестности точки (x, y, z) , будет равен

$$dY_i = [\phi_2(x, y) dxdy] \varepsilon \left(\frac{d\sigma_i(E_2(z))}{d\Omega} \Delta\Omega \right) \xi n_i(x, y, z) \Delta z. \quad (5)$$

Здесь $\phi_2(x, y)$ – флуенс анализирующего пучка в окрестности этой точки (соответственно выражение в квадратной скобке представляет собой число ионов, упавших на данный элемент слоя во время измерения); ε – эффективность регистрации; $d\sigma_i(E_2(z))/d\Omega$ – дифференциальное сечение рождения вторичных частиц, как функция энергии $E_2(z)$ ионов анализирующего пучка;

$\Delta\Omega$ – телесный угол детектора; ξ – распространенность (отн. ед.) изотопа i -го элемента, на котором генерируется регистрируемое вторичное излучение. Энергия $E_2(z)$ вычисляется по процедуре, аналогичной (1), с использованием тормозной способности ионов анализирующего пучка. Предполагается, что за время регистрации вторичных частиц изменение элементного состава анализируемого вещества пренебрежимо мало.

Пусть площадь области мишени, на которую попадают ионы анализирующего пучка (область анализа), равна A . Общий выход вторичных частиц из слоя получим, проинтегрировав (5) по всей области анализа. С учетом выражения (4) этот выход будет равен

$$Y_i = \varepsilon \left(\frac{d\sigma_i(E_2(z))}{d\Omega} \Delta\Omega \right) \xi \Delta z n_{i0} \times \iint_A (1 - \sigma_i^{depl} \phi_1(x, y)) \phi_2(x, y) dxdy. \quad (6)$$

Погрешность определяемых сечений существенно уменьшится, если перейти к относительным измерениям. Пусть регистрация вторичных частиц проводится при одном и том же количестве упавших на мишень ионов анализирующего пучка. Введем Y_{i0} – выход вторичных частиц из рассматриваемого слоя при анализе исходной мишени. Тогда через относительное изменение этого выхода $\delta Y_i / Y_{i0}$, обусловленное облучением основным пучком, искомое сечение обеднения выразится следующим образом:

$$\sigma_i^{depl} = - \frac{\iint_A \phi_2(x, y) dxdy}{\iint_A \phi_1(x, y) \phi_2(x, y) dxdy} \frac{\delta Y_i}{Y_{i0}}. \quad (7)$$

Рассмотрим несколько частных случаев. Для определения величины σ_i^{depl} из данных измерения наиболее благоприятным является случай, когда $\phi_1 = const$ в пределах области A . Тогда из формулы (7) следует простое выражение

$$\sigma_i^{depl} = - \frac{1}{\phi_1} \frac{\delta Y_i}{Y_{i0}}. \quad (8)$$

Очевидно, что в этом случае в пределах области A выполняется также соотношение

$$\frac{\delta n_i}{n_{i0}} = \frac{\delta Y_i}{Y_{i0}}, \quad (9)$$

где левая часть представляет собой относительное изменение концентрации элемента.

Выражение (8) позволяет также заменить условие (3) малости флуенса внешнего облучения при измерении сечения на более наглядный критерий

$$\frac{|\delta Y_i|}{Y_{i0}} \ll 1. \quad (10)$$

Если изучается воздействие на полимеры пучков легких ионов с энергией больше 0,5 МэВ, то желательно такой пучок использовать как для облучения, так и для анализа. Тогда регистрацию вторичных частиц можно проводить периодически прямо во время облучения и, таким образом, контролировать изменение выхода вторичного излучения из анализируемого слоя. В этом случае $\phi_2(x, y) = p\phi_1(x, y)$, где коэффициент пропорциональности p представляет собой отношение числа ионов, упавших на мишень во время регистрации вторичного излучения (выше было принято, что это число одно и то же для исходной и облученной мишени), к числу ионов, упавших за все время облучения мишени (обычно $p \ll 1$). Тогда из выражения (7) следует

$$\sigma_i^{depl} = - \frac{\iint_A \phi_1(x, y) dx dy}{\iint_A \phi_1^2(x, y) dx dy} \frac{\delta Y_i}{Y_{i0}}. \quad (11)$$

Таким образом, в этом случае, в отличие от выражения (8), для определения искомого сечения из данных эксперимента необходима информация о распределении плотности пучка по его сечению. Заметим, что для этого случая соотношение (9) перестает быть справедливым, так как величина δn_i не является постоянной в пределах области A .

В выражении (11) числитель первой дроби представляет собой общее количество N ионов, упавших на мишень во время облучения:

$$\iint_A \phi_1(x, y) dx dy = N = \frac{Q}{ze}, \quad (12)$$

где Q – интегральный заряд ионов пучка; z – степень ионизации отдельного иона; e – элементарный заряд.

Для описания пространственного распределения плотности применяемого ионного пучка, а следовательно, и распределения флуенса, удобнее использовать не абсолютные единицы, а от-

носительные. Пусть функция $\varphi(x, y)$ представляет собой флуенс в таких единицах. Тогда с использованием вычисляемого параметра

$$A_{eff} = \frac{\left(\iint_A \varphi(x, y) dx dy \right)^2}{\iint_A \varphi^2(x, y) dx dy} \quad (13)$$

выражение (11) приводится к следующей форме, более удобной для обработки результатов эксперимента:

$$\sigma_i^{depl} = - \frac{A_{eff}}{N} \frac{\delta Y_i}{Y_{i0}}. \quad (14)$$

Видно, что параметр A_{eff} представляет собой некоторую эффективную для данных измерений площадь поперечного сечения пучка.

Таким образом, если при измерении сечений использовать один и тот же ионный пучок и для облучения, и для измерения выходов вторичного излучения, то приходится проводить дополнительное измерение распределения плотности в пучке. Однако это неудобство компенсируется тем, что позволяет избежать переноса мишени с одной экспериментальной установки на другую. При таком переносе сорбция газов и паров воды из атмосферы неизбежно приводит к изменению элементного состава облученной полимерной мишени, что может внести погрешность в измерение, если после переноса не произвести длительное обезгаживание мишени.

Следует подчеркнуть, что введенное в формуле (2) сечение обеднения полимера i -м элементом под действием частиц потока внешнего облучения не является характеристикой для единичного акта отрыва такой частицей (первичной) фрагмента, содержащего атом i -го элемента, от макромолекулы. В реальности большинство актов деструкции инициируется электронами, выбиваемыми первичными частицами из атомов вещества (дельта-электроны), а количество этих электронов на одну упавшую частицу может быть существенно больше единицы [4]. Тем не менее введенное сечение вполне характеризует процесс деструкции в целом для полимера с конкретными энергиями связи между атомами и их взаимным расположением в структуре вещества. Полученные в эксперименте величины сечений могут быть использованы для тестирования теоретических моделей, описывающих влияние внешнего облучения на полимеры. Так, аналогично для проверки теорий, описывающих процессы распыления, вторичных электронно-

электронной и ионно-электронной эмиссий используются такие интегральные экспериментальные характеристики, как выходы на одну упавшую частицу (см., например, [11]).

Ниже рассмотренная методика определения сечений обеднения полимеров иллюстрируется на конкретном примере.

Эксперимент

Описанная выше методика определения радиационных сечений была опробована при облучении полиимида ($C_{22}H_{10}N_2O_5$). В качестве образцов использовались пленки полиимида марки ПМ толщиной 20 мкм.

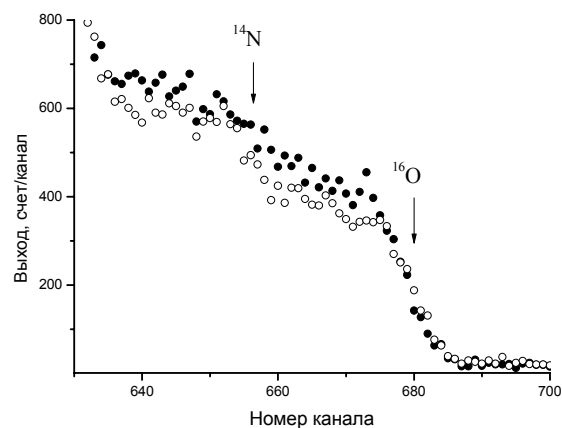
Облучение образцов-мишеней проводилось на протонном пучке ускорителя “Сокол” ННЦ ХФТИ [12] при токе пучка 60 нА и энергии протонов 1,6 МэВ. Пучок диаметром 3 мм падал на мишень перпендикулярно ее поверхности.

Одновременно с облучением мишени проводилась регистрация протонов, упруго рассеянных под углом 170 град по отношению к пучку. Для измерения их энергетических спектров использовался спектрометр на основе поверхностно-барьерного детектора с разрешением 20 кэВ и стандартной аппаратуры. При наборе каждого спектра интегральный заряд протонов, упавших на мишень, составлял 100 мкКл.

Камера рассеяния, в которой проводилось облучение и измерение спектров обратного рассеяния, откачивалась турбомолекулярным насосом. Во время облучения дополнительная откачка осуществлялась с помощью азотной ловушки, расположенной непосредственно над мишенью. Давление остаточного газа при облучении составляло $2 \cdot 10^{-4}$ Па.

Характерные спектры представлены на рисунке. В диапазоне каналов 660 - 687 наблюдается характерная “ступенька”, соответствующая рассеянию протонов на атомах кислорода из состава полиимида. Видно, что выход рассеяния на мишени, подвергавшейся длительному облучению, примерно на 15 % ниже по сравнению с исходной мишенью. Уменьшение выхода рассеяния на кислороде свидетельствует о процессе деструкции в молекулярных группах полиимида, в состав которых входит кислород.

Интегральный выход рассеяния Y определялся на плато “ступеньки” рассеяния на кислороде. Выходы суммировались в диапазоне каналов 662 - 672. Расчет с использованием данных по тормозным способностям протонов показывает, что этому диапазону соответствует слой полиимида, залегающий на глубине между 310 и 690 нм. Средняя энергия протонов первичного пучка в этом слое составляет 1,587 МэВ.



Участки спектров упруго рассеянных протонов от мишеней из полиимида: ● – исходный образец; ○ – образец, подвергнувшийся длительному облучению (интегральный заряд 2300 мкКл). Низкоэнергетические части спектров, соответствующие рассеянию на угле, не показаны.

Поскольку измерение радиального распределения плотности в протонном пучке не проводилось, то для вычисления искомого сечения обеднения из экспериментальных данных использовалась формула (8), в которой флуенс определялся путем усреднения по всей площади облучения (иными словами, использовалось приближение $A_{eff} = A$). Таким образом была получена верхняя оценка сечения обеднения полиимида кислородом при данной энергии протонов $5 \cdot 10^{-22}$ м².

Заключение

На основе известных ядерно-физических методов элементного анализа с использованием пучков ускоренных легких ионов разработана методика измерения характерных сечений радиационной деструкции полимеров (сечений обеднения полимеров конкретными элементами под облучением). Такие сечения могут быть использованы для прогнозирования процессов деструкции в облучаемых полимерах и для верификации теорий, описывающих поведение полимеров под облучением.

Рассмотрены общее выражение для получения информации о сечении обеднения из данных спектрометрии при анализе полимерных образцов, а также ряд частных случаев.

Разработанная методика опробована при измерении сечения обеднения полиимида кислородом в случае протонного облучения.

Авторы благодарят своих коллег В. М. Пистряка, Л. С. Глазунова, А. В. Заца, В. В. Кузьменко, С. Г. Карпуся за помощь в измерениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Venkatesan T., Forrest S.R., Kaplan M.L. et al.* // J. Appl. Phys. - 1983. - Vol. 54(6). - P. 3150 - 3153.
2. *Kinomura A., Mokuno Y., Chayahara A. et al.* // Nucl. Instr. and Meth. - 2003. - Vol. B210. - P. 75 - 78.
3. *Попок В.Н.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтр. исслед. - 1998. - № 6. - С. 103 - 118.
4. *Хенли Э., Джонсон Э.* Радиационная химия: Пер. с англ. - М.: Атомиздат, 1974. - 416 с.
5. *Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С.* Не разрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. - Минск: Изд-во "Университетское", 1987. - 256 с.
6. *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. - М.: Мир, 1989. - 342 с.
7. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения: Пер. с англ. - М.: Химия, 1981. - 464 с.
8. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г.* Мембранное разделение газов. - М.: Химия, 1991. - 344 с.
9. *Лейман К.* Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов: Пер. с англ. - М.: Атомиздат, 1979. - 296 с.
10. *Calcagno L., Foti G.* // Nucl. Instr. and Meth. - 1987. - Vol. B19/20. - P. 895 - 898.
11. *Брусиловский Б.А.* Кинетическая ионно-электронная эмиссия. - М.: Энергоатомиздат, 1990. - 184 с.
12. *Батвинов Л.П., Вергунов А.Д., Глазунов Л.С. и др.* // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Техника физического эксперимента. - М.: ЦНИИатоминформ. - 1985. - Вып. 1(22). - С. 26 - 28.

**ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРЕРІЗІВ РАДІАЦІЙНОГО ЗБІДНЕННЯ ПОЛІМЕРІВ
ОКРЕМИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ З ДАНИХ АНАЛІЗУ НА ПУЧКУ ПРИСКОРЕНИХ ІОНІВ**

В. М. Бондаренко, О. В. Гончаров, В. І. Сухостаєць

Розглянуто процес збіднення полімерів різними елементами під дією зовнішнього опромінення. Запропоновано вираз для визначення перерізів збіднення по вимірюваних виходах емісії, що генерується аналізуючим пучком швидких іонів, на вихідному та опроміненому зразках. Розглянуто окремі випадки: а) просторово однорідного флуенса первинного зовнішнього опромінювання в межах аналізованої ділянки поверхні зразка; б) неоднорідного флуенса, коли і опромінювання, і аналіз проводяться на одному й тому ж пучку прискорених іонів. За допомогою спектрометрії пружно розсіяних протонів виміряний переріз збіднення поліміду киснем при опромінюванні протонами з енергією 1,6 MeV.

**DETERMINATION OF CROSS SECTIONS OF POLYMER RADIATION DEPLETION
BY PARTICULAR ELEMENTS FROM THE ION BEAM ANALYSIS DATA**

V. N. Bondarenko, A. V. Goncharov, V. I. Sukhostavets

Process of depletion of polymer substance by various elements under external irradiation is considered. For determination of depletion cross sections, an expression is derived in terms of measurable emission yields, generated by an analyzing fast ion beam on the initial and irradiated samples. We discuss application of the obtained expression for two special cases: a) a spatially homogeneous external irradiation fluence within the area of ion beam analysis; b) an inhomogeneous fluence, when the depletion is caused by the same analyzing ion beam. With the spectrometry of elastically scattered protons, cross section of oxygen depletion in polyimide under irradiation by 1.6 MeV protons has been measured.

Поступила в редакцію 27.09.06,
после доработки – 02.04.07.