

文章编号: 1672-2892(2011)03-0291-05

离子径迹电光学性质的太赫兹时域光谱

马明旺^{1,2}, 朱智勇², 谈效华¹, 向伟¹, 金大志¹

(1.中国工程物理研究院 电子工程研究所, 四川 绵阳 621900; 2.中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 为了深入研究离子径迹的电光学性质, 室温下用太赫兹时域光谱(THz-TDS)测量高能重离子辐照的聚苯乙烯(PS)和聚乙烯(PE), 获得了辐照样品的光学常数。研究发现, 在离子沉积能量或离子剂量较高时, 辐照 PS 和 PE 的吸收系数相比未辐照样品都有显著增加, 这是由于辐照产生的碳团聚体对太赫兹波有吸收作用; 对折射率而言, 辐照 PS 的折射率增加而辐照 PE 的折射率降低, 这与 2 种聚合物的结构有关。用有效介质理论提取出辐照聚合物中离子径迹的光学常数, 并用 Drude-Lorentz 模型对其进行拟合, 由拟合参数计算出了离子径迹的直流电导率。与常规接触测量法获得的离子径迹的电学参数进行比较, 发现 2 种测量结果的差异是由于沿径迹方向能量沉积的不均匀性造成, THz-TDS 测量结果更能反映高能量沉积区域物质的电学性质。

关键词: 离子径迹; 太赫兹时域光谱; 有效介质理论

中图分类号: TN219

文献标识码: A

THz-TDS study of the electrical and optical properties of ion tracks

MA Ming-wang^{1,2}, ZHU Zhi-yong², TAN Xiao-hua¹, XIANG Wei¹, JIN Da-zhi¹

(1.Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621900, China;

2.Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The electrical and optical properties of ion tracks in PS and PE irradiated with high energy heavy ions were investigated by Terahertz Time-Domain Spectroscopy(THz-TDS). It was found that the refractive index and absorption coefficient in THz frequency range of ion track in irradiated PS were larger than those of virgin PS, while the refractive index of ion track in irradiated PE lower than that of virgin PE, and the absorption coefficient of track in irradiated PE larger than that of virgin PE. The different change trends of refractive index of ion track in PS and PE were attributed to the polymer structures. The optical constants of ion track were extracted using Effective Medium Theory(EMT). The DC resistivity and carrier mobility of ion track were obtained by analyzing the results with Drude-Lorentz theory. The difference of the electrical constants obtained from this method and contacting measurements was attributed to the discontinuity of the energy density deposited by the ions. The THz-TDS results could be related to the electrical properties of ion track with the higher energy density.

Key words: ion track; Terahertz Time-Domain Spectroscopy; Effective Medium Theory

离子径迹是荷能离子穿越靶材料时沿其路径产生的永久性损伤区域,它是电子能损在凝聚态物质中引起的一个重要辐照效应。深入研究离子径迹的电光学性质,不仅有助于理解径迹形成的微观机理,而且有助于径迹技术在光电子学和纳米科技中的应用^[1]。光谱技术(如紫外—可见光谱、红外光谱、荧光光谱等)对径迹区域的化学组分和电子态较为敏感,因此被作为研究离子径迹的主要手段。20世纪90年代以来,先进材料和超快激光技术的发展极大地促进了太赫兹技术的发展。相对于远红外傅里叶变换谱,太赫兹时域光谱(THz-TDS)在 100 cm^{-1} 以下的频谱范围内具有更高的信噪比,并且它可直接得到透射谱的振幅和相位信息,不通过 Kramers-Kronig 转换即可获得材料的介电常数等信息,因此在径迹的电光学性质检测中具有很大的潜力。本文利用 THz-TDS 技术研究了高能重离子辐照的聚苯乙烯(PS)和聚乙烯(PE)材料,获得了聚合物中离子径迹的电光学常数并尝试用理论模型对其解释。据作者所知,目前尚未见用 THz-TDS 技术研究离子径迹电光学性质的文献报道。

收稿日期: 2011-03-30; 修回日期: 2011-04-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10675157)

1 实验部分

实验所用 PS 是普通商用 PS 薄膜, 密度为 $1.06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 厚度约为 $53 \mu\text{m}$ 。PE 为结晶度 80% 的高密度聚乙烯, 熔体流动指数为 0.39, 密度为 $0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 室温下体积电阻率为 $2.03\times 10^{17} \Omega\cdot\text{cm}$ 。将高密度聚乙烯颗粒在 190°C 下机械搅拌混合, 然后在 150°C 下挤压成 1 mm 厚的薄片。辐照所用 PE 样品被切成 $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 1 \text{ mm}$ 的薄片。

Fe 离子辐照实验在兰州重离子加速器辐照终端上完成。辐照是在真空室温下进行的, 采用垂直入射方式, 到达样品表面的离子能量约为 1.157 GeV 。由于 1.157 GeV Fe 离子在 PS 中的射程远大于样品的厚度 ($53 \mu\text{m}$), 因此可通过样品叠层的方式同时对辐照产生的变化随剂量和能损的关系进行研究, 即在辐照实验时将 10 层 PS 薄膜叠放在一起, 并垂直面向束流放置于束流线上, 本工作中仅对离子射程末端前的部分 PS 样品进行研究。在所研究的辐照样品中, 离子主要以电子能损方式损失能量, 故分析时仅考虑电子能损。图 1 为 TRIM 98^[2] 程序计算的 1.157 GeV Fe 离子在 PS 和 PE 中的电子能损沿离子路径的分布, 可见在离子射程末端前, 电子能损值在 $1.6 \text{ keV}/\text{nm}\sim 5.1 \text{ keV}/\text{nm}$ 范围内。

THz-TDS 装置见文献[3], 实验数据的处理方法如文献[4]所述。测试在室温 (21°C) 下进行, 由于空气中的水分对太赫兹光有强烈的吸收, 测量过程中以高纯氮气保护以消除水分的影响。

2 结果与讨论

2.1 PS 结果

在 THz-TDS 测量研究过程中, 由于 PS 膜样品厚度很小 ($53 \mu\text{m}$), 低剂量辐照前后 PS 膜的太赫兹信号的变化较小, 难以测量, 因此这里只对高剂量 ($6\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) 辐照样品的 THz-TDS 测量结果进行讨论。

图 2 为未辐照 PS 膜、不同能损条件下辐照的 PS 膜和参比(氮气)的太赫兹时域光谱。由于样品的厚度很小, 所以无论是未辐照 PS 膜还是辐照 PS 膜, 相对参比的相位移动都很小, 依次为 0.0841 ps , 0.0940 ps 和 0.1079 ps 。图 3 为通过傅里叶变换得到的频谱, 可见随着能损的增加, 样品的太赫兹波功率也依次略有降低。

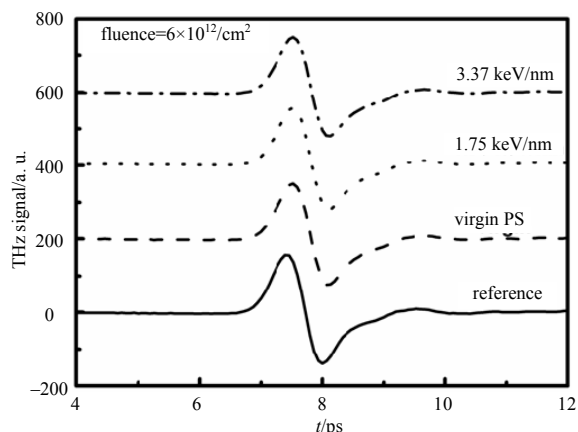


Fig.2 THz-TDS for reference, virgin PS and PS irradiated by Fe ions to different energy losses at the fluence of $6\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

图 2 参比(氮气)、未辐照 PS 和剂量为 $6\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 时不同能损 Fe 离子辐照的 PS 膜的太赫兹时域光谱

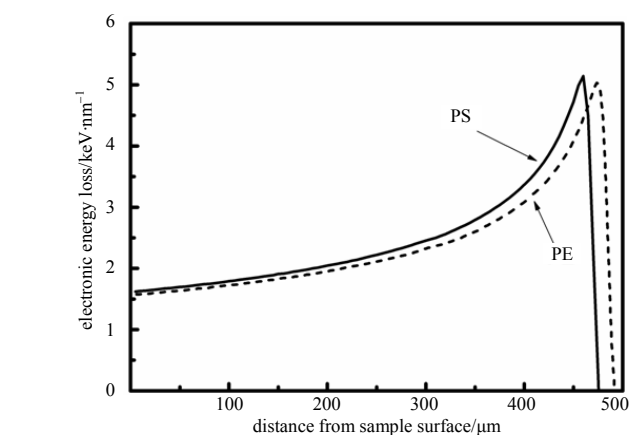


Fig.1 Electronic energy loss values along the projected ranges of 1.157 GeV Fe ions in PS and PE. TRIM 98 calculation.

图 1 1.157 GeV 的 Fe 离子在 PS 和 PE 中沿深度方向的电子能损分布 (TRIM 98 计算结果)

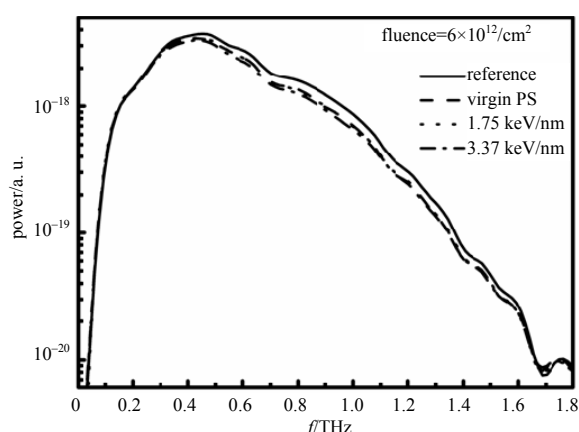


Fig.3 Fourier transform spectra of THz-TDS for reference, virgin PS and PS irradiated by Fe ions to different energy losses

图 3 参比(氮气)、未辐照 PS 和剂量为 $6\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 时不同能损 Fe 离子辐照的 PS 膜的太赫兹频谱

计算出的辐照前后 PS 膜的光学常数见图 4 和图 5。未辐照 PS 的折射率在 1.47 左右, 随频率变化不大, 吸收系数随着频率的增加而增加。辐照后材料的折射率随能损的增加而增加, 而吸收系数只有在高能损辐照的样品中才可见显著的增加, 在低能损时变化不大。

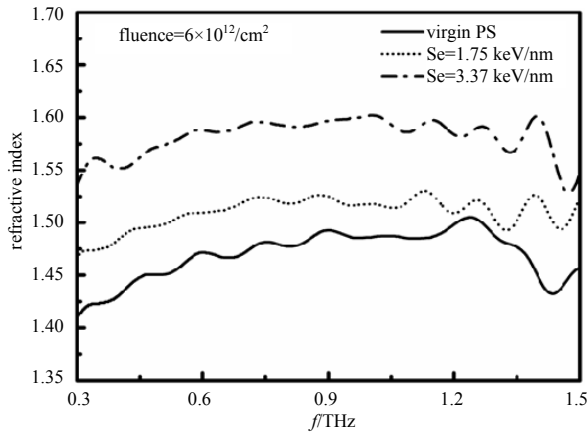


Fig.4 Refractive index of virgin PS and PS irradiated to different energy losses

图4 未辐照 PS 和剂量为 $6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 时不同能损 Fe 离子辐照的 PS 膜在太赫兹波段的折射率

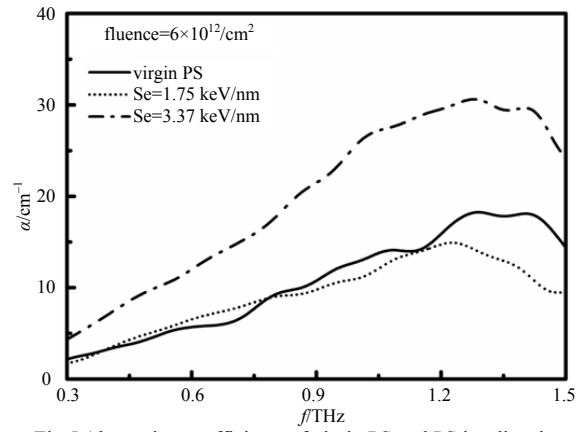


Fig.5 Absorption coefficients of virgin PS and PS irradiated to different energy losses

图5 未辐照 PS 和剂量为 $6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 时不同能损 Fe 离子辐照的 PS 膜在太赫兹波段的吸收系数

由于离子径迹可看作是镶嵌在聚合物体材料中的长的针状颗粒,因此辐照材料实际上是由离子径迹和未辐照部分所组成的二组分复合体系,当获得了辐照材料和未辐照材料的光学常数后,则可用有效介质理论提取出离子径迹的光学常数。本文所用的有效介质理论为 Maxwell-Garnett(MG)理论,如公式(1)所示:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m \frac{[D + f(1-D)]\epsilon_i(\omega) + (1-D)(1-f)\epsilon_m}{D(1-f)\epsilon_i(\omega) + (fD + 1-D)\epsilon_m} \quad (1)$$

式中: ϵ_{eff} , ϵ_i 和 ϵ_m 分别是复合体系、填充颗粒和基体颗粒的介电常数; D 是去极化因子; f 是填充颗粒的体积分数。在本实验中,由于将径迹看作是长的针状颗粒并且与入射光方向一致,所以去极化因子 D 取 0.5, 体积分数 f 为自由拟合的参数。

用 MG 理论提取出了 3.37 keV/nm 能损条件下辐照 PS 膜中离子径迹的光学常数,图 6 和图 7 中点线所示分别为提取出的离子径迹和辐照前后 PS 的折射率和吸收系数。

尝试用 Drude-Lorentz(DL)理论对离子径迹的结果进行解释:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j\omega} \quad (2)$$

公式的前 2 项为 Drude 项, ϵ_∞ 表示光频介电常数, ω_p 和 Γ 分别为等离子体频率和阻尼系数, $\Gamma = 1/\tau$, τ 为载流子的碰撞时间。公式中的第 3 项为 Lorentz 振荡项, ω_{pj} , ω_j 和 Γ_j 分别表示振荡强度、中心频率和谱宽。

拟合得到 ω_p 和 Γ 后,可由式(3)得到材料中与电学性能直接相关的量,即直流电阻率 ρ :

$$\rho = \Gamma / (\epsilon_0 \omega_p)^2 \quad (3)$$

式中 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, 是真空介电常数。

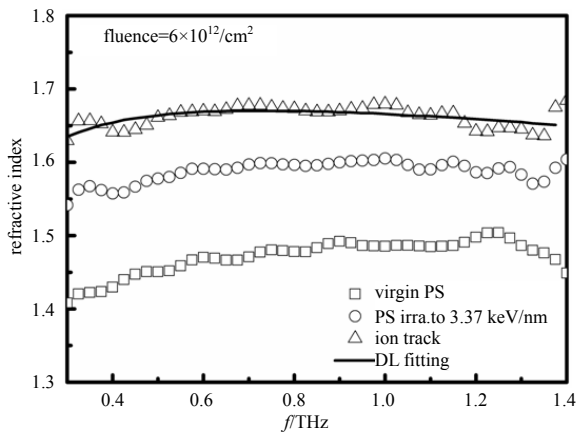


Fig.6 Refractive index of virgin PS, PS irradiated to 3.37 keV/nm and ion track in irradiated PS. The solid line is the result of DL fitting

图6 Fe 离子剂量为 $6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 时辐照前后 PS 和提取出的径迹的在太赫兹波段的折射率,实线为 DL 模型拟合结果

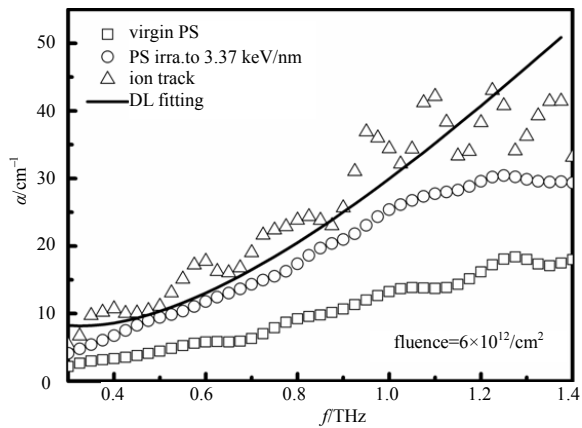


Fig.7 Absorption coefficients of virgin PS, PS irradiated to 3.37 keV/nm and ion track in irradiated PS. The solid line is the result of DL fitting

图7 Fe 离子剂量为 $6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 时辐照前后 PS 和提取出的径迹的在太赫兹波段的吸收系数,实线为 DL 模型拟合结果

DL 模型拟合结果见图 6 和图 7 中实线。拟合参数 $\varepsilon_{\infty}=2.30$, $\omega_p/2\pi=0.16$ THz, $\Gamma/2\pi=0.20$ THz, $\omega_{p,j}/2\pi=3.95$ THz, $\omega_j/2\pi=5.17$ THz, $\Gamma_j/2\pi=12.11$ THz。在得到 ω_p 和 Γ 后, 由公式(3)计算出径迹的直流电阻率 $\rho=13.94 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.2 PE 结果

PE 的处理方法与 PS 类似, 即先用 THz-TDS 技术获得辐照前后 PE 的光学常数, 然后用 MG 理论提取出离子径迹的光学常数, 并用 DL 理论对径迹的结果进行了拟合, 结果见图 8 和图 9。所用拟合参数 $\varepsilon_{\infty}=2.20$, $\omega_p/2\pi=0.10$ THz, $\Gamma/2\pi=0.04$ THz, $\omega_{p,j}/2\pi=1.13$ THz, $\omega_j/2\pi=3.20$ THz, $\Gamma_j/2\pi=6.88$ THz。计算出径迹的直流电阻率 $\rho=7.14 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

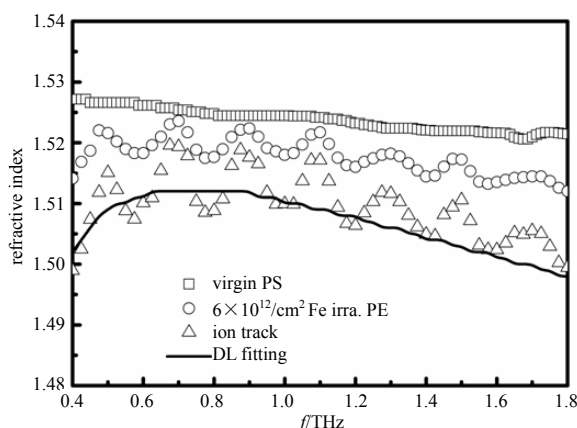


Fig.8 Refractive index of virgin PE, PE irradiated to $6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ and ion track in irradiated PE. The solid line is the result of DL fitting
图 8 Fe 离子辐照前后 PE 和提取出的径迹在太赫兹波段的折射率, 实线为 DL 模型拟合结果

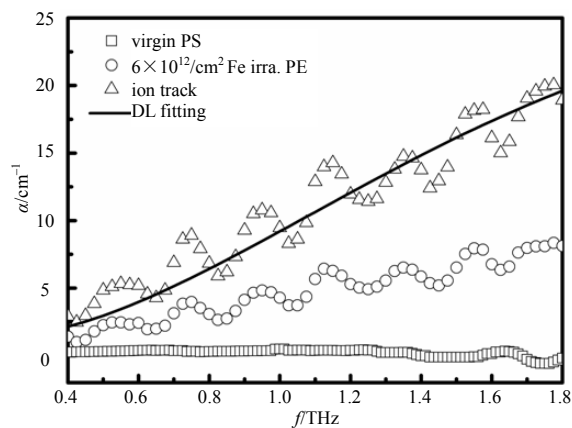


Fig.9 Absorption coefficients of virgin PE, PE irradiated to $6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ and ion track in irradiated PE. The solid line is the result of DL fitting
图 9 Fe 离子辐照前后 PE 和提取出的径迹在太赫兹波段的吸收系数, 实线为 DL 模型拟合结果

2.3 对比讨论

通过上述研究发现, 辐照 PS 和 PE 的吸收系数相比未辐照材料都有显著增加, 这是由于辐照产生的碳团聚体对太赫兹波有吸收作用。

比较辐照前后 PS 和 PE 在太赫兹波段的折射率变化, 发现 PE 的折射率减小而 PS 的折射率增加。这是由于材料的折射率主要由密度和极化率这 2 个参数决定。在离子辐照作用下, 一方面聚合物材料会由于气体元素的逃逸而使材料的密度降低, 从而造成折射率下降; 另一方面, 由于辐照在材料中能够产生碳团聚体, 从而影响极化率并有助于材料的折射率增加。因此最终辐照样品的折射率的大小取决于 2 个竞争过程的强弱。就 PS 和 PE 分子结构比较而言, 由于 PS 分子中将近一半是碳原子, 而在 PE 中其碳原子数量约占总原子数的 1/3, 因此有理由认为, 在经同样的辐照后, PS 中所形成的碳结构体要多于 PE, 所以在 PS 中, 由于形成的碳结构体所产生的效应高于气体元素逃逸所产生的效应, 因此辐照会使其折射率增加。而在 PE 中情况则正好相反, 气体元素的逃逸所产生的效应强于碳结构体形成所产生的效应, 因此其折射率会因辐照而降低。

对离子径迹的光学常数进行 DL 理论解释, 并由此计算径迹的重要电学常数——直流电阻率。注意到用这种方法得到的径迹电阻率(PS 和 PE 中离子径迹的直流电阻率分别为 $13.94 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $7.14 \Omega \cdot \text{cm}$)要比其他使用原子力显微镜^[5]和直接二电极^[6]测量获得的电阻率值小很多, 这可能是因为此处得到的是垂直于径迹方向的电阻率(由太赫兹电磁波的属性所决定), 它反映了径迹中高能量沉积区域物质的情况。由于离子在物质中损失能量的过程具有随机性, 因此沿径迹方向的能量沉积并不均匀, 由此导致损伤区域物质沿径迹方向分布上的不均匀, 高能量沉积区域物质的电阻就小, 而低能量沉积区域物质的电阻就可能很大, 由此形成了沿离子径迹方向上不同电阻的串联。可见, 当沿径迹方向进行电阻测量时得到的值主要反映了低能量沉积区域物质的电性质, 而由 THz-TDS 测量到的结果应该主要反映了高能量沉积区域物质的电性质, 因为此时相对于太赫兹波的电场方向, 径迹中由不同区域形成的电阻相当于并联。

3 结论

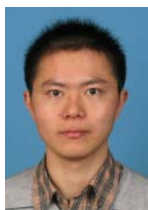
用 THz-TDS 技术研究了不同能损和剂量条件下 1.157 GeV Fe 离子辐照的 PS 和 PE 样品, 用有效介质理论提取了辐照聚合物中离子径迹的光学常数并尝试用理论模型对其进行解释。研究发现, 在相同的 THz 波段, 辐照 PS 和 PE 的吸收系数相比未辐照材料都有显著增加, 这是由于辐照产生的碳团聚体对太赫兹波有吸收作用。对折

射率而言,辐照 PS 的折射率增加而辐照 PE 的折射率降低,这是由于与 PS 相比,PE 中碳原子数占原子总数的比例更低,因此对 PE 而言,气体元素逃逸的效应要强于碳结构体形成所产生的效应,这就导致其折射率因辐照而降低。用 Drude-Lorentz 模型分析了辐照 PS 和 PE 中的离子径迹在 THz 波段的介电行为,并用此方法首次计算得到了径迹的电学参数——直流电阻率。与其他测量方法得到的径迹直流电阻率的结果比较发现,由于沿径迹方向能量沉积的不均匀性,THz 光谱测量得到的电学参数更可能反映的是高能量沉积区域物质的电性质,所以结果较小,而接触法测量结果反映的是低能量沉积区域物质的电性质,所以结果较大。

参考文献:

- [1] Toulemonde M, Trautmann C, Balanzat E, et al. Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams[J]. Nucl. Instr. and Meth., 2004, 216: 1-8.
- [2] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U. Stopping Power and Ranges of Ions in Matter[M]. New York: Pergamon, 1985.
- [3] 陈西良, 马明旺, 杨小敏, 等. MWNTs/HDPE 复合体系在太赫兹波段的光电性质[J]. 物理化学学报, 2008, 24(11): 1969-1974.
- [4] 宋玉峰, 朱智勇, 吉特, 等. 聚乙烯-碳黑复合材料的太赫兹时域光谱研究[J]. 物理化学学报, 2007, 23(2): 177-180.
- [5] Krauser J, Zollondz J H, Weidinger A, et al. Conductivity of nanometer-sized ion tracks in diamond-like carbon films[J]. Appl. Phys., 2003, 94(3): 1959-1964.
- [6] Murugaraj P, Mainwaring D, Siegle R. Electron transport properties of irradiated polyimide thin films in single track regime[J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 94(12): 122101-1-122101-3.

作者简介:



马明旺(1982-), 男, 湖北省襄阳市人, 助理研究员, 2010 年毕业于中国科学院上海应用物理研究所核技术及应用专业, 获博士学位, 现主要从事特种电真空器件的研究. email: mamingwang@163.com.

向伟(1967-), 男, 重庆市人, 研究员, 主要从事加速器及脉冲功率技术研究.

朱智勇(1966-), 男, 兰州市人, 研究员, 主要从事材料辐照损伤效应研究.

谈效华(1968-), 男, 四川省井研县人, 研究员, 主要从事加速器及脉冲功率技术研究.

金大志(1970-), 男, 四川省遂宁市人, 研究员, 主要从事特种电真空器件的研究.