

探究 PET 薄膜 ^{32}S 核径迹的热退火效应

Exploring the Thermal Annealing Effect of ^{32}S Nuclear Tracks in PET Films

李京京

Jingjing Li

中国原子能科学研究院核物理研究所 中国·北京 102413

Department of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing, 102413, China

摘要: PET 薄膜中的 ^{32}S 核径迹在经受温度高于材料玻璃化转变温度的热处理后, 会出现热退火现象。热退火效应会使径迹蚀刻速率发生改变, 可以改变核径迹蚀刻微孔的形状。本工作通过使用扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品的蚀刻微孔形貌, 研究 PET 薄膜中 ^{32}S 核径迹的热退火效应。选用厚度 $25\mu\text{m}$ 的 PET 薄膜, 使用能量为 113.7MeV 的 ^{32}S 重离子束在低真空靶室中对其进行均匀辐照, 对辐照样进行一系列不同温度和时长的热处理后, 使用常规双面蚀刻法在温度 65°C 、浓度 5mol/L 的 NaOH 水溶液中蚀刻 180min , 制成核径迹微孔膜样品并使用通过方法观察核径迹蚀刻微孔的形貌。一种方法是使用电子显微镜直接观察核径迹微孔膜, 未热处理样品的微孔最大, 110°C 、 130°C 、 170°C 热处理样品的微孔依次变小。蚀刻微孔的变化表明热处理使核径迹退火, 热处理温度越高退火越快。另一种方法是将核径迹微孔膜作为模板, 使用电化学沉积制备纳米线的方法在核径迹微孔中沉积铜, 制备复制核径迹蚀刻微孔形貌的铜样品, 然后使用扫描电子显微镜观察铜样品。铜样品表面观察看到复刻了半个核径迹微孔形貌的微小圆锥, 未进行热处理样品对应的微锥最大, 130°C 和 170°C 热处理样品的对应的微锥依次变小, 与直接观察核径迹蚀刻微孔形貌结果一致。

Abstract: The ^{32}S nuclear track in PET film undergoes thermal annealing after being subjected to heat treatment at a temperature higher than the material's glass transition temperature. The thermal annealing effect can alter the track etching rate and alter the shape of nuclear track etching micropores. This work investigates the thermal annealing effect of ^{32}S nuclear tracks in PET films by observing the morphology of etched micropores using scanning electron microscopy (SEM). Select a thickness of $25\mu\text{m}$ The PET film with an energy of 113.7MeV is uniformly irradiated by ^{32}S heavy ion beam in a low vacuum target chamber. After a series of heat treatments at different temperatures and durations, the irradiated samples are etched in NaOH aqueous solution with a concentration of 5mol/L at 65°C for 180min by conventional double-sided etching method. The samples of nuclear track microporous film are made and the morphology of the nuclear track etched micropores is observed by the method. One method is to directly observe the nuclear track microporous membrane using an electron microscope. The micropores in the untreated samples are the largest, while the micropores in the 110°C , 130°C , and 170°C heat treated samples gradually decrease. The changes in etched micropores indicate that heat treatment causes nuclear track annealing, and the higher the heat treatment temperature, the faster the annealing. Another method is to use the nuclear track microporous membrane as a template and use electrochemical deposition to prepare nanowires to deposit copper in the nuclear track micropores. A copper sample that replicates the morphology of the nuclear track etched micropores is prepared, and then the copper sample is observed using a scanning electron microscope. On the surface of the copper sample, a micro cone with half a nuclear track etched micropore morphology was observed, and the corresponding micro cone of the untreated sample was the largest. The corresponding micro cones of the 130°C and 170°C heat treated samples decreased in sequence, which is consistent with the direct observation of nuclear track etched micropore morphology.

关键词: 核径迹; 退火; 热处理; 化学蚀刻

Keywords: nuclear track; annealing; heat treatment; chemical etchin

DOI: 10.12346/etr.v5i3.7803

【作者简介】李京京 (1996-), 女, 中国河北保定人, 硕士, 从事实验核物理学核径迹研究。

1 引言

1958年 Young^[1]在氟化锂晶体中观察到化学蚀刻扩大的铀裂变碎片径迹,1959年 Silk 和 Barnes 用投射电子显微镜观察到核裂变潜径迹,使得核径迹开始进入科研人员的研究视野。1962年 Pice 和 Walker 在用 HF 处理用核裂变碎片照射过的云母时,发现了沿径迹轨迹的辐射损伤^[2],能够随着时间处理而扩大,由最初几纳米的损伤痕迹扩大到用普通光学显微镜观察到的微米级大小,并且蚀刻扩大后的径迹稳定。1963年, Fleischer 和 price 对玻璃和塑料等非晶态固体中核径迹进行蚀刻研究。1964年,发现了陨石中有近于铁核的银河宇宙线径迹。1967年开始用塑料固体核径迹探测器识别入射粒子。1975年 Fleischer、price 和 Walke 对固体径迹探测器的原理及应用作了全面的总结。到目前固体径迹探测器已在地质学,环境科学,考古学,生命科学,辐射计量及宇宙线,天体物理学等方面发挥了重要作用。很快发现,不只有裂变碎片,其他快速运动的重离子同样能在天然矿物、无机晶体、玻璃、有机聚合物等材料中产生核径迹,并且用合适的固体材料研制开发出多种固体径迹探测器^[2]。固体径迹探测器技术在地质测年、地质热史、辐射计量、核孔膜、纳米材料等方面得到了广泛的应用研究。核径迹是电离辐射离子穿过物质时与物质相互作用导致物质损伤而形成的损伤痕迹。核径迹不仅沿离子运动具有一定的长度,而且具有空间结构^[3]。核径迹不是长期稳定的,其所处的环境的温度、光照、辐射等因素会对其产生影响,导致其发生变化。核径迹区域内的损伤逐渐愈合减少^[4-6],使得核径迹逐渐变小,甚至最终消失的现象被称为核径迹退火。

20世纪60年代, Fleischer 等人^[7]利用含铀矿物的裂变径迹研究地质年代,首次发现锆石中裂变径迹退火现象。天然矿物中核径迹的退火效应会干扰到地质年代的测定^[4],天然矿物的地热退火得到了大量的关注和研究,随后的相关研究成果成功地运用于地质热年代学的研究中^[8]。不仅较高的温度会使核径迹退火,不同的辐射射线也可以使核径迹退火,如辐照会使裂变径迹长度变小,数量变少^[9]。固体核径迹探测器中的核径迹同样存在退火现象^[10],这会影响探测数据的可靠性和准确性^[5]。退火会使核径迹的结构和性能发生改变,研究和掌握核径迹退火规律对深入理解核径迹的结构及核径迹应用大有帮助。论文对³²S离子辐照PET薄膜进行热处理,使核径迹退火,使用扫描电子显微镜(SEM)观测样品的蚀刻微孔形貌,研究不同温度的热处理所导致的核径迹热退火程度。研究结果可用于优化核孔膜生产工艺,以及设计开发核孔膜新产品。

2 辐照

实验使用PET薄膜(潍坊凯丽包装材料有限公司生产的厚度为 $25 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 、幅宽250mm的双面拉伸PET薄膜)作为的核径迹的载体。HI-13串列加速器提供能量为

140MeV的³²S离子,用140MV能量的离子束流经左70°束流线,穿过12.5 μm 厚的聚酰亚胺真空密封辐照窗,在低真空重离子辐照靶室内均匀地辐照PET薄膜,离子运动方向垂直于薄膜表面。由图3为水平方向辐照产生潜径迹过程,产生离子束经过四级磁铁聚束后垂直于PI窗口射出,过程中会有电子发散偏离垂直路线。从四级磁铁到辐照薄膜的垂直距离为250cm,薄膜高度为30cm,水平位置离子偏移的最大夹角 α 约为7°。图2为垂直方向辐照产生潜径迹过程,PI窗口宽度为4cm,垂直位置离子偏移的最大夹角 β 约为3.6°。不同路径能量的离子会对聚合物薄膜形成不同程度的辐照损伤,实验选取薄膜中心十平方厘米处的样品以减小误差。

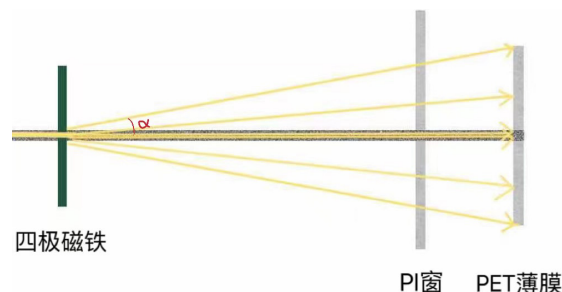


图1 水平方向辐照产生潜径迹过程

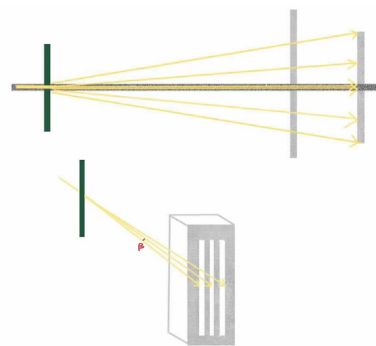


图2 垂直方向辐照产生潜径迹过程

离子束穿过辐照窗后能量有一定的衰减,通过使用SRIM-2013软件包中的 Ion Stopping & Range Tables 程序^[7-8]计算如图3,140MeV在12.5 μm 聚酰亚胺辐照窗内的能量损失为26.3MeV,穿过辐照窗后的离子束的剩余能量为113.7MeV。重离子辐照靶室为低真空靶室,真空度小于100Pa。从辐照窗到PET薄膜之间距离约为1cm,低真空空气对离子束能量的衰减可忽略不计。因此,辐照到PET薄膜上的离子束的能量为113.7MeV。

为了确定PET薄膜中³²S核径迹的基本属性,使用 Ion Stopping & Range Tables 程序计算了³²S离子在PET薄膜中的射程和能量损失率(线性能量转移值LET),计算结果见图4。可知,113.7MeV的³²S离子在PET薄膜材料中的射程为41.89 μm ,远大于PET薄膜厚度,离子穿透PET薄膜,形成贯通薄膜的核径迹。³²S离子穿透25 μm 厚的PET薄膜,

能量损失为 66.4MeV, 剩余能量为 47.3MeV, 平均能量损失率为 2.66keV/nm。离子能量损失率随离子射程的增加而增大; 离子射入薄膜时能量损失率最小, 为 2.31keV/nm; 离子穿出薄膜时能量损失率最小, 为 3.16keV/nm。

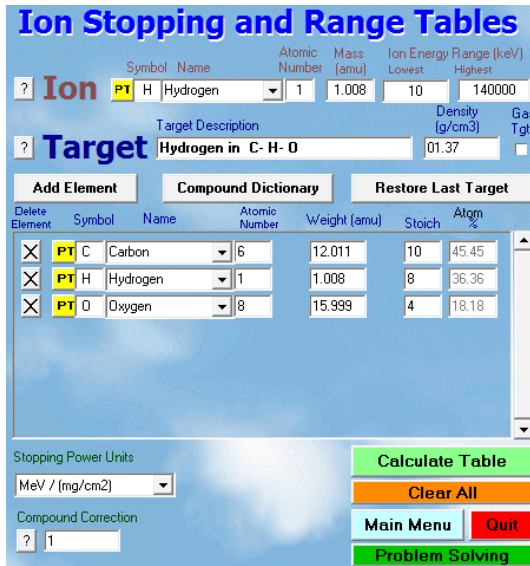


图 3 SRIM 软件计算界面

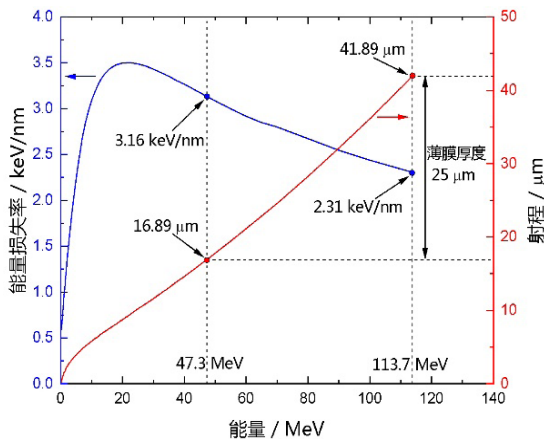


图 4 ^{32}S 离子在 PET 薄膜中的射程和能量损失率

3 热处理

实验采用自制加热器对经过 ^{32}S 离子辐照带有核径迹的 PET 薄膜进行热处理。图 5 给出了热处理示意图。其中, 加热器主体由导热性能好的纯铝材料制成, 形状为长方体, 端面为正方形, 在长度方向沿中心对称轴有一直径 10mm 的圆柱孔, 孔内贯穿一根不锈钢电加热棒。加热器长 240mm, 与薄膜接触面 (工作面) 的宽度为 $60 \pm 0.05\text{mm}$ 。与工作面相邻的一个侧面安装 PT100 铂电阻温度传感器, 用于测量加热器表面温度。由加热体的对称性可知, 传感器测量的温度与工作面的温度相同。加热器的温度使用 SHIMAX UP93 系列 0.1 级 PID 调节器进行控制。薄膜由步进电机驱动的精直丝杠滑台拉动, 匀速从加热器工作面紧密接触滑动经

过, 薄膜移动速度根据所需退火时间进行设定。

对 ^{32}S 离子辐照的 PET 薄膜裁切成长度约 30cm 的长条大样品。进行热处理时, 首先将加热器温度设定为所需热处理温度, 待 PID 调制器将加热器温度稳定到与设定温度偏差小于 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 时, 根据所需热处理时间, 计算并设定步进电机速度, 开启步进电使得薄膜移动一定距离 (约为加热器工作面宽度 5 倍), 从与工作面接触范围中部截取尺寸约为 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的薄膜作为样品, 用于径迹蚀刻速度测量。实验在 $70^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 范围内每隔 10°C 选取一个热处理温度, 样品热处理时间均为 3s; 为了比较径迹退火和没有退火的差别, 实验同时制作了未经热处理的样品。

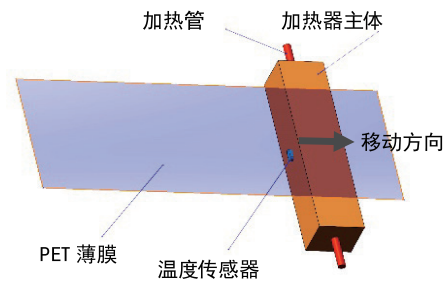


图 5 热处理示意图

研究中使用 COMSOL Multiphysics^[10] 计算了 PET 薄膜的导热情况, 用以确定薄膜与加热器接触后的温度变化情况。图 3 给出了温度为 180°C 时, $25\mu\text{m}$ 厚 PET 薄膜与加热器接触后短时间内的瞬态温度分布, 图中横坐标为薄膜厚度方向与加热器表面的距离, 纵坐标为薄膜内温度与恒温接触加热体温度 (180°C) 的温差。由该模拟计算结果可以看出, 薄膜只需很短的时间 (0.02s) 即可接近加热器体温度。这说明薄膜的升温时间与实验中设定的热处理时间相比很短, 可忽略不计。

4 蚀刻微孔形貌

核径迹热退火使得径迹蚀刻速度 V_t 有较大改变, 而对体蚀刻速度 V_b 影响不明显, 这使得蚀刻速度比 $R=V_t/V_b$ 改变较大, 会对核径迹蚀刻后得到的微孔的相貌有较大影响。本研究使用扫描电子显微镜对比观测未热处理和不同热处理辐照样品经相同蚀刻处理制备的核径迹微孔薄膜样品的表现形貌。为了能够比较明显地观测出不同样品之间形貌的差别, 实验中选用热处理时长均为 3s、热处理温度分别为 110°C 、 130°C 和 170°C 的三种辐照样品和未进行热处理的热辐照样品, 每种样品 2 片。蚀刻实验使用与电导蚀刻实验同样蚀刻液, 浓度 5mol/L 的 NaOH 水溶液, 蚀刻温度同样为 65°C 。为了保证蚀刻条件一致性, 将全部样品同时放入同一个蚀刻槽中蚀刻 180min。样品蚀刻完成后, 取出后立即使用 0.2mol/L 草酸水溶液浸泡 5 min, 然后用去离子水清洗 3 次, 再用真空干燥箱 60°C 烘干 30min, 最后放入密封袋保存备用。

选取 110℃、130℃和 170℃的三种辐照样片和未进行热处理的辐照样片蚀刻得到的核径迹微孔膜样品各 1 片使用扫描电子显微镜直接观测微孔的表观形貌。实验中使用的扫描电子显微镜为 TESCAN-VEGA3 扫描电子显微镜。VEGA3 配置有中间镜 (IML)，可以获得好的成像模式，能够实现超大视野、超大景深观察等功能，配备强大专业的电镜控制软件，便于图像抓取、加工、处理和分析。PET 核径迹微孔膜的绝缘性能较好，为了有利于样品观测，使用 (仪器) 在样品表面溅射厚度约 10 nm 的金镀层，以增加样品的导电性能。然后使用 VEGA3 扫描电子显微镜进行观测，图 6 给出了观察中采集的显微图像。

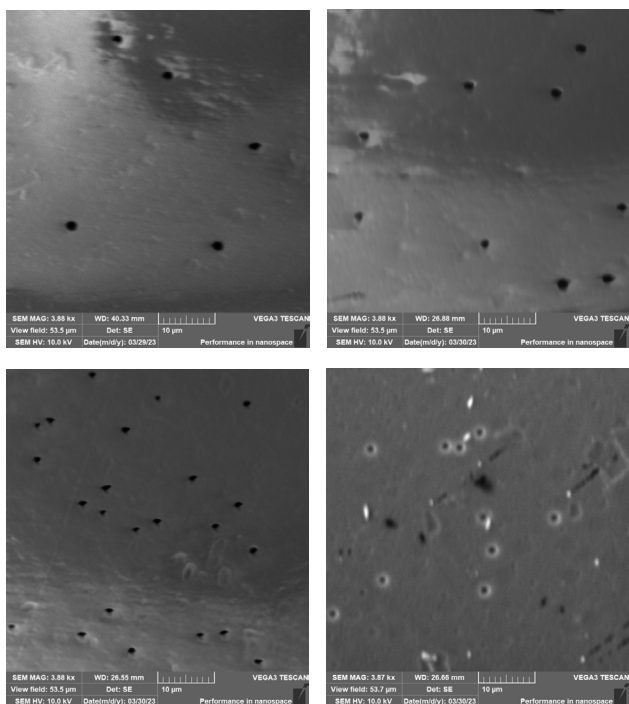


图 6 不同热处理的径迹蚀刻膜

注：图中依次为未经过热处理、110℃、130℃、170℃热处理的径迹蚀刻膜。

图 6 可看出，这组样品核径迹微孔在薄膜表面的开口大小有较明显的差别，未热处理样品的微孔开口最大，110℃、130℃、170℃热处理样品的微孔开口依次变小。电镜图像中蚀刻微孔开口大小的变化表明，热处理使核径迹发生退火，且随着热处理温度越高，核径迹退火越快。

由于扫描电镜景深的限制，直接观测核径迹微孔膜样品只能观测核径迹微孔距离膜表面较浅部位的形貌。为了能够观测微孔更深部位的相貌，本研究将核径迹微孔膜作为模板，采用与模板法制作纳米线一样的方法，制作铜微纳结构样品，复刻核径迹微孔形貌。然后，使用扫描电镜观测铜微纳结构样品，以揭示核径迹微孔较深部位的形貌。按照制作步骤描述铜微纳样品的制备原理：①准备核径迹微孔膜模板；②模板单面溅射导电金层，一般实验室研究可使用真空蒸发镀膜、真空溅射镀膜等方法实验；③模板有导电层一侧

安装导电金属箔作为电化学沉积镀膜阴极电极；④在微孔中电化学沉积材料，可以根据实验需要沉积多种材料，如铜、铬、镍等；⑤沉积支撑板，在微孔填满沉积材料后，继续沉积一层连成整体的材料形成支撑板；⑥分离沉积材料和核径迹微孔膜模板，得到微纳结构样品。图 7 给出了电化学沉积铜纳米结构样品电镀槽结构图。该电镀槽专门为本次实验设计，主体材料为亚克力有机玻璃，具有表面平整光滑密封性好，材料透明便于观察镀层生产情况的优点。电镀槽中间的镀膜区域为圆形，有效镀膜区域直径为 20mm。

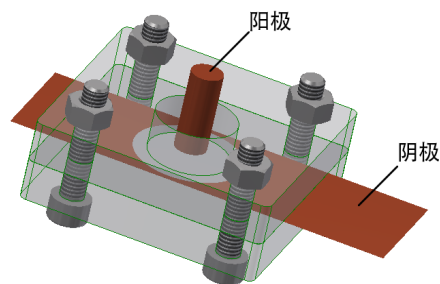


图 7 电化学沉积铜纳米结构样品电镀槽结构图

实验制备微纳结构样品所用核径迹微孔膜样品与扫描电子显微镜直接观测的样品按照同样的参数和处理过程制作。电镀槽的阳极均为纯铜条，阴极为 12 μm 锂离子电池用铜箔，电镀液为饱和 0.8mol/L (实际使用浓度是多少) 的 CuSiO₄。电化学沉积实验在室温下进行，电镀电压 1.0V，电镀过程中电流约为 20mA。经过 180min 电化学沉积，制备得到样品。本研究制作的核径迹微孔膜的微孔为纺锤形，中间细小，两端在膜表面的开口大。因此，实验中电沉积复制得到的铜微纳结构整体亦为纺锤形，中间细小，两端粗大。中间细小部位的强度也小，最容易断裂。实验利用样品的这特点，采用物理撕开的方法将上层的铜支撑层从模板上剥离下来，铜支撑层上即带有一半的微纳结构材料，即为本实验制备的复制了一半核径迹微孔形貌的铜微纳结构样品。用扫描电子显微镜对铜微纳结构样品进行观测，以了解核径迹微孔较深部位的形貌。实验所用电子显微镜与直接观测核径迹微孔膜相同。图 8 至图 10 给出了未进行热处理和经过 130℃和 170℃热处理的 3 种样品对应的铜微纳结构样品观测结果。

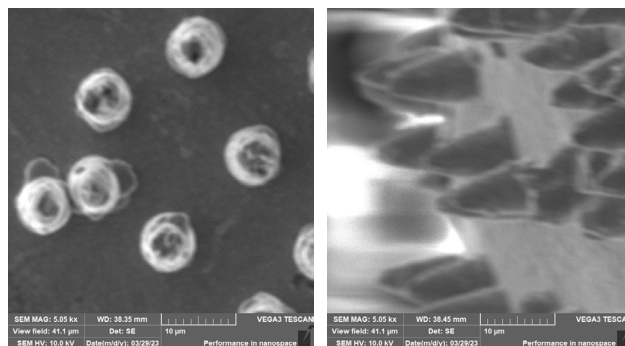


图 8 扫描电子显微镜下未热处理径迹蚀刻膜生长的纳米铜

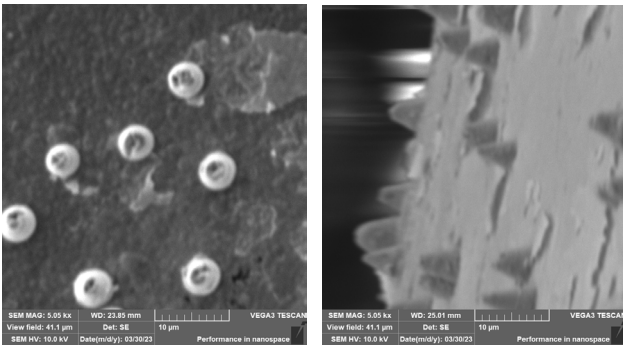


图9 扫描电子显微镜下热处理 130℃径迹蚀刻膜生长的纳米铜

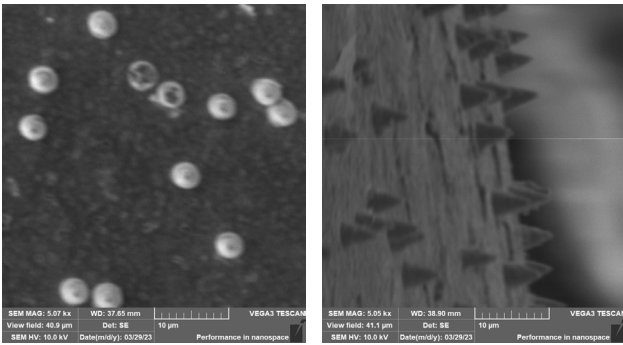


图10 扫描电子显微镜下热处理 170℃径迹蚀刻膜生长的纳米铜

通过观测纳米材料的正面与剖面，核孔形状为锥形孔，扫描电子显微镜下未经过热处理的纳米铜微锥底部直径约 $7.91 \mu\text{m}$ ，热处理 130°C 径迹蚀刻膜生长的纳米铜微锥底部直径约为 $5.5 \mu\text{m}$ ，热处理 170°C 径迹蚀刻膜生长的纳米铜微锥底部直径约为 $4.5 \mu\text{m}$ 。经过热处理的部位与未经热处理的径迹蚀刻孔之间有明显差异，经过热处理的径迹蚀刻膜比没有热处理电镀出的纳米铜直径更小，且随径迹膜热处理温度增加而减小。这也说明经过热处理后，PET 薄膜中的离子径迹发生了变化，出现了离子径迹退火效应，使得径迹蚀刻速率变小，反映在相应的核孔膜样品上即为微孔变小。可得出在相同的热处理时间下，随着温度的升高，离子径迹的热退火效应愈加明显。

5 结论

本工作使用能量为 113MeV 的 ^{32}S 离子在 $25\mu\text{m}$ 厚的 PET 薄膜中产生核径迹，对带有核径迹的薄膜施以不同温度和时间的热处理使核径迹热退火，采用电导法测量了热退火核径迹与未退火核径迹的蚀刻速度，研究 PET 中核径迹的热退火效果。 ^{32}S 核径迹存在热退火现象。热退火使核径迹内部因辐射损伤产生的断裂的化学键得以恢复，使径迹蚀刻速率变小，从而改变核径迹蚀刻微孔的形状。实验使用扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品的蚀刻微孔形貌。对样品使用常规双面蚀刻法在温度 65°C 、浓度 5mol/L 的 NaOH 水溶

液中蚀刻 180min ，制成核径迹微孔膜样品。使用两种方法观察核径迹蚀刻微孔的形貌。一种方法是使用电子显微镜直接观察核径迹微孔膜，未热处理样品的微孔最大， 110°C 、 130°C 、 170°C 热处理样品的微孔依次变小。蚀刻微孔的变化表明热处理使核径迹退火，热处理温度越高退火越快。另一种方法是核径迹微孔膜作为模板，使用电化学镀沉积制备纳米线的方法在核径迹微孔中沉积铜，制备复制核径迹蚀刻微孔形貌的铜样品，然后使用扫描电子显微镜观察铜样品。铜样品表面观察看到复制了半个核径迹微孔形貌的微圆锥，未进行热处理样品对应的微锥最大， 130°C 和 170°C 热处理样品的对应的微锥依次变小，与直接观察核径迹蚀刻微孔形貌结果一致。

PET 是一种综合性能优良的半结晶线型高分子聚合物材料，大量用于生产制造核径迹微孔膜。PET 作为一种通用塑料材料，容易受到温度影响。因此，PET 材料中的核径迹也容易受到温度的影响而出现热退火现象。PET 薄膜的玻璃化转变温度一般在 $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 。本研究中使用最低温度为 70°C ，该温度处于 PET 薄膜的玻璃化转变温度附近。通常认为，在玻璃化转变温度以下，高聚物处于玻璃态，分子链和链段都不能运动，构成分子的原子（或基团）只能在平衡位置振动。本研究组此前通过测量蚀刻微孔孔径（蚀刻微坑直径）的方法对 PET 薄膜中 ^{32}S 核径迹热退火效应进行了初步研究^[12]。本工作直接观测径迹蚀刻微孔来度量核径迹热退火效应，从实验上进一步确认 PET 薄膜中的核径迹有明显的热退火效应。为了在应用中避免热退火的不利影响或利用热退火改变核径迹的性能以实现特定功能，掌握 PET 材料中核径迹的退火规律具有重要应用价值。在核径迹微孔膜研究或生产中，可用核径迹热退火效应制作特定孔形和功能的核径迹微孔膜。本工作首次给出了 PET 薄膜中 ^{32}S 重离子核径迹不同退火条件下的径迹蚀刻速度实验数据，可供 PET 核径迹研究与应用参考。

参考文献

- [1] YOUNG D A. Etching of radiation damage in lithium fluoride[J]. Nature,1958(182):375-377.
- [2] DVORYASHIN A M, KOSAREV S A, TU-MANOV A A, et al. Track length distribution of U-235 fission fragments in Lavsans films[J]. Atomic Energy,2004,96(4):282-286.
- [3] P Iza, L S Farenzena, T Jalowy, K O Groeneveld, et al. Secondary ion emission dynamics model: A tool for nuclear track analysis[J]. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research,2006,245(1).
- [4] AFRA B, LANG M, RODRIGUEZ M, et al. Annealing kinetics of latent particle tracks in Durango apatite[J]. Physical Review B,2011(83):64116.
- [5] FARID S M. Annealing of heavy ion tracks in cellulose nitrate plastic track detectors[J]. Pramana,1985,25(3):259-265.
- [6] MO D, LIU J D, DUAN J L, et al. Fabrication of different pore

- shapes by multi-step etching technique in ion-irradiated PET membranes[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,2014(333):58-63.
- [7] Fleischer R L, Price P B, Walker R M. Effects of temperature, pressure, and ionization of the formation and stability of fission tracks in minerals and glasses[J]. J Geophys Res,1965,70(6):1497-1502.
- [8] Ketcham R A, Donelick R A, Carlson W D. Variability of apatite fission-track annealing kinetics: III. Extrapolation to geological time scales[J]. Am Mineral,1999,84(9):1235-1255.
- [9] Li Weixing, Cheng Yuanyuan, Feng Lei, et al. Alpha-decay induced shortening of fission tracks simulated by in situ ion irradiation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2021:299.
- [10] H A Khan, N A Khan, K Jami, et al. Annealing of heavy ion latent damage trails in muscovite mica and CR-39 plastic track detectors[J]. Nuclear Tracks and Radiation Measurements(1982),1984,8(1-4).
- [11] D A Syrtsova, V V Teplyakov, Yu K Kochnev, et al. Structure and properties of poly(4-methylpentene-1) track-etched membranes[J]. Petroleum Chemistry,2016,56(4).
- [12] 吴振东,梁海英,等.PET薄膜中³²S离子径迹的热退火效应[J].原子能科学,2019,53(11):2302-2308.