

PACS: 61.82.Pv; 25.40.Cj

## OXYGEN DEPLETION OF MYLAR UNDER BOMBARDMENT BY 1.0 AND 1.6 MeV PROTONS

**V.N. Bondarenko, A.V. Goncharov, V.I. Sukhostavets, S.G. Karpus, V.V. Kuzmenko,  
K.V. Shebeko**

*National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"*

*1, Akademicheskaya st., Kharkov 61108, Ukraine*

*E-mail: [goncharov@kipt.kharkov.ua](mailto:goncharov@kipt.kharkov.ua)*

*Received March 17, 2015*

Oxygen losses in polyethylene terephthalate (PET, Mylar,  $(C_{10}H_8O_4)_n$ ) samples under proton bombardment in vacuum were studied with proton energies 1.0 and 1.6 MeV, in the fluence range from  $5 \cdot 10^{12}$  to  $2.6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> at the current density 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. The oxygen depletion was investigated *in situ* by proton backscattering spectrometry. The relation between oxygen content  $n$  and the fluence  $\phi$  was studied for the nearsurface layer of a sample (up to 0.9  $\mu$ m for 1.0 MeV proton energy, and 1.9  $\mu$ m for 1.6 MeV energy). Approximation  $n=n_0 \exp(-\sigma\phi)$  was used at the initial section of the  $n(\phi)$  dependence (up to 20% oxygen content decreasing). Here  $\sigma$  is the oxygen depletion cross section. The measured cross section values equal  $1.1 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> ( $\pm 12\%$ ) for 1.0 MeV proton energy, and  $4.2 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> ( $\pm 15\%$ ) for 1.6 MeV energy.

**KEY WORDS:** irradiation, mylar, proton, backscattering, oxygen depletion cross-section

### РАДІАЦІЙНЕ ЗБІДНЕННЯ МАЙЛАРУ ПО КИСНЮ ПІД ДІЄЮ ОПРОМІНЮВАННЯ ПРОТОНАМИ З ЕНЕРГІЄЮ 1,0 ТА 1,6 МеВ

**В. Бондаренко, О.В. Гончаров, В.І. Сухостаєць, С.Г. Карпусь, В.В. Кузьменко, К.В. Шебеко**

*Національний Науковий Центр "Харківський фізико-технічний інститут"*

*вул. Академічна 1, м. Харків 61108, Україна*

Досліджені втрати кисню в зразках майлару,  $(C_{10}H_8O_4)_n$ , під дією бомбардування протонами з енергією 1,0 та 1,6 МеВ у вакуумі в діапазоні флюенсів від  $5 \cdot 10^{12}$  до  $2,6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> при густині струму 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Збіднення по кисню вивчалось *in situ* за допомогою спектрометрії зворотного розсіювання протонів. Співвідношення між вмістом  $n$  кисню та флюенсом  $\phi$  досліджувалось для приповерхневого шару зразку (0,9 мкм для енергії протонів 1,0 МеВ та 1,9 мкм для енергії 1,6 МеВ). Використовувалась апроксимація  $n=n_0 \exp(-\sigma\phi)$  на початковій дільниці залежності  $n(\phi)$  (до 20%-ного зменшення вмісту кисню). Тут  $\sigma$  – переріз збіднення по кисню. Виміряні величини перерізів склали  $1,1 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> ( $\pm 12\%$ ) для енергії протонів 1,0 МеВ та  $4,2 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup> ( $\pm 15\%$ ) для енергії 1,6 МеВ.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** опромінення, майлар, протон, зворотне розсіювання, переріз збіднення по кисню

### РАДИАЦИОННОЕ ОБЕДНЕНИЕ МАЙЛАРА ПО КИСЛОРОДУ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 1,0 И 1,6 МэВ

**В.Н. Бондаренко, А.В. Гончаров, В.И. Сухостаєць, С.Г. Карпусь, В.В. Кузьменко, К.В. Шебеко**

*Національний науковий центр «Харьковский физико-технический институт»*

*ул. Академическая 1, г. Харьков 61108, Украина*

Исследованы потери кислорода в образцах майлара,  $(C_{10}H_8O_4)_n$ , под действием бомбардировки протонами с энергией 1,0 и 1,6 МэВ в вакууме в диапазоне флюенсов от  $5 \cdot 10^{12}$  до  $2,6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> при плотности тока 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Обеднение по кислороду изучалось *in situ* с помощью спектрометрии обратного рассеяния протонов. Соотношение между содержанием  $n$  кислорода и флюенсом  $\phi$  исследовалось для приповерхностного слоя образца (0,9 мкм для энергии протонов 1,0 МэВ и 1,9 мкм для энергии 1,6 МэВ). Использовалась аппроксимация  $n=n_0 \exp(-\sigma\phi)$  на начальном участке зависимости  $n(\phi)$  (до 20%-ного уменьшения содержания кислорода). Здесь  $\sigma$  – сечение обеднения по кислороду. Измеренные величины сечений составили  $1,1 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> ( $\pm 12\%$ ) для энергии протонов 1,0 МэВ и  $4,2 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup> ( $\pm 15\%$ ) для энергии 1,6 МэВ.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** облучение, майлар, протон, обратное рассеяние, сечение обеднения по кислороду

Пучки ускоренных ионов широко применяются для модификации свойств полимеров: изменения их электрических, адгезионных, прочностных и прочих характеристик [1-2].

В изучении изменения свойств полимеров под облучением особое место занимают исследования, связанные с облучением протонами и ионами гелия. Дело в том, что эти ионы относятся к основным составляющим как солнечного ветра, где энергия данных ионов невелика (электронвольты и десятки электронвольт), так и космического излучения, в котором энергия ионов изменяется в очень широких пределах и достигает  $10^{11}$  ГэВ [3].

Поскольку полимерные материалы применяются в качестве защитных покрытий космических аппаратов и солнечных панелей, то изучение радиационной деградации полимеров под действием потоков ионов водорода и гелия имеет не только научное, но и практическое значение.

Известно, что радиолиз полимеров под действием облучения происходит с выделением газообразных продуктов и, соответственно, с изменением элементного состава вещества материала [4-5]. Для каждого из элементов этот процесс происходит в несколько этапов. Основными из них являются: а) отделение от

макромолекул фрагментов вещества в виде свободных радикалов, содержащих атомы данного элемента; б) миграция этих радикалов и их объединение с такими же или иного типа радикалами в стабильные газообразные молекулы; в) диффузия этих молекул с выходом на поверхность и сублимацией в окружающее пространство (атмосферу или вакуум). Из рассмотренных этапов лишь первый представляет собой чисто радиационный процесс.

Для разных элементов вследствие конкуренции рассмотренных процессов с процессами рекомбинации свободных радикалов (т.е. их повторного присоединения к макромолекулам) возможно как относительное обеднение остающегося вещества некоторыми из этих элементов (водородом, кислородом), так и обогащение (углеродом).

Константы, характеризующие процесс обеднения конкретного полимера разными элементами для заданного типа и энергии облучения, можно определять либо используя масс-спектрометрию газообразных продуктов выделения [5-6], либо с помощью элементного анализа вещества, остающегося после облучения. Для элементного анализа полимеров чаще всего используются ядерно-физические методы анализа (ЯФМА), такие как спектрометрия обратнорассеянных ионов [7], ядерные реакции [8-9], метод ядерной отдачи [9-10]. Такого рода константы необходимы при построении реалистичных моделей, позволяющих прогнозировать деградацию полимеров под облучением.

Обычно для достижения быстрых изменений в свойствах полимеров при облучении используются тяжелые ионы инертных газов. Однако, если облучение производится с целью изучения механизмов процессов, происходящих при этом в полимере, то очевидно, что облучение легкими ионами является более "щадящим" инструментом, поскольку производимая ими ионизация вещества существенно меньше.

Целью настоящей работы было изучение процесса радиационного обеднения по кислороду такого полимера как майлар (полиэтилентерефталат;  $(C_{10}H_8O_4)_n$ ) под действием облучения протонами с энергией 1,0 МэВ и 1,6 МэВ в вакууме. Предполагалось изучение начальной стадии процесса, когда относительное изменение содержания кислорода является небольшим.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Известно, что образцы полимеров, облученные в вакууме, при переносе их в атмосферу, испытывают доокисление [5]. Поэтому во избежание систематических погрешностей проведение элементного анализа образцов по кислороду желательно проводить *in situ* – в нашем случае это означает проведение анализа в той же камере, где проводится облучение, и без нарушения вакуума.

В случае полимеров наиболее приемлемым методом для такого анализа является спектрометрия обратнорассеяния (ОР) протонов, т.е. тех же частиц, которыми проводится облучение. Это приводит к дополнительному преимуществу в эксперименте: облучение и анализ производятся одновременно. К сожалению, в этом случае традиционное облучение путем сканирования пучка по поверхности мишени нельзя использовать из-за существенного искажения спектров ОР при таком сканировании. Если же использовать пучок без сканирования, то возникает проблема неравномерности облучения в облучаемом пятне.

В работах [7,11] это противоречие было преодолено через определение некоторой эффективной площади облучения  $A_{eff}$  из данных предварительного измерения двумерного распределения интенсивности пучка в плоскости мишени.

Изучение кинетики радиационного обеднения майлара по кислороду проводилось на универсальной камере для ЯФМА [12] на протонном пучке ускорителя "Сокол" ННЦ ХФТИ [12,13]. Откачка камеры до остаточного давления  $10^{-4}$  Па обеспечивалась турбомолекулярным насосом и азотной ловушкой, расположенной над держателем мишени.

Сколлимированный пучок протонов диаметром около 2 мм падал на исследуемую мишень перпендикулярно ее поверхности. Предварительные эксперименты продемонстрировали сравнительно быстрое уменьшение содержания кислорода в веществе образца под облучением. Поэтому в основных измерениях средний ток пучка был уменьшен до 20-25 нА, что соответствует плотности тока порядка 1 мкА/см<sup>2</sup>.

Для корректного измерения флюенса облучения необходимо тщательное мониторингирование количества протонов пучка, упавших на мишень-образец. В нашем случае оно проводилось путем регистрации протонов, рассеянных на вспомогательной танталовой мишени, периодически перекрывающей пучок (частота перекрытия пучка составляет 1 Гц, а относительное время перекрытия – 7%). Узел системы мониторингирования установлен перед входом в камеру мишеней. Такого рода методика позволяет контролировать количество ионов, упавших на мишень из вещества с плохой электрической проводимостью даже в случае толстой мишени. Подробно система мониторингирования описана в нашей работе [11]. Для каждой энергии ионов эта система калибруется на пучке путем одновременного измерения количества электрического заряда пучка, собранного с цилиндра Фарадея, временно устанавливаемого на месте мишени-образца.

При заданной энергии пучка протонов предварительно измерялось двумерное распределение интенсивности тока пучка в плоскости мишени. Как и в работе [11] это распределение определялось путем измерения выхода характеристического рентгеновского излучения от специальной молибденовой мишени малых размеров, перемещаемой в двух взаимно перпендикулярных направлениях поперек пучка. В этой работе

было показано, что это распределение демонстрирует долговременную стабильность при выбранном режиме работы ускорителя “Сокол”.

Для облучения использовались образцы майларовой пленки толщиной 7 мкм. При такой толщине протоны пучка свободно проходили через пленку, и накопление дополнительного водорода в веществе пленки практически не имело места.

Поскольку майлар является диэлектриком, то бомбардировка пленки-образца должна сопровождаться накоплением электрического заряда в облучаемой области вследствие эмиссии вторичных электронов. Обычно такая зарядка мишени приводит к некоторым искажениям в измеряемых спектрах ОР. Для уменьшения этого эффекта на поверхность пленки был нанесен тонкий слой алюминия, обеспечивающий стекание заряда из облучаемой области на заземленный держатель мишени. Толщина этого слоя была определена с помощью резерфордского обратного рассеяния ионов гелия с энергией 1,6 МэВ и составила 80 нм. Расчет показывает, что изменение энергии протонов пучка в этом слое является незначительным (4 кэВ при энергии 1,0 МэВ и 3 кэВ при энергии 1,6 МэВ).

Образец пленки диаметром 18 мм закреплялся в алюминиевом держателе. Относительно большой диаметр образца позволял свести к минимуму фон в спектрах ОР, связанный с рассеянием протонов пучка на держателе.

Перед облучением образец выдерживался в вакууме не менее 24 часов для удаления абсорбированных атмосферных газов и влаги.

В процессе облучения периодически измерялись спектры ОР протонов с помощью поверхностно-барьерного детектора, установленного под углом  $170^\circ$  по отношению к пучку. Время набора спектра составляло 100 секунд. По завершению набора каждого спектра пучок временно перекрывался, спектр переносился в базу данных и записывались текущие показания монитора экспозиции. С использованием калибровочного коэффициента показания монитора можно было пересчитать в заряд  $Q$  протонов, упавших на мишень во время облучения.

На рис. 1 представлены характерные спектры ОР от майларовой мишени, измеренные в процессе облучения. В спектрах проявляются характерные “ступеньки”-континуумы, обусловленные рассеянием протонов на ядрах атомов углерода  $^{12}\text{C}$  и кислорода  $^{16}\text{O}$ , входящих в состав вещества майлара, и узкий пик, обусловленный рассеянием на поверхностном слое алюминия. Особенности, связанные с рассеянием на других изотопах углерода и кислорода не проявляются ввиду относительно малого естественного содержания этих изотопов.

В процессе облучения постепенно понижалась высота ступеньки кислорода, что связано с уменьшением содержания кислорода в веществе образца, а также несколько сужалась область континуума, связанная с рассеянием на углероде, что свидетельствует о частичной потере углерода веществом образца. В основном, она связана с улетучиванием молекул углеводородов, CO и CO<sub>2</sub>, образующихся в процессе радиолитического разложения.

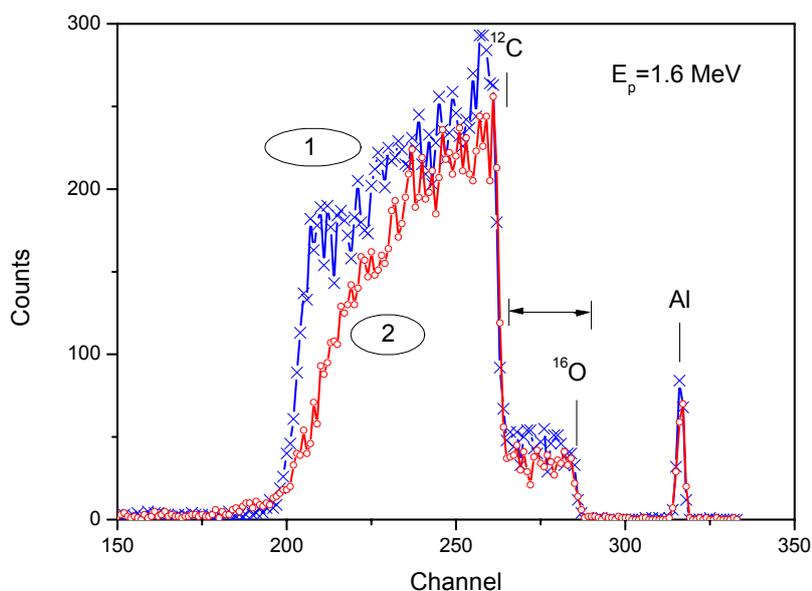


Рис. 1. Энергетические спектры обратно рассеянных протонов для энергии пучка 1,6 МэВ, измеренные от майларовой пленки в начале облучения (1) и после облучения флюенсом  $2,64 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (2). Стрелкой показана область спектра, в пределах которой определялся выход  $Y$  обратного рассеяния на атомах кислорода путем суммирования выходов в отдельных каналах.

Статистика в спектрах является не очень высокой из-за небольшого времени набора и относительно слабого тока пучка, но последние нельзя было увеличивать из-за достаточно быстрого изменения спектров в процессе облучения. Тем не менее, и такая статистика позволяла обрабатывать спектры с целью определения текущего выхода ОР на кислороде.

Интервал энергий протонов, по которому проводилось усреднение искомого сечения обеднения на кислороде, оценивался из ширины области поканального суммирования выходов (см. рис. 1 и 3-ю колонку табл. 1).

Таблица 1.

Режимы, использовавшиеся при облучении пленок майлара протонами (приведенные погрешности соответствуют одному стандартному отклонению). Эффективная площадь вычислялась из выражения (7) (см. ниже).

Энергия протонов, МэВ	Толщина слоя майлара, соответствующая поканальному суммированию, мкм	Сброс энергии протонов в данном слое, кэВ	Ток пучка, нА	Средняя нагрузка детектора, имп./сек.	Эффективная площадь пучка, мм <sup>2</sup>
1,0	0,9	20	20-23	200	4,2 (± 2,6%)
1,6	1,9	45	22-26	150	2,9 (± 1,6%)

### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Для описания зависимости некоторой характеристики  $I$  вещества облучаемого образца от флюенса  $\phi$  на начальной стадии облучения чаще всего используется однопараметрическое представление

$$I(\phi) = I_0 e^{-\sigma\phi}, \quad (1)$$

где  $I_0$  – исходное значение переменной  $I$ ;  $\sigma$  – некоторое сечение данного радиационного процесса. Эта зависимость вытекает из пропорциональности изменения  $dI$  переменной  $I$  величине самой переменной:

$$dI = -\sigma I d\phi, \quad (2)$$

где в данной зависимости  $\sigma$  играет роль коэффициента пропорциональности.

Так, в работе [5] подобным образом было введено сечение обеднения водородом вещества облучаемых полимерных пленок, а в работе [14] – сечение, описывающее изменение интенсивности характерных линий в рамановских спектрах, которые измерялись в процессе облучения полимера.

Аналогичным образом для описания обеднения полиимида по кислороду под действием протонного облучения в работе [7] также было введено соответствующее сечение.

При малых значениях флюенса тормозная способность протонов в веществе пленки практически не изменяется. Поэтому аналитический сигнал (выход  $Y$  обратно рассеянных протонов на участке спектра, относящемся к рассеянию на кислороде) пропорционален содержанию кислорода в веществе образца. Соответственно, искомым параметр  $\sigma^{depl}$ , характеризующий радиационное обеднение полимера по кислороду, можно найти из экспериментальной кривой

$$Y(\phi) = Y_0 \exp(-\sigma^{depl} \phi), \quad (3)$$

где  $Y_0$  – значение выхода ОР в самом начале облучения.

При  $(Y_0 - Y)/Y_0 < 0,2$  зависимость (3) можно заменить линейной зависимостью

$$Y(\phi) \cong Y_0 - b\phi, \quad (4)$$

где

$$b = Y_0 \sigma^{depl}. \quad (5)$$

При этом различие между (3) и (4) не превышает 2%. Выражение (4) удобно тем, что в этом случае для получения величин подгоночных параметров  $Y_0$  и  $b$  и их погрешностей  $\delta Y_0$  и  $\delta b$  можно использовать метод наименьших квадратов в его линейном варианте [15].

Как показано в работе [7] при неравномерном распределении тока по поперечному сечению пучка, что имеет место и в нашем случае, в выражении (4) флюенс  $\phi$  должен быть заменен на эффективный флюенс

$$\phi_{eff} = \frac{Q}{zeA_{eff}}, \quad (6)$$

где  $Q$  – заряд ионов пучка, упавших на мишень в процессе облучения;  $z$  – степень ионизации ионов (для протонов  $z=1$ );  $e$  – элементарный заряд. В данном выражении эффективная площадь  $A_{eff}$  пучка на мишени определяется по формуле

$$A_{eff} = \frac{\left( \iint_A \varphi(x, y) dx dy \right)^2}{\iint_A \varphi^2(x, y) dx dy}, \quad (7)$$

где  $\varphi(x, y)$  представляет собой распределение плотности тока пучка (в относительных единицах) в плоскости мишени, а  $x$  и  $y$  – координаты, поперечные по отношению к направлению пучка [7].

Выражения (4-7) использовались нами при обработке экспериментальных кривых и определении из них сечения  $\sigma^{depl}$ .

Относительная погрешность искомого сечения определялась, исходя из независимости вкладов всех основных погрешностей, т.е. с помощью выражения

$$\frac{\delta\sigma^{depl}}{\sigma^{depl}} = \sqrt{\left(\frac{\delta Y_0}{Y_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\delta A_{eff}}{A_{eff}}\right)^2}, \quad (8)$$

где первые два слагаемых под корнем вытекают из выражения (5), а последние два – из учета погрешности флюенса, которая, в свою очередь, определяется погрешностями системы мониторинга тока пучка (1,5 %) и эффективной площади пучка на мишени (см. табл. 1). Для результатов измерений, представленных ниже, погрешность сечения определялась, в основном, вторым членом под корнем.

Отметим, что в области энергий пучка протонов 1,0–1,6 МэВ, в которой проводились данные измерения, сечения упругого рассеяния протонов на ядрах  $^{16}\text{O}$  не являются резерфордскими, но это не влияет на обработку результатов, поскольку данные измерения являются относительными.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости  $Y(\phi)$ , полученные в экспериментах по облучению протонами на начальной стадии облучения.

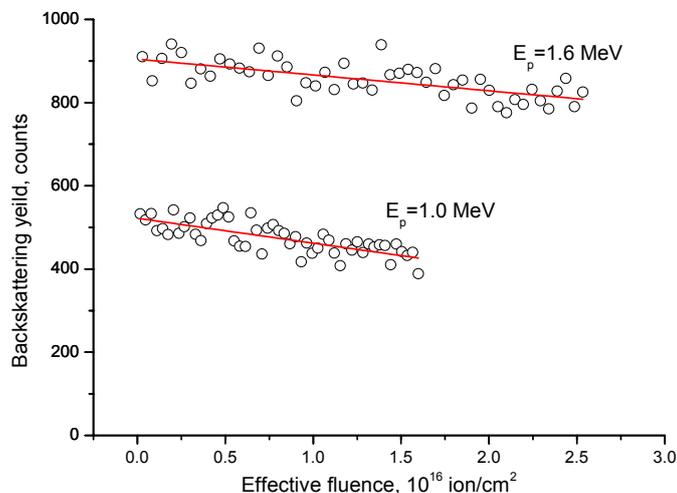


Рис. 2. Зависимость выхода протонов, рассеянных на ядрах атомов кислорода, входящих в состав вещества майларовой пленки, от величины эффективного флюенса облучения протонами с энергией 1,0 МэВ и 1,6 МэВ. Прямые представляют собой результаты подгонки по методу наименьших квадратов.

Статистические флуктуации выхода ОР, проявляющиеся в измеренных зависимостях, обусловлены достаточно низкими сечениями упругого рассеяния протонов на ядрах  $^{16}\text{O}$  и коротким временем набора спектров. Но можно видеть, что в обоих случаях наблюдается устойчивая тенденция к уменьшению выхода ОР с ростом флюенса облучения.

Результаты обработки экспериментальных зависимостей представлены в таблице 2.

Из таблицы видно, что сечение радиационного обеднения по кислороду (как и тормозная способность протонов, которая данной области энергий имеет ионизационный характер), имеет тенденцию к уменьшению с ростом энергии протонов. Аналогичная тенденция по отношению к радиационному обеднению полимера водородом при бомбардировке ионами разных типов отмечалась и в работе [16].

Но следует отметить, что в нашем случае при увеличении энергии протонов с 1,0 до 1,6 МэВ тормозная способность уменьшается примерно на 40%, а сечение радиационного обеднения – в 2,6 раза. Т.е. нельзя утверждать, что в данном радиационном процессе ионизационный фактор является определяющим.

Таблица 2.

Параметры, характеризующие эксперименты по протонному облучению пленок майлара, и результаты обработки экспериментальных зависимостей (приведенные погрешности соответствуют одному стандартному отклонению).

Энергия протонов, МэВ	Тормозная способность майлара, кэВ/мкм	Общее время облучения, сек	Общий эффективный флюенс, ион/см <sup>2</sup>	Соответствующее уменьшение содержания кислорода в веществе	Сечение радиационного обеднения майлара по кислороду, см <sup>2</sup>
1,0	33,9	5000	$1,62 \cdot 10^{16}$	18%	$1,1 \cdot 10^{-17} (\pm 12\%)$
1,6	24,7	4900	$2,64 \cdot 10^{16}$	11%	$4,2 \cdot 10^{-18} (\pm 15\%)$

Данные по радиационному обеднению полимеров по кислороду являются немногочисленными. Согласно работе [17] при радиоллизе плексигласа (полиметилметакрилат, РММА;  $(C_4H_8O_2)_n$ ) кислород выделяется, в основном, в виде СО и СО<sub>2</sub> в соотношении, приблизительно, 3:2. Из аминокислот выделение кислорода происходит, в основном, в виде СО<sub>2</sub> [18], несмотря на то, что в молекулярной структуре аминокислот кислород находится не только в виде карбонильных групп С=О, но и в виде гидроксильных групп –ОН.

Чтобы каким-то образом проводить сопоставление данных по радиационному обеднению разных полимеров, нужно, прежде всего, исходить из структурных формул полимеров и энергий связи атомов в этих структурах. Характерная для майлара структура представлена на рис. 3. Отметим, что в исходной структуре майлара ни один из атомов кислорода не имеет связи с атомами водорода.

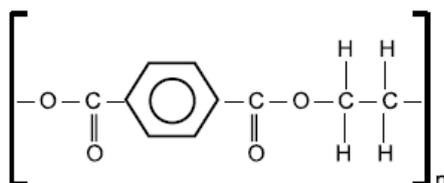


Рис. 3. Структурная формула майлара.

Можно видеть, что в исходном состоянии макромолекул майлара половина атомов кислорода входит в состав карбонильных групп (энергия этой двойной связи составляет около 7,5 эВ [19]). Другая же половина – встроена в основную цепочку в составе фрагментов -С-О-С-, являющихся своеобразными “мостиками” между разными частями макромолекулы. Одна из этих частей состоит из бензольного кольца с присоединенными к нему двумя карбонильными группами, а другая – состоит из двух групп СН<sub>2</sub>. Непосредственными соседями каждого из атомов кислорода, входящих в состав группы -С-О-С-, являются два атома углерода (энергия каждой из отдельных связей С–О составляет около 3,6 эВ, т.е. несколько меньше половины энергии двойной связи в группе С=О).

Таким образом, в составе карбонильных групп атомы кислорода связаны сильнее, чем в “мостовых” участках. Поэтому следует ожидать, что разрушение таких групп под действием облучения должно происходить с меньшей интенсивностью, чем разрушение групп -С-О-С-. И действительно, в работе [20], в которой с помощью рамановской спектроскопии изучалась эволюция характерных линий плексигласа под облучением, наблюдалось более быстрое ослабление интенсивности линии 800 см<sup>-1</sup>, характеризующей “мостовой” участок, по сравнению с линией 1730 см<sup>-1</sup>, характеризующей карбонильные группы.

Слабое влияние облучения на карбонильные группы макромолекул полимеров отмечалось и в работе [5].

Заметим, что в структуре такого полимера как полиимид (каптон) относительное содержание кислорода в составе карбонильных групп составляет уже не половину, а 80 %. Возможно, именно поэтому полиимид имеет большую радиационную стойкость (обзор по радиационным испытаниям полиимида представлен в работе [21]).

Постепенное уменьшение содержания кислорода в полиимиде при бомбардировке тяжелыми ионами (ионы С<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> с энергией 100 кэВ) наблюдалось в работе [22]. При флюенсах порядка 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> содержание кислорода падало в 3-4 раза по сравнению с исходным материалом. Авторы работы [22] не приводят величины соответствующих сечений обеднения по кислороду, но используя их экспериментальные кривые, можно сделать оценку этих сечений. Для тех условий, в которых проводилось облучение, величины сечений составляют 10<sup>-16</sup> см<sup>2</sup> по порядку величины, т.е. на порядок больше сечений, полученных в настоящей работе, для случая облучения протонами. Этим подтверждается высказанный нами выше тезис о более “щадящем” режиме облучения при использовании легких ионов.

Если же сравнивать данные по радиационному обеднению полимеров по кислороду с аналогичными данными по водороду, то радиолиз с выделением водорода является гораздо более быстрым процессом. Так величины соответствующих сечений, измеренные в работе [5] на полистироле и плексигласе, на 2 порядка больше, чем полученные в настоящей работе сечения обеднения майлара по кислороду.

Подчеркнем, что в обоих случаях речь идет о начальных стадиях облучения.

В последние годы в попытке найти модель, описывающую измеряемые кинетические зависимости типа (1) не только на начальной стадии облучения, но и в более широком диапазоне флюенсов, все чаще применяется так называемая BMR модель [16]. Она описывается не одним свободным параметром  $\sigma^{depl}$ , как простая модель (1), а некоторыми двумя свободными параметрами.

В частности, BMR модель использовалась при подгонке экспериментальных зависимостей содержания кислорода в майларовой пленке от флюенса при облучении дейтеронами с энергией 1,6 МэВ, измеренных с помощью ядерной реакции  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$  [8]. Однако при тщательном рассмотрении этих подгонок можно видеть, что успех в описании экспериментальной кривой в широком диапазоне флюенсов достигается ценой значительного отклонения подгоночных значений от экспериментальных в области малых флюенсов, т.е. на начальной стадии облучения.

Представляется, что с точки зрения уточнения количественных соотношений между вероятностями различных фундаментальных процессов, происходящих при ионной бомбардировке полимеров, именно эта стадия представляет больший интерес, поскольку свойства полимера на этой стадии все еще близки к свойствам исходного полимера, в то время как на более поздних стадиях, характеризующихся существенной потерей вещества при радиолизе, вещество пленки приобретает уже новые свойства. В частности, это сказывается на электропроводности [1,23,24], прочности и прочих свойствах материала.

Если же проанализировать начальный участок измеренной в работе [8] зависимости выхода реакции  $^{16}\text{O}(d,p_1)$  от флюенса дейтеронов, то искомое сечение обеднения майлара по кислороду оказывается равным примерно  $5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ . Согласие с нашими данными можно считать удовлетворительным, учитывая несколько отличающиеся типы первичных ионов пучка и возможное некоторое различие в физико-химических свойствах использовавшихся пленок майлара.

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведены измерения кинетик радиационного обеднения по кислороду такого широко используемого полимера, как майлар, на начальной стадии облучения протонами с энергией 1,0 и 1,6 МэВ.

Обработка этих зависимостей позволила получить данные по соответствующим сечениям радиационного процесса.

Применение спектрометрии обратно рассеянных протонов позволило непрерывно контролировать содержание кислорода в образцах в процессе самого их облучения.

Полученные данные могут быть полезными при разработке реалистичных моделей для описания радиационного влияния на полимеры.

Авторы выражают признательность персоналу ускорителя “Сокол” за содействие в проведении измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vencatesan T., Forrest S.R., Kaplan M.L., Murray C.A., Shmidt P.H., Wilkens B.J. Ion-beam-induced conductivity in polymer films // J. Appl. Phys. - 1983. - Vol.54. - No.6. - P.3150-3153.
2. Popok V.N., Azarko I.I., Hajbullin R.I. Vliyanie vysokih doz implantacii i plotnosti toka na svojstva plenok poliimida // ZhTF. - 2002. - T.72. - Vyp.4. - S.88-93.
3. Akasofu S.I., Chepmen S. Solnechno-zemnaja fizika. Chast' 1/ Per. s angl. - M.: Mir, 1974. - 384 s.
4. Mahlis F.A. Radiacionnaja fizika i himija polimerov. - M.: Atomizdat, 1972. - 328 s.
5. Davenas J., Thevenard P., Boiteux G., Fallavier V., Lu X.L. Hydrogenated carbon layers produced by ion beam irradiation of PMMA and polystyrene films // Nucl. Instr. and Meth. - 1990. - Vol.B.46. - P.317-323.
6. Foti A.M., Milano F., Torrisi L. Amino acid decomposition induced by keV ion irradiation // Nucl. Instr. and Meth. - 1990. - Vol.B.36. - P.361-363.
7. Bondarenko V.N., Goncharov A.V., Suhostavec V.I. Opredelenie sechenij radiacionnogo obednenija polimerov otdel'nymi elementami iz dannyh analiza na puchke uskorennyh ionov // Yaderna fizika ta energetika. - 2007. - No.1(19). - S.134-139.
8. Abdessalam M., Djebara M., Chami A.C., Siad M. Irradiation damage induced on polyethylene terephthalate by 1.6 MeV deuteron ions // Nucl. Instr. and Meth. - 2008. - Vol.B266. - P.3981-3987.
9. Abdessalam M., Stoquert J.P., Chami S., Djebara M., Chami A.C., Siad M. Method to measure composition modifications in polyethylene terephthalate during ion beam irradiation // Nucl. Instr. and Meth. - 2009. - Vol.B267. - P.108-112.
10. Watamori M. Change of hydrogen concentration after ion beam irradiation on polyimide films with 100-4000C annealing // Nucl. Instr. and Meth. - 2006. - Vol.B249. - P.158-161.
11. Bondarenko V.N., Goncharov A.V., Suhostavec V.I. Izmerenie raspredeleniya plotnosti toka po poperechnomu secheniyu puchka uskorennyh ionov // The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”. – 2013. – No.1069. – Iss.4(60). – S.35-40.
12. Bondarenko V.N., Glazunov L.S., Goncharov A.V., Zac A.V., Kolot V.Ja., Kuz'menko V.V., Levenec V.V., Omel'nik A.P., Pistrjak V.M., Suhostavec V.I., Shhur A.A. Analiticheskaja ustanovka dlja jaderno-fizicheskikh metodov analiza // Nauchnye vedomosti (Belgorodskij gosudarstvennyj universitet), seriya “Fizika”. - 2001. - No.2(15). - S.86-92.

13. Batvinov L.P., Vergunov A.D., Glazunov L.S., Zac A.V., Levchenko Ju.Z., Novikov M.T., Pistrjak V.M., Storizhko V.E., Chekanov S.Ja. Malogabaritnyj elektrostatičeskij uskoritel' na 2 MjeV gorizonta'nogo tipa (predvaritel'nye ispytaniya) // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: tehnika fizičeskogo eksperimenta. - 1985. - Vyp.1(22). - S.26-28.
14. Foti G., Reitano R. Structure and bonding in ion irradiated polystyrene // Nucl. Instr. and Meth. - 1990. - Vol.B46. - P.306-308.
15. Hudson D. Statistika dlja fizikov: Per. s angl.-M.: Mir, 1967. - 243 s.
16. Adel M.E., Amir O., Kalish R. Ion-beam-induced hydrogen release from a-C:H: A bulk molecular recombination model // J. Appl. Phys. - 1989. - Vol.66. - P.3248-3251.
17. Henli Je., Dzhonson Je. Radiacionnaja himija: Per. s angl.-M.: Atomizdat, 1974. - 387s.
18. Foti A.M., Milano F., Torrisi L. Amino acid decomposition induced by keV ion irradiation // Nucl. Instr. and Meth. - 1990. - Vol.B46. - P.361-363.
19. Fichini Zh., Lambrozo-Bader N., Depeze Zh.-K. Osnovy fizičeskoj himii: Per. s franc.-M.: Mir, 1972. - 310 s.
20. Lehouckey E.M., Reid I., Hill I. Physical and chemical aspects of PMMA vapour development // Nucl. Instr. and Meth. - 1990. - Vol.B46. - P.364-368.
21. Du Pont Product Bulletin 1988 Kapton polyimide films summary of properties E-93189. Du Pont Company, Polymer Product Division, Wilmington, DE, M. - P.1-26.
22. Švorčik V., Proškova K., Hnatowicz V., Arenholz E., Kluge A. Polyimide modified by irradiation with C<sup>+</sup> and N<sup>+</sup> ion beams // Polymer Degradation and Stability. - 1999. - Vol.65. - P.131-135.
23. Aleshin A.N., Gribov A.V., Dobrodumov A.V., Suvorov A.V., Shlimak I.S. Elektrofizičeskie svojstva plenok poliimida PM, podvergnutyh ionnoj bombardirovke // FTT. - 1989. - T.31. - Vyp.1. - S.12-18.
24. Bondarenko V.N., Goncharov A.V., Kuz'menko V.V., Suhostavec V.I. Issledovanie zavisimosti elektrosoprotivleniya poliimida ot fljuensa pri obluchenii ionami azota // The Journal of Kharkiv National University, physical series "Nuclei, Particles, Fields". - 2010. - No.933. - Iss.4(48). - S.70-74.