

Влияние ультраслабого ионизирующего облучения на магнитоэластический эффект в монокристаллах фуллерита C_{60}

© Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Р.К. Николаев*, И.А. Пушнин

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392622 Тамбов, Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: golovin@tsu.tmb.ru, golovinyi@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2002 г.)

Обнаружено гашение чувствительности пластичности фуллерита C_{60} к действию магнитного поля, а также его временное разупрочнение в результате облучения ультрамалыми (< 0.1 cGy) дозами β - и γ -радиации.

Работа выполнена при поддержке программы „Фуллерены и атомные кластеры“ (грант № 2008), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16094), Минобразования (грант № E00-3.4-552).

Нетривиальная природа многочисленных магнитоэластических эффектов (МПЭ) в магнитоупорядоченных твердых телах, обнаруженных после опубликования первой работы в этом направлении [1], до сих пор во многом остается неясной и продолжает интересовать физикохимиков. Одна из трудностей интерпретации МПЭ вытекает из несоизмеримости магнитной энергии $E_m \approx \mu_B B$ в лабораторном магнитном поле (МП) $B \sim 1$ Т (μ_B — магнетон Бора) с любой другой характерной энергией в „немагнитном“ твердом теле при комнатной температуре T_r (при которой и было проведено большинство экспериментов). В частности, $E_m/kT_r \approx 10^{-2}$, $E_m/E_a \approx 10^{-3}-10^{-4}$, $E_m/E_b \approx 10^{-4}-10^{-5}$ (здесь k — постоянная Больцмана, $E_a \approx 0.1-1$ eV — энергия активации преодоления стопоров дислокациями, $E_b \approx 1-10$ eV — энергия связи в твердом теле). Другая сложность трактовки МПЭ заключается в том, что наблюдаемый макроскопический эффект разупрочнения (увеличение подвижности индивидуальных дислокаций [2–5], рост декремента затухания внутреннего трения [6,7], уменьшение предела текучести [8] и коэффициента деформационного упрочнения [9] и т.д.) является следствием многостадийного процесса структурной релаксации, конечный результат которого сильно удален от элементарных актов в электронно-спиновой подсистеме, на которую, собственно, и может подействовать МП [10–13]. В большинстве случаев лимитирующей, по-видимому, является спин-зависимая стадия переключения связей в комплексах точечных дефектов, а также между стопором и ядром дислокации [11,14,15]. Известно, что даже слабое МП способно повлиять на мультиплетность короткоживущих возбужденных спиновых пар, вызвать спиновую конверсию в них и открыть (или закрыть) те или иные каналы в реакциях между радикалами с несколькими возможными исходами [16–18].

Дополнительную информацию о природе этих процессов может дать оптическое и радиационное воздействие, осуществляемое одновременно или поочередно с

экспозицией в МП. В [19] обнаружено влияние слабого рентгеновского облучения, а в [20] — света оптического диапазона на МПЭ в ионных кристаллах. Заметим, что „проблема малых доз“ при облучении актуальна и сама по себе, поскольку, так же как и в условиях действия слабых магнитных полей, зачастую наблюдаются трудно объяснимые эффекты: разупрочнение (вместо обычного радиационного упрочнения при умеренных поглощенных дозах) [21,22], ускоренная релаксация внутренних напряжений [23], рост внутреннего трения [24] и др. [25]. Влияние облучения α - и β -частицами на свойства фуллеренов рассматривалось в [26–28], а влияние магнитного поля — в [29,30]. Однако систематическая информация о влиянии малых доз радиации и МП на фуллериты отсутствует.

В связи с этим в настоящей работе ставилась цель исследования поочередного влияния импульсного МП (ИМП) с величиной B до 24 Т и малых (< 1 cGy) доз β - и γ -облучения на механические свойства монокристаллического фуллерита C_{60} высокой степени чистоты ($> 99.95\%$), выращенного из паровой фазы. Импульсы МП с амплитудой $B_m = 24$ Т создавались разрядом батареи конденсаторов на маловитковый соленоид и имели форму, близкую к половине синусоиды, и длительность ~ 150 μ s.

В качестве источника излучения использовался препарат на основе радионуклида $^{137}_{55}\text{Cs}$ с активностью $A = 4.2$ MBq. Наряду с γ -квантами с максимальной энергией 0.66 MeV и квантовым выходом 0.85 на один распад он испускает и β^- -частицы в двух полосах энергетического спектра с максимальной энергией $E'_m = 0.564$ MeV (выход на один распад 0.947) и $E''_m = 1.176$ MeV (выход 0.053) [31].

Ввиду малой глубины проникновения в кристалл β^- -частиц с энергиями < 1 MeV (десятки микрометров) для исследования их возможного влияния на механические свойства в тонких приповерхностных слоях использовался метод динамического наноиндентирования [32]. Максимальная нагрузка составляла во всех

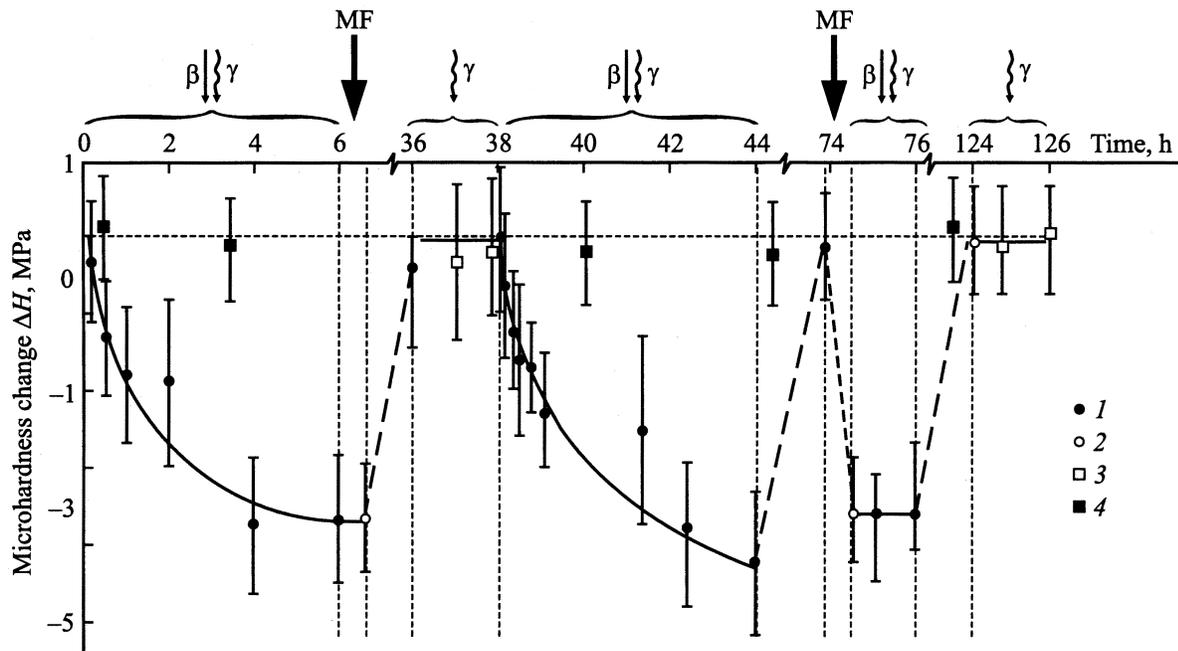


Рис. 1. Изменение микротвердости H фуллерита C_{60} во времени в результате поочередного действия облучения и импульсов магнитного поля с индукцией $B = 25$ Т. 1 — $\beta + \gamma$ -облучение, 2 — обработка ИМП, 3 — γ -облучение, 4 — шлифовка.

опытах 200 мН, а глубина отпечатка — около $7 \mu\text{m}$. Во избежание ускоренного окисления поверхности все манипуляции (облучение, измерение микротвердости, „отдых“ после облучения) проводились в темноте или при слабом красном свете.

Как видно из рис. 1 (каждая точка на нем получена усреднением 15–20 индивидуальных измерений), совместное $\beta + \gamma$ -облучение приводило к уменьшению H по мере роста дозы D с насыщением через $t_{\text{sat}} \sim 6$ h. В этом состоянии образца действие МП не вызывало дополнительного понижения микротвердости H . Через ~ 30 h „отдыха“ при комнатной температуре в отсутствие облучения и МП происходило полное восстановление исходной твердости. Повторное облучение после отдыха вызывало разупрочнение той же величины, что и после первого облучения. Понижение интенсивности облучения приводило к уменьшению не только скорости разупрочнения, но и самой величины разупрочнения в насыщении. Если на срелаксировавший образец подействовать сначала импульсом МП, то в нем наблюдалось примерно такое же разупрочнение, как и при действии β - и γ -облучения, но дополнительного понижения H облучение уже не вызывало. Отметим, что были близки не только величины обратимого разупрочнения в результате действия $\beta + \gamma$ -облучения и ИМП, но и тип кинетики (реакция первого порядка) и скорости релаксации к исходному состоянию после этих обработок (рис. 2).

Поскольку один и тот же образец использовался многократно (всего было испытано около 20 образцов), с целью устранения окисленного слоя с него

периодически сошлифовывали приповерхностный слой толщиной $50\text{--}100 \mu\text{m}$. Контрольные опыты показали, что возможное изменение H после шлифовки вследствие медленного окисления поверхности в описанных условиях эксперимента пренебрежимо мало в течение по меньшей мере нескольких суток после процедуры подготовки поверхности.

Экранирование образца алюминиевой пластиной толщиной 2 мм (она полностью поглощала β -компоненту и практически не влияла на интенсивность γ -составляющей) приводило к исчезновению эффекта разупрочнения, т.е. само по себе γ -облучение при использованных

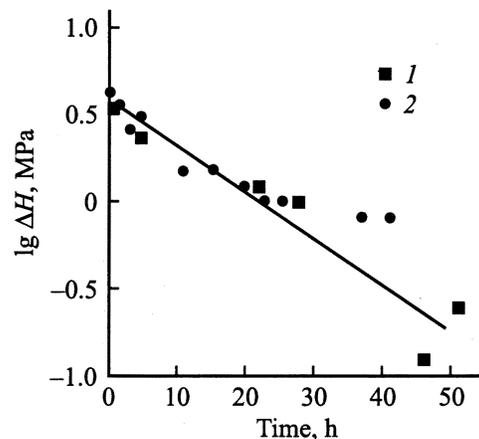


Рис. 2. Кинетика восстановления исходного значения микротвердости H после действия импульса магнитного поля $B = 25$ Т (1) и $\beta + \gamma$ -радиации (2).

дозах заметно не влияло на H . Вопрос о его роли при совместном действии β - и γ -компонент облучения требует специального рассмотрения. Однако ясно, что в условиях примерного равенства потоков частиц и энергий, переносимых β - и γ -составляющими, роль β -излучения в изменении приповерхностных свойств должна быть существенно выше, чем роль γ -излучения. Действительно, при средневзвешенной энергии β -частиц $\langle E_\beta \rangle = 179.8 \text{ keV}$ в потоке, испускаемом радионуклидом $^{137}_{55}\text{Cs}$ [12], толщина поглощающего слоя для них в $\sim 10^3$ раз меньше, чем для γ -квантов с $E_\gamma = 0.66 \text{ MeV}$, а объемная плотность создаваемых возбужденных состояний в приповерхностных слоях примерно во столько же раз выше.

Оценим теперь, какое количество атомарных дефектов n может произвести поток β^- -частиц при максимальном использованном флюенсе $F = I_\beta t_{\text{sat}} \approx 2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Обычно энергию, необходимую для создания атомарного радиационного повреждения, принимают равной $E_0 = 20\text{--}30 \text{ eV}$. Тогда в приповерхностном слое с $h_{1/2} \approx 13 \mu\text{m}$, поглощающем половину потока электронов с энергией $\langle E_\beta \rangle = 0.18 \text{ MeV}$, будет создано $n = F \langle E_\beta \rangle / (h_{1/2} E_0) \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ радиационных дефектов. При столь малой концентрации дефектов структуры механизмы их влияния на пластические характеристики требуют отдельного анализа. Можно предположить, что существуют по меньшей мере три возможные причины эффективного действия малых доз β^- -радиации на фуллерит.

1) Пластичность ГЦК-кристаллов ограничивается наличием локальных стопоров для скользящих дислокаций. В исследуемых монокристаллах C_{60} ими могут быть углеродные молекулы с другой молекулярной массой (главным образом, C_{70}), димеры ($\text{C}_{60} - \text{C}_{60}$), окисленные молекулы, примеси других элементов и др. Суммарная концентрация их в приповерхностных слоях составляет $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$. Модификация даже небольшого числа наиболее мощных стопоров под действием облучения может увеличить подвижность дислокаций и понизить H .

2) Возбуждения, индуцируемые потоком β^- -частиц, создают не стохастически рассеянные по объему точечные дефекты, как γ -облучение, а квазиодномерные треки с макроскопической протяженностью $h_{1/2} \sim 10 \mu\text{m}$, которые могут оказывать более сильное разупрочняющее действие.

3) Насыщенность и замкнутость ковалентных связей внутри молекулы C_{60} приводят к тому, что пластическая деформация фуллерита осуществляется преимущественно за счет разрыва более слабых молекулярных связей между молекулами. Выбивание одного или двух атомов углерода из симметричной молекулы C_{60} может привести к потере ее устойчивости под нагрузкой и макроскопической деформации не только за счет проскальзывания одних шарообразных молекул относительно других, но и за счет разрушения самих молекул. Такой процесс „умножения“ действия вакансии в структуре молеку-

лы C_{60} способен существенно увеличить эффективность влияния облучения.

Обратимый характер эффектов влияния МП и облучения на микротвердость, зависимость уровня насыщения от интенсивности облучения, многократная воспроизводимость разупрочнения после релаксации состояний, индуцированных обработкой, и ряд других факторов свидетельствуют о действии этих двух видов слабых полей на объекты, близкие к термодинамическому равновесию. Равенство глубины эффектов разупрочнения, вызванных МП и облучением, постоянных времени экспоненциальной релаксации H к исходному значению, а также гашение чувствительности к одному из этих факторов сразу после действия другого могут означать, что ИМП и радиация влияют на одни и те же объекты в кристалле, или, по крайней мере, указывают на сходство механизмов этого влияния.

Механизмы влияния слабых магнитных и радиационных полей на фуллерит требуют дополнительных исследований. Однако сам факт разупрочнения фуллерита столь малыми воздействиями стимулирует поиск подобных эффектов в других циклических углеродосодержащих веществах (например, в монокристаллах ароматического ряда, полимерах и др.) и заставляет с большей осторожностью относиться к возможным последствиям экспозиции даже в таких слабых полях.

Список литературы

- [1] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 2, 467 (1987).
- [2] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Письма в ЖЭТФ **58**, 3, 189 (1993).
- [3] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ЖЭТФ **115**, 2, 605 (1999).
- [4] А.А. Скворцов, А.М. Орлов, Л.И. Гончар, В.А. Фролов, О.В. Литвиенко. ФТТ **42**, 10, 1814 (2000).
- [5] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, Н.Я. Горидько, В.М. Кравченко, А.Н. Коломиец. ФТТ **43**, 3, 462 (2001).
- [6] M.I. Molotskii, R.E. Kris, V. Fleurov. Phys. Rev. B **51**, 20, 12 531 (1995).
- [7] Н.А. Тяпунина, В.Л. Краснов, Е.П. Белозерова. ФТТ **41**, 6, 1035 (1999).
- [8] А.А. Урусовская, В.И. Альшиц, А.Е. Смирнов, Н.Н. Беккаур. Письма в ЖЭТФ **65**, 6, 470 (1997).
- [9] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Письма в ЖЭТФ **61**, 7, 583 (1995).
- [10] М.И. Молоцкий. ФТТ **33**, 10, 3112 (1991).
- [11] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская. Письма в ЖЭТФ **70**, 11, 749 (1999).
- [12] M.I. Molotskii, V. Fleurov. Phys. Rev. B **56**, 18, 1 (1997).
- [13] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Материаловедение 3–6, 2 (2000).
- [14] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, А.А. Дмитриевский, В.Е. Иванов, С.Е. Жуликов. Письма в ЖЭТФ **68**, 5, 400 (1998).
- [15] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, А.А. Дмитриевский, В.Е. Иванов. ЖЭТФ **116**, 6, 1080 (2000).
- [16] V. Brocklehurst. Nature **221**, 921 (1969).

- [17] Б.Я. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 1, 3 (1988).
- [18] А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Наука, Новосибирск (1978). 296 с.
- [19] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, О.Л. Казакова. Письма в ЖЭТФ **62**, 4, 352 (1995).
- [20] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак. ДАН **360**, 6, 753 (1995).
- [21] В.А. Макара, Н.Н. Новиков. ФХОМ **6**, 137 (1973).
- [22] S. Fujita, K. Maeda, S. Hyodo. Phys. Stat. Sol. (a) **109**, 2, 383 (1988).
- [23] А.Г. Липсон, Д.М. Саков, В.И. Савенко, Е.И. Саунин. Письма в ЖЭТФ **70**, 2, 118 (1999).
- [24] В.А. Ломовской, А.Г. Липсон, Н.Ю. Ломовская, И.А. Гагина. Высокомолекуляр. соединения А **42**, 6, 980 (2000).
- [25] В.Л. Инденбом, В.В. Кирсанов, А.Н. Орлов. Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. ХФТИ АН УССР **X**, 2(21), 3 (1982).
- [26] С.Е. Foerster, С.М. Lepienski, F.C. Serbena, F.C. Zawislak. Thin Solid Films **340**, 2, 201 (1999).
- [27] В.М. Микушкин, В.В. Шнитов. ФТТ **39**, 1, 187 (1997).
- [28] Ю.С. Гордеев, В.М. Микушкин, В.В. Шнитов. ФТТ **42**, 2, 371 (2000).
- [29] Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.К. Николаев, Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **69**, 2, 110 (1999).
- [30] Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, И.А. Пушкин, С.З. Шмурак. ФТТ **43**, 7, 1333 (2001).
- [31] В.Ф. Козлов. Справочник по радиационной безопасности. Энергоатомиздат, М. (1991). 353 с.
- [32] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, Б.Я. Фарбер. ФТТ **43**, 11, 2021 (2001).