

# Инверсия знака радиационно-пластического эффекта в монокристаллах $C_{60}$ при фазовом переходе $sc - fcc$

© Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, И.А. Пушкин, М.В. Павлов, Р.К. Николаев\*

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

(Поступила в Редакцию 2 июня 2003 г.)

Обнаружено, что обратимое изменение микротвердости монокристаллов  $C_{60}$ , вызванное малодозовым бета-облучением, меняет знак в окрестности фазового перехода при  $T_c = 250-260$  К. При  $T < T_c$  наблюдается радиационное упрочнение, при  $T > T_c$  — разупрочнение. В интервале температур от 170 до 350 К исследованы кинетические характеристики процессов бета-стимулированного изменения микротвердости  $C_{60}$ , а также ее последующего восстановления к исходному значению. Установлено, что оба процесса имеют термоактивационный характер. Определены энергии активации и показано их различие для  $sc$ - и  $fcc$ -решеток.

Работа выполнена при поддержке программы „Фуллерены и атомные кластеры“ (проект № 541-02), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 541-02), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17571), Университеты России (грант № УР.01.01.013), а также ФЦП „Интеграция“ (проект № 30475/1558).

В [1] сообщалось об обнаружении эффекта обратимого разупрочнения монокристаллов  $C_{60}$  под действием малодозового ( $D < 1$  сГу)  $\beta$ -облучения при комнатной температуре. Механизм изменения микротвердости фуллеритов, вызванного столь малыми дозами, в настоящее время не установлен.

Известно, что ориентационный фазовый переход в  $C_{60}$ , при котором гранецентрированная ( $fcc$ ) решетка при  $T_c \approx 250-260$  К переходит в примитивную кубическую ( $sc$ ), сопровождается изменениями различных физических характеристик. Так, в указанном диапазоне температур наблюдаются пикообразные аномалии на температурных зависимостях теплоемкости [2], скорости звука [3], внутреннего трения [4]. Объем [5], модуль Юнга [6], микротвердость [7] также резко изменяются в окрестности точки фазового перехода. Кроме того, в [8] была обнаружена инверсия знака магнито-пластического эффекта в монокристаллах  $C_{60}$  при фазовом переходе  $sc-fcc$ . Это позволило авторам [8] предположить, что под действием импульсного магнитного поля с индукцией  $\sim 25$  Т и длительностью импульса  $\sim 100$   $\mu$ s происходит изменение структуры кристаллической решетки. Поскольку, как сообщалось в [9], эффект бета-стимулированного разупрочнения монокристаллов  $C_{60}$  чувствителен к предварительной обработке кристаллов импульсным магнитным полем, можно ожидать, что при переходе через  $T_c$  также могут наблюдаться резкие изменения и на температурной зависимости радиационно-пластического эффекта. Поэтому цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния малых доз бета-облучения на микротвердость монокристаллического фуллерита в широком интервале температур, включающем область фазового перехода  $sc-fcc$ .

## 1. Экспериментальная методика

Исследовались номинально чистые, выращенные из паровой фазы монокристаллические образцы  $C_{60}$ , имевшие естественную для гранецентрированных кубических кристаллов огранку и средний линейный размер  $3 \sim 5$  мм. Монокристаллы  $C_{60}$  с помощью пицеина приклеивались на подложку из LiF так, чтобы рабочая поверхность образцов была параллельна столику микротвердомера ПМТ-3, на котором производились измерения микротвердости  $H$ .

Для  $\beta$ -облучения образцов использовали препарат на основе  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  с активностью  $A = 14.5$  MBq и средней энергией эмитируемых электронов  $E = 0.536$  MeV.

Для исследования низкотемпературных зависимостей процессов бета-стимулированного изменения и последующего восстановления микротвердости  $C_{60}$  к исходному значению образцы заплывляли в пакеты из тонкого полиэтилена и помещали в контейнер, который охлаждали жидким азотом. Для исследования радиационно-пластического эффекта при повышенных температурах образцы помещали в печь. Температуру образцов при  $\beta$ -облучении контролировали термпарой и варьировали в интервале от 170 до 350 К. Тестирование микротвердости во всех случаях производилось при комнатной температуре  $T_0 = 293$  К. Иными словами, фактически определялось остаточное изменение микротвердости после  $\beta$ -облучения, осуществляемого при различных температурах.

Известно, что по мере „старения“ образцов на воздухе микротвердость  $C_{60}$  изменяется в результате фотостимулированного окисления и полимеризации поверхности [10,11]. Для замедления фотостимулированного „старения“ образцов все процедуры, кроме измерения

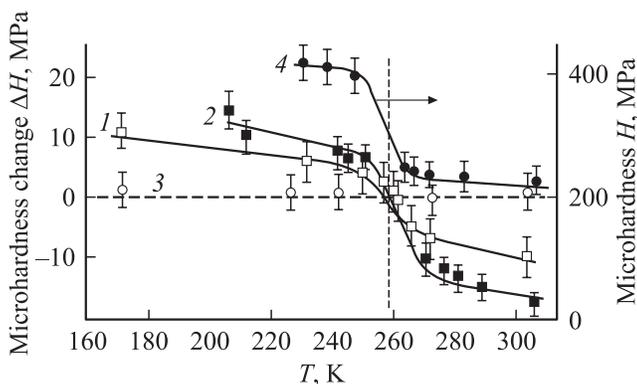
микротвердости, производились в темноте. Измерение размеров диагоналей отпечатков осуществлялось при слабом красном свете. Контрольная серия экспериментов показала, что при таких условиях (в отсутствие внешних воздействий) микротвердость  $S_{60}$  сохраняется неизменной в течение, по меньшей мере, 10 суток после извлечения образцов из вакуумированной капсулы.

Индентирование образцов производилось в течение 10 с при нагрузке на индентор 0.2 N. Все точки на графиках получены усреднением 15–20 отдельных измерений  $H$ . За величину эффекта принималось не абсолютное значение микротвердости  $H$ , а ее изменение  $\Delta H = H_{\beta} - H_0$ , где  $H_0$  и  $H_{\beta}$  — микротвердости образца до и после ионизирующего облучения соответственно.

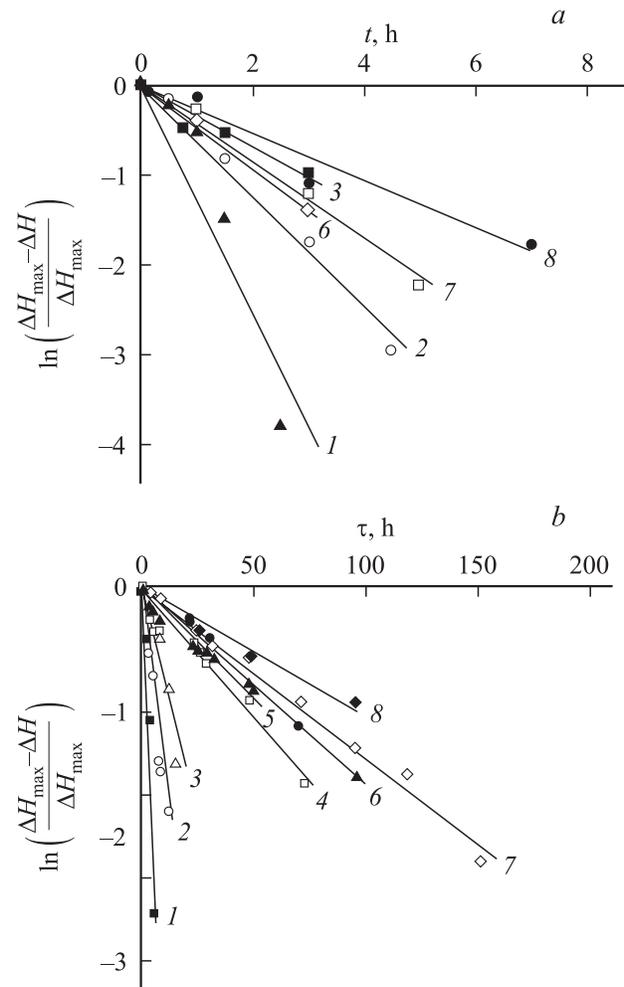
## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Обнаружено, что в отличие от бета-стимулированного разупрочнения фуллеритов при комнатной температуре [1]  $\beta$ -облучение монокристаллического  $C_{60}$  при температуре  $T < T_c$  приводит не к уменьшению, а к увеличению его микротвердости по сравнению с исходным значением. Таким образом, при температуре, близкой к температуре фазового перехода, наблюдается инверсия знака радиационно-пластического эффекта (рис. 1).

В исследуемом интервале температур зависимость бета-стимулированного изменения микротвердости  $S_{60}$  от времени облучения  $\Delta H(t)$ , как и при комнатной температуре [1], имеет насыщение. Установлено, что время облучения  $t_{\text{sat}}$ , необходимое для выхода зависимости  $\Delta H(t)$  в насыщение, зависит от температуры, при которой производилось бета-облучение. В исследованном интервале температур  $t_{\text{sat}}$  изменялось от 2.5 h при  $T = 350$  K до 7.5 h при  $T = 170$  K.

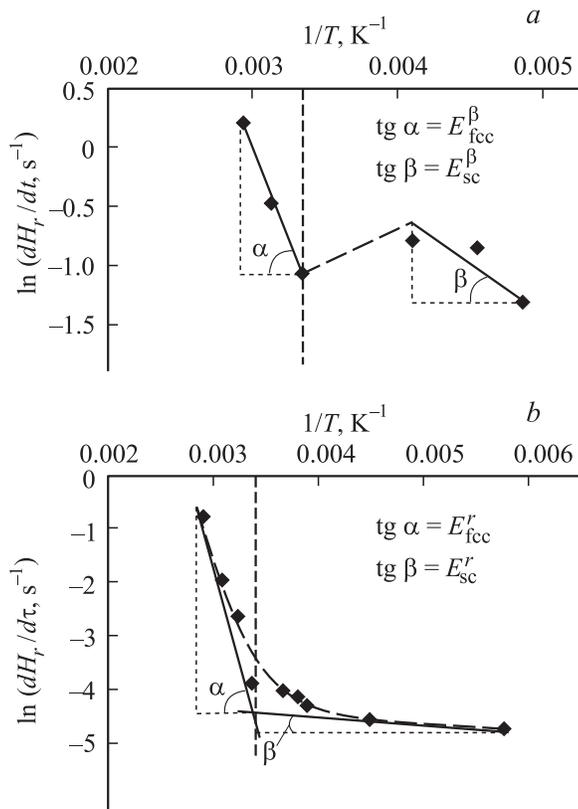


**Рис. 1.** Температурные зависимости изменения микротвердости  $\Delta H$ : 1 — остаточные  $\Delta H$ , измеренные после охлаждения до температуры  $T$ ,  $\beta$ -облучения и отогрева до комнатной температуры  $T_0$ ; 2 — то же самое, но для обработки в импульсном магнитном поле ( $B = 25$  T,  $t = 100 \mu\text{s}$ ) при температуре  $T$  [8]. 3 — контрольные опыты: охлаждение-отогрев без внешних воздействий. 4 — температурная зависимость микротвердости  $H$  при различных температурах [7].



**Рис. 2.** Зависимости остаточного изменения микротвердости монокристаллов  $C_{60}$  от времени  $\beta$ -облучения  $t$  (a) и последующей релаксации  $\tau$  (b) в полулогарифмических координатах при различных температурах.  $T, \text{K}$ : 1 — 350, 2 — 325, 3 — 300, 4 — 273, 5 — 263, 6 — 257, 7 — 243, 8 — 200.

Увеличение микротвердости  $S_{60}$ , вызванное  $\beta$ -облучением при температурах ниже точки фазового перехода, как и бета-стимулированное разупрочнение фуллерита при  $T > T_c$ , может быть многократно воспроизведено после восстановления начального значения микротвердости образца, которое происходит за время  $\tau_r$ . Время релаксации  $\tau_r$  также зависит от температуры и в исследуемом температурном интервале принимает значения от 8 h при  $T = 350$  K до 150 h при  $T = 170$  K. Зависимости изменения микротвердости фуллерита от времени облучения  $t$  и последующего „отдыха“  $\tau$  при различных температурах с коэффициентом корреляции, близким к единице, спрямляются в полулогарифмических координатах  $\ln H_r = f(t)$  и  $\ln H_r = f(\tau)$ , здесь  $H_r = (\Delta H_{\text{max}} - \Delta H) / \Delta H_{\text{max}}$ , где  $\Delta H$  — текущее значение изменения микротвердости в момент времени  $t$  или  $\tau$ ,  $\Delta H_{\text{max}}$  — максимальное бета-стимулированное изменение микротвердости (при  $t = t_{\text{sat}}$ ,  $\tau = 0$ ) (рис. 2). Со-



**Рис. 3.** Зависимости скорости изменения микротвердости монокристаллического  $C_{60}$  от обратной температуры, при которой происходило  $\beta$ -облучение (а) и последующая релаксация (б).

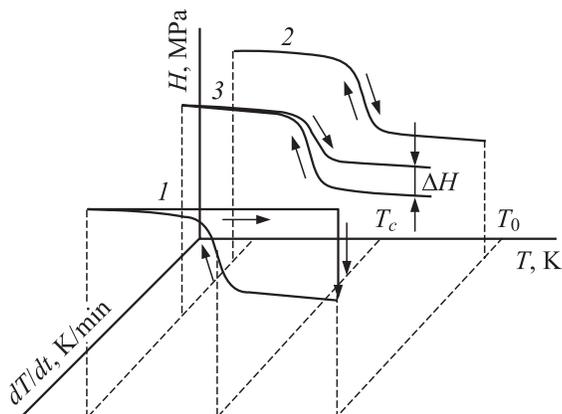
поставление углов наклона прямых, характеризующих скорость изменения  $H$  при разных температурах (рис. 2), показывает, что с ростом температуры уменьшается как время  $t_{\text{sat}}$ , так и  $\tau_r$ . Из этих результатов следует, что процесс  $\beta$ -стимулированного изменения  $H$ , а также процесс последующей релаксации образцов к исходному состоянию происходят в результате реакций первого порядка и носят термоактивационный характер.

Тангенс угла наклона на зависимости скорости изменения микротвердости от обратной температуры в полулогарифмических координатах представляет собой энергию активации процесса (в предположении аррениусовской зависимости). Температурные зависимости характерных скоростей изменения  $H$  для процессов бета-стимулированного упрочнения/разупрочнения (рис. 3,а) и последующей релаксации (рис. 3,б) можно аппроксимировать парами пересекающихся прямых. Область пересечения прямых включает точку фазового перехода  $T_c$ , в окрестности которой фуллерит характеризуется присутствием одновременно двух фаз. Этим обстоятельством, на наш взгляд, объясняется  $N$ -образный излом на зависимости  $\ln(dH_r/dt) = f(1/T)$  (рис. 3,а). Оцененные таким образом энергии активации процессов бета-стимулированного изменения микротвердости и ее релаксации различны для  $sc$ - и  $fcc$ -фазы

и равны соответственно:  $E_{sc}^{\beta} = 0.06 \pm 0.02$ ,  $E_{fcc}^{\beta} = 0.28 \pm 0.02$ ,  $E_{sc}^r = 0.05 \pm 0.02$  и  $E_{fcc}^r = 0.58 \pm 0.02$  eV. Следовательно, тип решетки играет важную роль в радиационно-пластическом эффекте, и механизмы влияния бета-облучения на пластические свойства фуллерита различны для  $sc$ - и  $fcc$ -фаз. По данным [8], активационная энергия процесса релаксации  $H$  из состояния, наведенного импульсным магнитным полем,  $E^r = 0.18 \pm 0.02$  eV. Это значение сопоставилось с величиной потенциального барьера между  $p$ - и  $h$ -конфигурациями молекул  $E = 0.245$  и  $0.3$  eV при вращениях вокруг оси второго и третьего порядка соответственно [12]. В [8] это позволило предположить, что магнитное поле может регулировать заселенность  $h$ - и  $p$ -состояний молекул  $C_{60}$ . Несмотря на очевидную схожесть температурных зависимостей магнитопластического и радиационно-пластического эффектов (рис. 1), полученные нами значения активационных энергий не позволяют сделать аналогичные выводы. Однако необходимо отметить, что радиационно-пластический эффект чувствителен к импульсному магнитному полю [9]. Данное обстоятельство указывает на то, что малодозовое  $\beta$ -облучение и импульсное магнитное поле оказывают влияние на одни и те же объекты в монокристаллах  $C_{60}$ , хотя механизмы влияния, очевидно, различны. В случае радиационно-пластического эффекта, по-видимому, необходимо искать два механизма — отдельно для  $sc$ - и  $fcc$ -фаз.

В [6] показано, что фазовый переход  $fcc-sc$  в фуллерите  $C_{60}$  сопровождается значительным ( $\sim 10\%$ ) ростом всех упругих модулей. Микротвердость  $H$  является мерой сопротивления образца упруго-пластическому внедрению в него более жесткого тела. Поэтому она зависит от модулей упругости, увеличиваясь с их ростом. Измеренные в [7] обратимые изменения  $H$  при фазовом переходе  $fcc-sc$ , а также найденные нами остаточные изменения  $\Delta H$  после  $\beta$ -облучения при соответственных температурах качественно похожи. Некоторую количественную разницу можно предположительно объяснить следующим.

В отличие от [7], где тестирование  $H$  проводилось непосредственно в  $sc$ - и  $fcc$ -фазах, в наших экспериментах измерялось остаточное изменение микротвердости  $\Delta H$ . В принципе, из-за гистерезиса, присущего фазовым превращениям в твердой фазе,  $sc$ -решетка может сохраниться и при  $T = 300$  K, если скорость отогрева  $dT/dt$  будет выше некоторой критической величины. Остаточное изменение микротвердости  $\Delta H$  (измеренное при  $T_0$ ), в этом случае должно совпадать с результатами измерений [7] (кривая 1 на рис. 4). Однако во избежание так называемых „закалочных“ дефектов [13–15]  $dT/dt$  не должно превышать 5 K/min. Специальная серия экспериментов показала, что процедуры „замораживания–размораживания“ образцов при  $dT/dt = 5$  K/min без облучения не приводят к заметному изменению микротвердости монокристаллов  $C_{60}$  (рис. 1), т.е. остаточное изменение микротвердости  $\Delta H$



**Рис. 4.** Схематическое изображение температурных зависимостей микротвердости  $S_{60}$  для трех скоростей „отогрева“ образцов  $dT/dt$ . 1 — больше некоторой критической величины, 2 —  $< 5$  K/min, 3 — промежуточное значение.

было равно нулю (кривая 2 на рис. 4). Очевидно, возможны и промежуточные состояния, когда скорость  $dT/dt$  такова, что кристаллическая решетка перестраивается не полностью (кривая 3 на рис. 4).

Таким образом, одной из возможных причин инверсии знака радиационно-пластического эффекта может являться то, что  $\beta$ -облучение монокристаллов  $C_{60}$  при  $T < T_c$  приводит к „фиксации“  $sc$ -фазы или к уменьшению скорости перестройки кристаллической решетки из  $sc$  в  $fcc$  при отогреве. В этом случае даже при  $dT/dt < 5$  K/min регистрируемые нами остаточные изменения микротвердости  $\Delta H$  можно отождествить с  $\Delta H_T$  (кривая 3 на рис. 4), которое можно получить при определенных режимах отогрева ( $dT/dt > 5$  K/min) на образцах, не подвергавшихся  $\beta$ -облучению.

Однако „фиксацией“  $sc$ -фазы невозможно объяснить  $\beta$ -стимулированное разупрочнение монокристаллов  $C_{60}$  при  $T > T_c$ . Инверсия знака радиационно-пластического эффекта при  $T_c$  свидетельствует в пользу того, что бета-облучение при  $T > T_c$  стимулирует процессы, протекание которых невозможно при температурах ниже точки фазового перехода. В [16,17] показано, что одним из условий димеризации фуллерита под действием пучка электронов является свободное вращение молекул  $C_{60}$ , которое происходит только при  $T > T_c$ . Диссоциация димеров представляет собой реакцию первого порядка и, как следует из [18], является термоактивируемым процессом с энергией активации  $1.75 \pm 0.05$  eV для димеров, полученных под давлением. Несмотря на значительную разницу в значениях энергии активации, можно предположить, что под действием малых доз бета-облучения в определенном температурном режиме происходит димеризация фуллерита.

## Список литературы

- [1] Ю.А. Головин, А.А. Дмитриевский, Р.К. Николаев, И.А. Пушнин. ДАН **385**, 1, 1 (2002).
- [2] P.A. Heiney, J.E. Fisher, A.R. McGhie, W.J. Romanov, A.M. Denensten, J.P. McCauley, A.B. Smith III, D.E. Cox. Phys. Rev. Lett. **66**, 22, 2911 (1991).
- [3] X.D. Shi, A.R. Cortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, P.M. Chaikin. Phys. Rev. Lett. **68**, 827 (1992).
- [4] S. Hoen, N.G. Chorpа, X.-D. Xiang, R. Mostovoy, J. Hou, W.A. Vareka, A. Zettl. Phys. Rev. **46**, 19, 12737 (1992).
- [5] I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenko, N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, E.G. Poryatovsky. J. Phys.: Cond. Matter. **6**, 7491 (1994).
- [6] Н.П. Кобелев, А.П. Моравский, Я.М. Сойфер, И.О. Башкин, О.Г. Рыбченко. ФТТ **36**, 9, 2732 (1994).
- [7] M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. Phys. Rev. **49**, 21, 14945 (1994).
- [8] Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, И.А. Пушнин, С.З. Шмурак. ФТТ **43**, 7, 1333 (2001).
- [9] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Р.К. Николаев, И.А. Пушнин. ФТТ **45**, 1, 187 (2003).
- [10] В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев, И.Н. Кременская, Ю.А. Осипьян. Письма в ЖЭТФ **59**, 10, 667 (1994).
- [11] I. Manika, J. Maniks. Fullerenes Sci. Technol **5**, 1, 149 (1997).
- [12] В.Д. Нацик, С.Л. Лубенец, Л.С. Фоменко. ФНТ **22**, 3, 337 (1996).
- [13] В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, Р.К. Николаев. ФТТ **38**, 7, 2214 (1996).
- [14] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов. ФТТ **42**, 9, 1721 (2000).
- [15] В.М. Егоров, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **42**, 9, 1716 (2000).
- [16] Макарова. ФТП **35**, 3, 257 (2001).
- [17] Y.B. Zhao, D.M. Poirier, R.J. Pechman, J.H. Weaver. Appl. Phys. Lett. **64**, 577 (1994).
- [18] S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa, R. Gleiter, B. Renker, H. Rietschel, W. Kraetschmer. Chem. Phys. Lett. **285**, 210 (1998).