



УДК :539.213;539.1.044;539.16.07

© 2007

Ю. Л. Забулонов, член-кореспондент НАН України Г. В. Лисиченко,
М. В. Макарець

Детектор β -частинок на основі фулериту C_{60}

We propose to use fullerite C_{60} layers as a sensitive material for chemical detectors of β -particles. A model of the accumulation of new polymeric bonds between molecules and the amorphization of a layer under radiation is proposed. The estimations of the dependences of these characteristics on the absorbed dose of the irradiation by β -particles emitted by tritium are obtained.

Методом хімічного детектування радіації вимірюється зміна властивостей чутливого матеріалу детектора, яка відбулася за час експозиції [1]. Як матеріал використовують, наприклад, полівінілхлоридні плівки, в яких під дією радіації утворюються вільні радикали, а їх концентрацію визначають методами ЕПР [1]. Для побудови детекторів цього типу необхідно мати матеріал, властивості якого змінюються під дією радіації, і вміти виміряти величину та, можливо, тип цих змін. Для інтерпретації даних необхідна модель, яка описує взаємодію частинок з матеріалом і зміну властивостей залежно від типу, енергії і дози опромінення. В роботі пропонується в ролі матеріалу використати плівку фулериту C_{60} , нанесену на підкладку, і дано модель, яка описує зміну його властивостей під дією β -опромінення.

1. Властивості. За звичайних умов фулерит є молекулярним кристалом із гранецентрованою ґраткою. Під дією тиску, домішок, опромінення частинками або квантами світла в ньому відбувається перебудова електронної підсистеми і між молекулами виникають ковалентні зв'язки або ж самі молекули руйнуються і система поступово стає аморфною. Експериментальні дані [2, 3] свідчать, що ковалентні зв'язки у фулериті C_{60} можуть утворювати лінійні ланцюжки вздовж напрямку (110) або двомірні структури із зв'язками вздовж (111) чи (100), або ж тривимірні структури. Згідно з [4], він може полімеризуватися при енергіях електронів у декілька еВ за механізмом $2 + 2$ -циклоприєднання [5], який полягає в тому, що два паралельні подвійні С–С зв'язки в сусідніх фулеренах після збудження або захоплення електрона можуть перетворитися у чотири одинарні, якщо відстань між ними менша за 0,42 нм. Якщо молекули фулериту хоча б частково руйнуються, а енергія утворення радіаційного дефекту (РД) $E_d \approx 20$ еВ, то можуть утворюватися нові зв'язки за участю міжвузлових атомів або атомів по периметру вакансій [6]. Тому опромінення β -частинками

так само, як і α -частинками або важкими осколками реакцій, формує зв'язки різних типів, а їх кількість залежить від поглинутої дози.

2. Детектування. Звичайний і полімеризований фулерит C_{60} та аморфний вуглець значно відрізняються коливальними спектрами і розчинністю у толуолі [7]. Дані ІЧ-, ЯМР- і Раман-спектроскопії свідчать про пониження симетрії молекул і ріст кількості sp^3 -зв'язків при рості степеня полімеризації фулериту. За відсутності РД матеріал еволюціонує від молекулярного кристала до полімера, що виявляється у зсуві спектра фотоемісії в напрямку рівня Фермі, зміні ширини забороненої зони та спектра характеристичних втрат енергії електронів [8]. При наявності РД матеріал еволюціонує до аморфного вуглецю і в цьому випадку відбуваються інші зміни у спектрах. Більш детально властивості різних фаз фулериту описані в [9]. Таким чином, існують методи за допомогою яких можна виміряти ступінь полімеризації та аморфізації фулериту.

3. Модель. Атоми вуглецю у фулериті координовані з трьома сусідами, а нові міжмолекулярні зв'язки і дефекти в молекулах є продуктами двостадійної фізико-хімічної реакції, яку викликає кожна частинка опромінення. Перша стадія триває протягом часу розвитку каскадів атомних і електронних зіткнень, має на вході частинку і атоми мішені, а на виході — збуджені атоми, аніони, вакансії і міжвузлові атоми з концентраціями A_i , де $i = 1, 2, 3, 4$, відповідно. Друга стадія триває при охолодженні каскадів і релаксації матеріалу, має на вході продукти першої, а на виході — атоми в полімерних зв'язках і дефекти структури. Згідно з відомими механізмами утворення цих зв'язків (циклопрієднання; за участю вакансії; через міжвузельний атом) вводимо відповідні концентрації атомів N_i , де $i = 1, 2, 3$. Вважаємо, що атоми, які зв'язані не з трьома сусідами і не входять у полімерні зв'язки, належать дефекту. Концентрації цих атомів та всіх атомів вуглецю в матеріалі позначимо через N_4 і N_0 , відповідно.

Знаючи очікувану енергію β -частинок, можна так підібрати товщину плівки, щоб розподіл втрат енергії був приблизно однорідним за товщиною. Тоді концентрації A_i та N_i будуть однорідними, а їх залежність від дози опромінення $Q = It$ (в cm^{-2}), де I — інтенсивність, а t — час опромінення, можна описати в рамках теорії лінійної кінетики реакцій, аналогічно [10, 11]. Враховуючи каскади атомних і електронних зіткнень, релаксацію електронних збуджень, рекомбінацію аніонів і електронів та міжвузлових атомів і вакансій, та залежність часу релаксації від стану фулериту, можна одержати систему рівнянь для введених концентрацій, яка в безрозмірних змінних набуває вигляду:

$$\begin{aligned}
 a'_1 &= (1 - n - a)(\alpha_p^e + \alpha_s^e \kappa_\delta) - a_1(((1 - n + n_1)p_1 - n_1)^3 \theta_b^e + (1 + n_4)(\theta_d^e + \theta_g^e) + \theta_h^e), \\
 a'_2 &= (1 - n - a)\alpha_s^e \kappa_\delta - a_2(((1 - n + n_1)p_1 - n_1)^3 \theta_b^a + (1 + n_4)\theta_g^a + \theta_r^a), \\
 a'_3 &= (1 - n - a)\alpha_p^d - a_3((1 + 3a_3)\theta_b^v + (1 + n_4)\theta_d^v + \theta_r^v a_4), \\
 a'_4 &= (1 - n - a)\alpha_p^d p_2 - a_4((1 - n)^4 \theta_b^i + a_3 \theta_r^i), \\
 n'_1 &= 4(a_1 \theta_b^e + a_2 \theta_b^a)((1 - n + n_1)p_1 - n_1)^3 - 2n_1 \alpha_p^d, \\
 n'_2 &= 2a_3(1 + 3a_3)\theta_b^v - 2n_2 \alpha_p^d, \\
 n'_3 &= 4a_4(1 - n)^4 \theta_b^i - 5n_3 \alpha_p^d, \\
 n'_4 &= (1 - n_4)(a_1 \theta_g^e + a_2 \theta_g^a + a_3 \theta_d^v).
 \end{aligned} \tag{1}$$

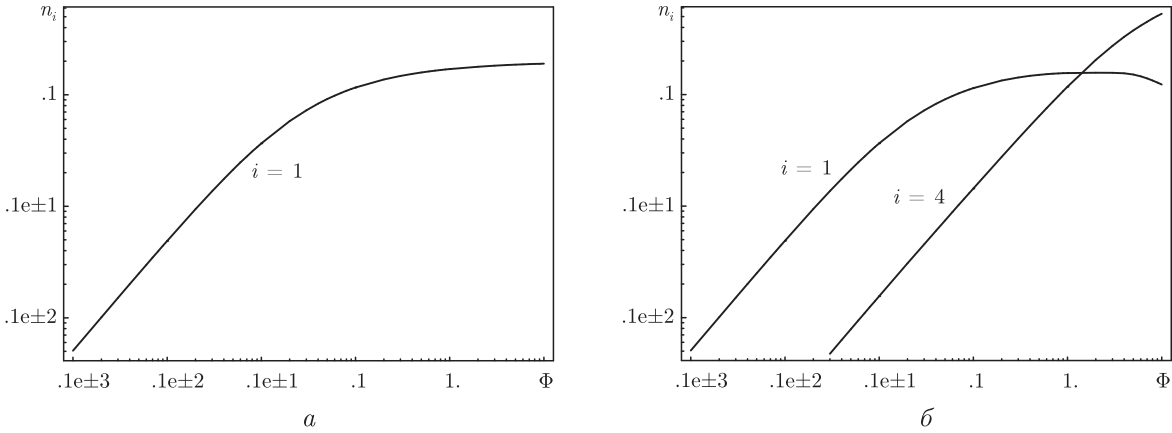


Рис. 1. Доля атомів у нових міжмолекулярних зв'язках, утворених у фулериті C_{60} під дією β -частинок тритію: a – без врахування РД; b – з врахуванням РД. Біля кривих вказані індекси відповідної концентрації $n_i(\Phi)$

Тут індекси біля безрозмірної змінної відносяться і до тих розмірних, які входять у формулу їх зв'язку, штрих позначає похідну за безрозмірною дозою $\Phi = Q/N_0^{2/3}$, $n_i = N_i/N_0$, $n = \sum_1^4 n_i$, і так само для a – безрозмірні концентрації; $\alpha = \sigma\kappa N_0^{2/3}$ – безрозмірні перерізи; $\theta = N_0^{2/3}/I\tau$ – безрозмірні обернені часи релаксації; σ – переріз процесу збудження атома, захоплення атомом, або генерації РД (індекси e, c, d , відповідно), в якому бере участь первинна, вторинна частинки (p, s); κ – кількість процесів на одну частинку; κ_δ – кількість низькоенергетичних δ -електронів, утворених первинною частинкою; $p_{1,2} \leq 1$ – доля зв'язків, придатних для циклоприєднання, та ймовірність зупинки вибитого атома між молекулами C_{60} , а не всередині неї; τ – час життя збуджених атомів, аніонів, вакансій, міжвузлових атомів (e, a, v, i) відносно процесу утворення зв'язку, захвату на дефект, генерації дефекту, генерації фонона, рекомбінації (b, d, g, h, r). Очевидно, що початкові умови для системи (1) нульові.

Значення σ та κ можна досить точно розрахувати в рамках теорії атомних та електронних зіткнень у твердому тілі, задаючи спектр енергій β -частинок, за яким їх потрібно усереднити. Значення $p_{1,2}$ визначаються будовою фулериту C_{60} . В рамках теорії кінетичних явищ у твердому тілі можна оцінити значення різних τ та їх залежність від стану фулериту, а більш точно їх варто визначати із експериментів при калібруванні детектора.

На рис. 1, a наведено графік долі атомів у нових зв'язках фулериту C_{60} залежно від дози β -опромінення з енергією $E_\beta = 5,7$ кеВ, яка є середньою за спектром розпаду тритію. Електрон може утворити РД у фулериті лише при енергії $E \geq 86$ кеВ, а оскільки у спектрі $E_{\max} \approx 18,6$ кеВ, то $\sigma_p^d = 0$. Із (1) одразу ж випливає $a_i = n_{i-1} \equiv 0$, де $i = 3, 4$. Доля атомів у полімерних зв'язках не перевищує долю атомів C_{60} , придатних для утворення тривимірної структури зв'язків, тому $n_1 \leq p_1 = 1/5$. Значення $\sigma_p^e, \sigma_s^c, \kappa_p^e, \kappa_\delta$ розраховані як вказано вище, також враховано очевидну умову $\kappa_s^c \equiv 1$. Оцінки для різних τ зроблені на основі даних [9, 12, 13] і вважалося, що збуджені або іонізовані атоми не утворюють РД, тому $\tau_g^{e,a} = \infty$. Розрахунки показали, що втрати енергії більшості β -частинок і введені концентрації є наближено однорідними у півці фулериту, нанесеній на кремній, якщо її товщина $d \leq \leq 0,3$ мкм. Із графіка видно, що кількість полімерних зв'язків експоненціально зростає

і досягає насичення при $\Phi \sim 1$, або ж $Q \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Тому для максимальної поглинутої дози одержуємо $D \approx Q_s E_\beta / \rho d \sim 10^7$ Грей при густині фулериту $\rho = 1,68 \text{ г/см}^3$. У [8] встановлено, що при високих дозах опромінення електронами допорогової енергії також можуть утворюватися РД внаслідок зміни потенціалу взаємодії атомів. Тому насправді $\tau_g^{e,a}$ скінченні, і при опроміненні відбуватиметься аморфізація фулериту і доза насичення буде меншою. Її точне значення можна встановити при калібруванні детектора. На рис. 1, б наведено аналогічні графіки для тих самих умов, але для значення $\tau_g^{e,a} = \tau_b^{e,a} / 10^3$. Крива $n_1(\Phi)$ спочатку домінує, як і в першому випадку, але навіть малий вихід РД аморфізує мішень при високих дозах опромінення.

Проведені розрахунки та оцінки показали, що тонкі плівки фулериту C_{60} , зважаючи на високу чутливість його структури до електронного опромінення, можуть слугувати чутливим матеріалом в методі хімічного детектування β -частинок. Оскільки основним чинником, який впливає на матеріал, є низько енергетичні δ -електрони, породжені первісним, то цей матеріал придатний для детектування низькоенергетичного випромінювання.

1. *Иванов В. И.* Курс дозиметрии. – Москва: Энергоатомиздат, 1988.
2. *Iwasa Y., Arima T. et al.* High pressure synthesis of new metastable phases of C_{60} // Science. – 1994. – **264**. – P. 1570–1574.
3. *Nunez-Regueiro M., Marques L. et al.* Polymerized fullerite structures // Phys. Rev. Lett. – 1995. – **74**, No 2. – P. 278–281.
4. *Zhao Y. B., Poirier D. M., Pechman R. J., Weaver J. H.* Electron stimulated polymerization of solid C_{60} // Appl. Phys. Lett. – 1994. – **65**, No 5. – P. 577–579.
5. *Stafstrom S., Fagerstrom J.* Electronic structure and stability of fullerene polymers // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 1997. – A 64. – P. 307–314.
6. *Kastner J., Kuzmany H., Palmethofer L.* Damage and polymerization by ion bombardment of C_{60} // Appl. Phys. Lett. – 1994. – **65**, No 5. – P. 543–545.
7. *Rao A. M., Zhou P. et al.* Photoinduced polymerization of solid C_{60} films // Science. – 1993. – **259**. – P. 955–957.
8. *Шнитов В. В., Микоушкин В. М., Брызгалов В. В., Гордеев Ю. С.* Исследование степени, скорости и механизмов электронно-стимулированной модификации фуллерита C_{60} // Физика тв. тела. – 2002. – **44**, № 3. – С. 428–430.
9. *Макарова Т. Л.* Электрические и оптические свойства исходных и полимеризованных фуллеренов // Физика и техника полупроводников. – 2001. – **35**, № 3. – С. 257–293.
10. *Makarets N., Prylutskyy Yu., Zoloyilo O. et al.* Simulation of fullerite C_{60} polymerization under particle beam irradiation // Mol. Cryst. Liquid Cryst. – 2005. – **426**. – P. 171–178.
11. *Макарець Н. В., Москаленко В. В.* Моделирование полимеризации фуллерита C_{60} под действием ионного облучения // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2005. – **3**, № 1. – С. 147–154.
12. *Shi Q., Kais S.* Lifetimes of metastable spherical carbon cluster dianions // Mol. Phys. – 2002. – **100**. – P. 475–481.
13. *Yang J.-P., Kappes M. M., Hipplerb H., Unterreinerb A.-N.* Femtosecond transient absorption spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous surfactant suspensions: Determination of the lifetime of the lowest excited state // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – **7**. – P. 512–517.

Інститут геохімії навколишнього середовища
НАН та МНС України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 18.07.2006