Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 10, с. 638 – 641

Кинетика сорбции ^{3}He фуллеритом C_{60}. Квантовая диффузия ^{3}He и ^{4}He в фуллерите

А. В. Долбин[1], В. Б. Есельсон, В. Г. Гаврилко, В. Г. Манжелий, Н. А. Винников, С. Н. Попов

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, 61103 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 31 марта 2011 г.

Исследована кинетика сорбции и последующей десорбции газообразного изотопа гелия-3 порошком фуллерита C_{60} в интервале температур 2–292 K. На основании измеренных характеристических времен заполнения октаэдрических и тетраэдрических междоузлий, а также полученных ранее данных построены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей ^{3}He и ^{4}He в фуллерите. Полученные температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей ^{3}He и ^{4}He в фуллерите качественно подобны. При понижении температуры от 292 до 79 K наблюдалось уменьшение коэффициентов диффузии, что соответствует доминированию термоактивационного процесса диффузии изотопов гелия в фуллерите. Дальнейшее понижение температуры до 8–10 K привело к увеличению коэффициентов диффузии более чем на порядок. В области температур ниже 8 K коэффициенты диффузии ^{3}He и ^{4}He не зависели от температуры, что свидетельствует о туннельном характере диффузии гелия в фуллерите C_{60}. Изотопический эффект проявился в различии абсолютных значений коэффициентов диффузии атомов ^{3}He и ^{4}He при равных значениях температуры.

Введение. Открытие в 1985 г. новой аллотропной модификации углерода – фуллерита C_{60} вызвало интенсивные исследования свойств и структуры этого материала. Наличие в молекулярном кристалле фуллерита пор (октаэдрических и тетраэдрических), размер которых достаточен для размещения некоторых атомарных и молекулярных примесей, вызвало большой интерес с точки зрения использования фуллерита в качестве матрицы либо контейнера для таких примесей. Внедрение примесей (допирование) существенно влияет на свойства фуллерита, изменяя параметр кристаллической решетки [1, 2], проводимость [3], фотолюминесценцию [4] и тепловое расширение [5–10]. Особенно ярко влияние примесей на свойства фуллерита проявляется при низких температурах, при которых имеют место квантовые эффекты. Недавно [11] было обнаружено, что примесь ^{4}He при низких температурах может туннельным образом диффундировать в кристаллическую решетку C_{60}. В работе [11] при снижении температуры от 292 до 79.3 K наблюдалось увеличение характеристических времен насыщения фуллерита гелием, что соответствует доминированию термоактивационного процесса диффузии. Дальнейшее понижение температуры до 10 K вызвало снижение характеристических времен более чем на порядок. При этом в области температур ниже 8 K характеристические времена сорбции и десорбции гелия не зависели от температуры. На основании этого в работе [11] было сделано предположение о туннельном характере диффузии гелия в фуллерите C_{60}. Поскольку вероятность туннельного движения примесей возрастает, в частности, с уменьшением массы, логично было бы предположить, что в случае насыщения фуллерита примесью ^{3}He данный эффект будет выражен более ярко. В настоящей работе в интервале 2–292 K на основании данных кинетики сорбции и последующей десорбции изучена температурная зависимость коэффициентов диффузии ^{3}He в фуллерите C_{60}. Кинетика сорбции и десорбции была исследована методом измерения временной зависимости давления газообразного гелий-3, находящегося в контакте с порошком C_{60} в замкнутом объеме.

1. Методика исследований. Исследования кинетики сорбции и последующей десорбции ^{3}He из порошка фуллерита C_{60} были выполнены при помощи лабораторного стенда, конструкция и принцип действия которого были подробно описаны в работе [12]. При проведении исследований был использован порошок фуллерита C_{60} с размером гранул около 1 мкм, чистотой 99.99% весовых и массой около 125 мг. Непосредственно до начала исследований порошок с целью удаления возможных газообразных примесей и влаги был вакуумирован в течение трех суток при температуре около 450 °C, после чего, в течение непродолжительного времени (~30 мин), в атмосфере воздуха был перемещен в измерительную ячейку и вновь вакуумирован при комнатной температуре в течение 2 суток.

[1] e-mail: dolbin@ilt.kharkov.ua

Исследования кинетики процессов сорбции и десорбции ^{3}He были выполнены в температурном интервале 2–292 К. Насыщение фуллерита гелием из газовой фазы выполнялось при давлениях газообразного гелия 10 торр. Поскольку во всем температурном интервале проведения исследований давление газообразного гелия-3 в измерительной ячейке было существенно ниже давления насыщенных паров ^{3}He (151.2 торр при $T = 2$ К [13]), такой режим насыщения образца позволил избежать конденсации паров гелий-3 и образования пленок ^{3}He на поверхности зерен порошка и стенках ячейки.

Контроль насыщения образца фуллерита примесью ^{3}He выполнялся путем непрерывного измерения давления в замкнутом объеме ячейки с порошком фуллерита при помощи двух емкостных датчиков давления MKS-627, позволявших измерять давления от 10^{-3} до 1000 торр с погрешностью $1 \cdot 10^{-4}$ торр. После того, как процесс сорбции завершался и в ячейке устанавливалось равновесное давление, газообразный гелий-3 быстро (в течение ~ 1 мин) удалялся из измерительной ячейки. Затем ячейка вновь герметизировалась и регистрировалось изменение давления в процессе десорбции гелия из порошка. После того, как в ячейке вновь устанавливалось равновесное давление, исследования процесса десорбции заканчивались, и оставшаяся примесь гелия удалялась путем вакуумирования образца при комнатной температуре. Контрольные измерения давления в измерительной ячейке после завершения вакуумирования показали, что десорбция гелия из порошка, находящегося в вакууме 10^{-3} торр, практически отсутствует. После удаления гелия при комнатной температуре образец вновь охлаждался до последующей температуры измерений и процесс насыщения и десорбции повторялся.

2. Результаты и обсуждение. В работах [1, 2] методом рентгеновской дифракции было исследовано влияние процесса интеркаляции атомов ^{4}He на параметр кристаллической решетки фуллерита и установлено, что насыщение фуллерита газом ^{4}He при комнатной температуре имеет двустадийный характер. В соответствии с выводами этих работ, вначале происходит заполнение октаэдрической, а затем – тетраэдрической подсистем полостей кристалла фуллерита, причем заполнение октаэдрической подсистемы происходит примерно на порядок быстрее, чем тетраэдрической. Эти результаты были подтверждены результатами данной работы, в предыдущей работе [11] также было показано, что экспериментальная зависимость изменения давления ΔP при сорбции (либо десорбции) гелия-4 порошком фуллерита удовлетворительно описывается суммой двух экспоненциальных функций (см. рис. 1), имеющих различные

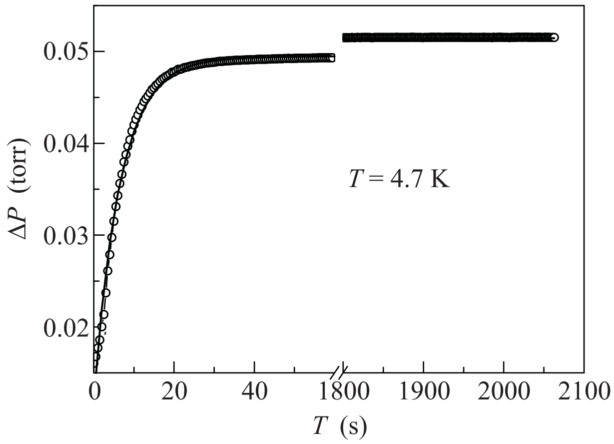

Рис. 1. Экспериментальные данные изменения давления в процессе десорбции ^{3}He из образца фуллерита C_{60} (кружки) и их аппроксимация при помощи выражения (1) (сплошная линия), температура образца 4.7 К

характеристические времена (τ_1, τ_2):

$$\Delta P = A((1 - \exp(-t/\tau_1)) + (1 - \exp(-t/\tau_2))) + C. \quad (1)$$

Значения параметров экспонент τ_1, τ_2, которые соответствовали характеристическим временам процессов заполнения атомами гелия октаэдрической и тетраэдрической подсистем междоузельных полостей кристаллической решетки фуллерита, а также параметров A и C, находились путем подгонки к экспериментальным данным. Погрешность описания процесса сорбции (десорбции) выражением (1) на начальных этапах сорбции (см. рис. 1), по всей видимости, обусловлена резкой неравномерностью распределения примеси гелия вдоль радиуса кристаллита C_{60} в начале процесса диффузии.

Необходимо отметить, что временные зависимости изменения давления, полученные при сорбции и десорбции гелия-3 для одного и того же значения температуры образца, были качественно подобны, и их характеристические времена совпадали в пределах погрешности методики эксперимента. На основании полученных характеристических времен сорбции (десорбции) (τ_1 и τ_2) была выполнена оценка коэффициентов диффузии гелия-3 в фуллерит C_{60}:

$$D \approx \bar{l}^2/\tau, \quad (2)$$

где $\bar{l}$ – среднее значение размера зерна порошка C_{60} (~ 1 мкм); τ – характеристическое время диффузии.

На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии гелия-3 в фуллерите C_{60}.

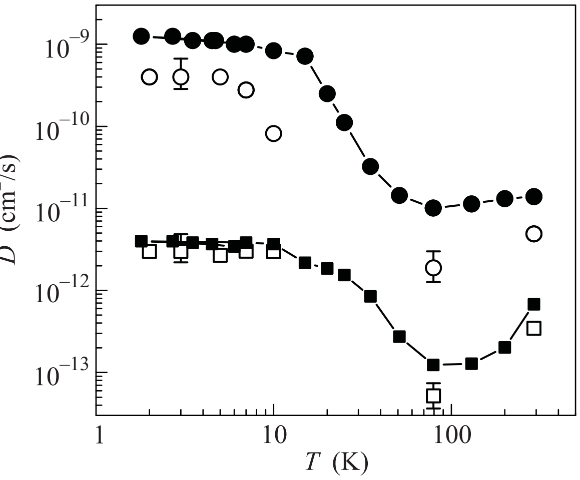

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ^{3}He (черные значки) и ^{4}He (светлые значки) в фуллерите C_{60} (кружки – для октаэдрических полостей, квадраты – для тетраэдрических полостей)

На рис. 2 также нанесены значения коэффициентов диффузии, полученные при помощи выражения (2) на основании приведенных в работе [11] характеристических времен сорбции ^{4}He фуллеритом C_{60}. Размер зерна $\bar{l}$ в обоих случаях считался одинаковым, так как в исследованиях использовался один и тот же порошок C_{60}. Для того чтобы изотопический эффект проявлялся наиболее отчетливо, насыщение образцов фуллерита примесью ^{3}He проводилось при тех же значениях давления газообразной примеси гелия, что и в работе [11], что позволило получить близкие значения концентраций примеси гелия в фуллерите (около 2% молярных).

Температурные зависимости коэффициентов диффузии ^{3}He и ^{4}He имеют качественное подобие. В температурном интервале 2–8 К коэффициенты диффузии практически не зависят от температуры. Это позволяет предположить, что при температурах ниже 8 К доминирующим процессом, определяющим скорость сорбции (десорбции) гелия в фуллерит C_{60}, является туннелирование атомов гелия в фуллерите [14]. При повышении температуры от 8 до 80 К наблюдалось уменьшение значений коэффициентов диффузии как для октаэдрической, так и для тетраэдрической подсистем полостей, что свидетельствует об уменьшении с повышением температуры вклада в диффузию туннельных процессов. При дальнейшем повышении температуры от 80 до 290 К преобладающее влияние на диффузию оказывают термически-активированные процессы, что приводит к росту коэффициентов диффузии с повышением температуры.

Изотопический эффект проявляется в различии абсолютных значений температурных зависимостей коэффициентов диффузии атомов ^{3}He и ^{4}He. Вероятность туннелирования сквозь потенциальные барьеры, разделяющие полости в кристаллической решетке фуллерита, выше для атомов ^{3}He, имеющих меньшую, чем атомы ^{4}He, массу, в результате чего коэффициенты диффузии для ^{3}He при прочих равных условиях оказываются меньше. Необходимо отметить, что различие значений коэффициентов диффузии атомов ^{3}He и ^{4}He для октаэдрической подсистемы полостей достаточно велико, тогда как для тетраэдрической подсистемы их значения отличаются существенно меньше. Это, по всей видимости, объясняется меньшей величиной потенциальных барьеров, препятствующих туннелированию атомов гелия в октаэдрической подсистеме полостей, по сравнению с тетраэдрической подсистемой, что приводит к более вероятному туннелированию легких атомов ^{3}He в октаэдрической подсистеме. В случае тетраэдрической подсистемы, в которой потенциальные барьеры выше, различие в массе туннелирующих атомов ^{3}He и ^{4}He на вероятности туннелирования и значениях коэффициентов диффузии сказывается слабо.

Выводы. На основании измеренных в данной работе характеристических времен заполнения октаэдрических и тетраэдрических междоузлий фуллерита C_{60} примесью ^{3}He, а также полученных ранее данных о кинетике насыщения фуллерита примесью ^{4}He построены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей ^{3}He и ^{4}He в фуллерите. Полученные температурные зависимости имеют качественное подобие. При понижении температуры от 292 до 79 К наблюдалось уменьшение коэффициентов диффузии, что соответствует доминированию термоактивационного процесса диффузии изотопов гелия в фуллерите. Дальнейшее понижение температуры до 8–10 К привело к увеличению коэффициентов диффузии более чем на порядок. При этом в области температур ниже 8 К коэффициенты диффузии ^{3}He и ^{4}He не зависели от температуры, что позволило сделать предположение о туннельном характере диффузии гелия в фуллерите C_{60}. Изотопический эффект проявился в различии абсолютных значений температурных зависимостей коэффициентов диффузии атомов ^{3}He и ^{4}He.

1. Yu. E. Stetsenko, I. V. Legchenkova, K. A. Yagotintsev et al., Fiz. Nizk. Temp. **29**, 597 (2003) [Low Temp. Phys. **29**, 445, (2003)].
2. K. A. Yagotintsev, M. A. Strzhemechny, Yu. E. Stetsenko et al., Physica B **381**, 224 (2006).

3. B. Pevzner, A. F. Hebard, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, **55**, 16439 (1997).
4. P. V. Zinoviev, V. N. Zoryansky, and N. B. Silaeva, Fiz. Nizk. Temp. **34**, 609 (2008).
5. A. N. Aleksandrovskii, A. S. Bakai, A. V. Dolbin et al., Fiz. Nizk. Temp. **29**, 432 (2003) [Low Temp. Phys. **29**, 324 (2003)].
6. A. N. Aleksandrovskii, A. S Bakai, D. Cassidy et al., Fiz. Nizk. Temp. **31**, 565 (2005) [Low Temp. Phys. **31**, 429 (2005)].
7. V. G. Manzhelii, A. V. Dolbin, V. B. Esel'son et al., Fiz. Nizk. Temp. **32**, 913 (2006) [Low Temp. Phys. **32**, 695 (2006)].
8. N. A. Vinnikov, V. G. Gavrilko, A. V. Dolbin et al., Fiz. Nizk. Temp. **33**, 618 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 465 (2007)].
9. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko et al., Fiz. Nizk. Temp. **33**, 1401 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 1068 (2007)].
10. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko et al., Fiz. Nizk. Temp. **34**, 470 (2008) [Low Temp. Phys. **34**, 465 (2008)].
11. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko et al., Fiz. Nizk. Temp. **36**, 1352 (2010) [Low Temp. Phys. **36**, 1091 (2010)].
12. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko et al., Fiz. Nizk. Temp. **35**, 299 (2009) [Low Temp. Phys. **35**, 226 (2009)].
13. R. H. Sherman, S. G. Sydoriak, and T. R. Roberts, J. Res. Nat. Bureau Stand. A **68**, 579 (1964).
14. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **56**, 2057 (1969).