Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 8, с. 532 – 536 © 2014 г. 25 апреля

Тепловые вакансии в 1D-цепочках адсорбата Xe в канавках связок нанотрубок

М. И. Багацкий[1], *М. С. Барабашко, В. В. Сумароков*

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

Поступила в редакцию 13 марта 2014 г.

Измерена теплоемкость C_P квазиодномерных цепочек адсорбата Xe в канавках на внешней поверхности связок закрытых одностенных углеродных нанотрубок в интервале температур 2–55 К. Экспериментальные данные сопоставлены с теоретическими значениями C_V. Резкое увеличение разности $C_P - C_V$ выше 30 К объясняется в рамках модели образования одиночных тепловых вакансий в 1D-цепочках адсорбата Xe. Определены энтальпия, энтропия и концентрация тепловых вакансий.

DOI: 10.7868/S0370274X14080086

Уникальная структура связок одностенных углеродных нанотрубок, закрытых на концах (з-ОУНТ), позволяет получать низкоразмерные системы (квази1D и -2D), образованные адсорбатами. Физические свойства таких систем интенсивно исследуются теоретически и экспериментально [1–11].

В предыдущей нашей работе [1] сообщаются результаты экспериментального исследования теплоемкости C_P плотных 1D-цепочек адсорбата ксенона в канавках связок з-ОУНТ ниже 30 К. Эксперимент совпадает с теоретическим расчетом фононной теплоемкости C_V [12] ниже 8 К. Выше же 8 К появляется увеличивающееся с температурой расхождение между ними.

В теоретической работе [13] показано, что упорядоченная бесконечно длинная 1D-фаза в свободном состоянии является неустойчивой. Процессы формирования, упорядочения и распада 1D-цепочек ограниченной длины с количеством атомов $N \leq 1000$ были исследованы методом компьютерного моделирования в работе [14]. Влияние внешнего потенциального поля, в котором находятся цепочки, в теории не учитывалось. Химический потенциал конечных упорядоченных цепочек является функцией длины цепочек и температуры. Установлено, что при низких температурах упорядоченные 1D-цепочки ограниченной длины могут существовать. С повышением температуры интенсивность тепловых возбуждений увеличивается и в цепочке возрастают флуктуации плотности атомов. С ростом флуктуаций плотности атомов вначале происходит разупорядочение атомов на концах цепочек, а затем распад длинных цепочек на более короткие (фрагментация цепочек). Температура начала фрагментации T_0 повышается с уменьшением длины цепочек [14].

Целью настоящей работы является исследование калориметрическим методом влияния тепловых вакансий в 1D-цепочках адсорбата ксенона в канавках на внешней поверхности связок з-ОУНТ на теплоемкость 1D-цепочек.

Теплоемкость калориметра и связок з-ОУНТ с физически адсорбированными во внешние канавки 1D-цепочками атомов ксенона $C_{ad+\mathrm{Xe}}$ была измерена на адиабатическом калориметре [15] в области температур от 2 до 55 К. Цилиндрический образец связок з-ОУНТ (высотой 7.2 мм, 10 мм в диаметре) был приготовлен сжатием пластин под давлением 1.1 ГПа. Пластины ($\sim$0.4 мм) получали прессованием порошка (*Cheap Tubes*) связок з-ОУНТ под давлением 1.1 ГПа [16]. Порошок был получен методом CVD. Он содержал более 90 % вес. связок з-ОУНТ, а также другие аллотропные формы углерода (фуллерит, многостенные нанотрубки, аморфный углерод) и около 2.9 % вес. катализатора Co. Средний диаметр нанотрубок равнялся 1.1 нм. Средняя длина связок 15 мкм. Среднее количество нанотрубок в связке согласно оценке [17] составляло 127. Масса образца равнялась 716.00 ± 0.05 мг.

Тщательная очистка образца от газовых примесей и измерения теплоемкости C_{ad} калориметра с чистым образцом (*addenda*) были проведены перед насыщением связок з-ОУНТ ксеноном [17]. В рамках геометрической модели была оценена масса Xe, необходимая для плотного заполнения всех канавок в связках (без структурных вакансий). Количество ксенона ($3.19 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$ моль), использованное в эксперименте, было определено *PVT*-методом. Химическая чистота ксенона составляла 99.98 % (0.01 %

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

N_2, 0.01 % Kr). Отношение $N_{\rm Xe}/N_{\rm C} = 0.55\,\%$, где $N_{\rm Xe}$, $N_{\rm C}$ – количество атомов ксенона и углерода в образце соответственно. Другие детали эксперимента описаны в [1, 15, 17].

Теплоемкость при постоянном давлении C_P физически адсорбированных 1D-цепочек атомов Xe во внешние канавки связок з-ОУНТ была определена вычитанием теплоемкости C_{ad} из общей теплоемкости $C_{ad+{\rm Xe}}$. Отношение $C_P/C_{ad} \approx 160\,\%$ при 2.6 K, $\approx 20\,\%$ при 30 K и $\approx 12\,\%$ при 55 K. Случайная ошибка в определении значений C_P не превышает $\pm\,20\,\%$ при 2.2 K, $\pm\,5\,\%$ в интервале 10–30 K и увеличивается до $\pm 8\,\%$ при 55 K. Основной вклад в систематическую погрешность вносит неопределенность в количестве связок з-ОУНТ.

Температурные зависимости экспериментальной ($C_P(T)/R$) и теоретической ($C_V(T)/R$ [12]) теплоемкостей, нормированных на газовую постоянную R, показаны на рис. 1. Фононная теплоемкость при постоянном объеме $C_V(T)$ рассчитана до 40 K в работе [12]. Ниже 8 K экспериментальная и теоретическая кривые совпадают. Ниже 4 K наблюдается линейный участок $C_P(T)/R$, обусловленный продольной модой. Выше этой температуры становятся заметными вклады поперечных мод. Выше 8 K наблюдается отклонение $C_P(T)/R$ от $C_V(T)/R$. Высказано предположение о том, что в области 8–30 K разность $\Delta C(T)/R = (C_P - C_V)/R$ обусловлена в основном вкладом теплового расширения 1D-цепочек $C_\alpha(T)$ [1]. При 40 K $C_V(T)/R$ близка к классическому пределу $C_V(T)/R = 3$. Обращает на себя внимание тот факт, что кривая $C_P(T)/R$ вблизи 30 K имеет излом и выше 30 K резко возрастает.

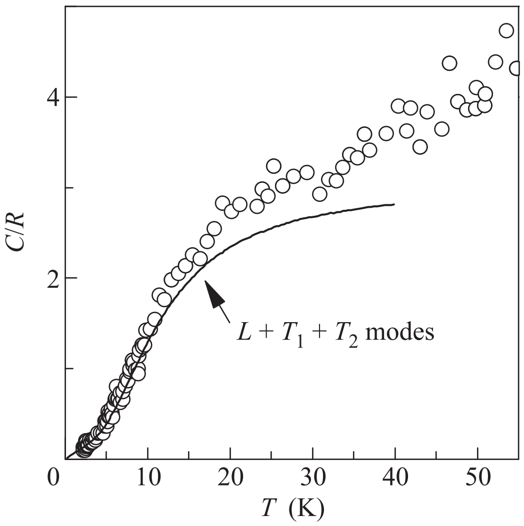

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости 1D-цепочек атомов Xe, адсорбированных во внешние канавки связок з-ОУНТ. Эксперимент ($C_P(T)/R$) – открытые кружки. Теория ($C_V(T)/R$) [12] – сплошная кривая для продольной и поперечных мод $L + T_1 + T_2$

Температурная зависимость $\Delta C(T)/R$ разности экспериментальных сглаженных (C_P) и теоретических (C_V) величин теплоемкости 1D-цепочек атомов Xe показана на рис. 2. Видно, что поведение $\Delta C(T)$ при температурах ниже и выше 30 K качественно отличается.

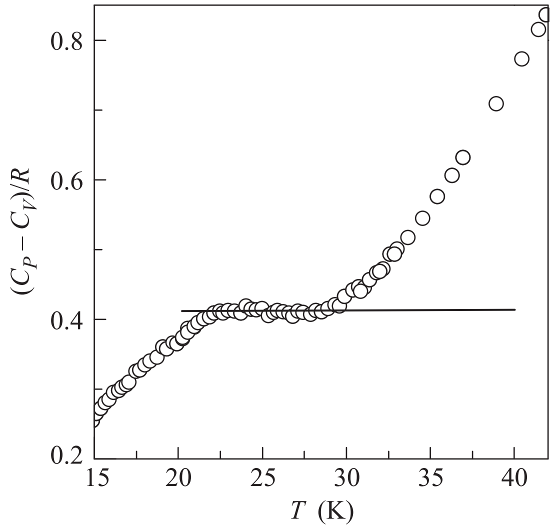

Рис. 2. Температурная зависимость разности $\Delta C(T)/R = [C_P(T) - C_V(T)]/R$ между экспериментальной сглаженной ($C_P(T)/R$) и теоретической ($C_V(T)/R$) кривыми теплоемкости 1D-цепочек атомов Xe. Экстраполяция до 40 K линейной зависимости $C_\alpha(T)$, наблюдаемой в интервале температур 22–28 K, показана сплошной линией

Мы предположили, что $\Delta C(T)$ выше 30 K обусловлена вкладами как теплового расширения 1D-цепочек $C_\alpha(T)$, так и тепловых вакансий $C_{\rm vac}(T)$. Из-за тепловых флуктуаций возможна локальная конфигурационная перестройка: атомы Xe из 1D-цепочек могут перейти в ближайшие свободные позиции двух вторичных цепочек трехцепочечной структуры в канавках (см. рис. 3). При этом в нижней цепочке образуется вакансия (свободный узел), изменяются расстояния между ближними к вакансии атомами Xe, происходит локальная деформация цепочки вблизи вакансии. Образование вакансий приводит к распаду длинных цепочек на более короткие (фрагментации цепочек). Атомы Xe во вторичных цепочках находятся в потенциальных ямах, сформированных атомами углерода нанотрубки и ближайшими атомами Xe вблизи вакансии. Сильный эффект (мак-

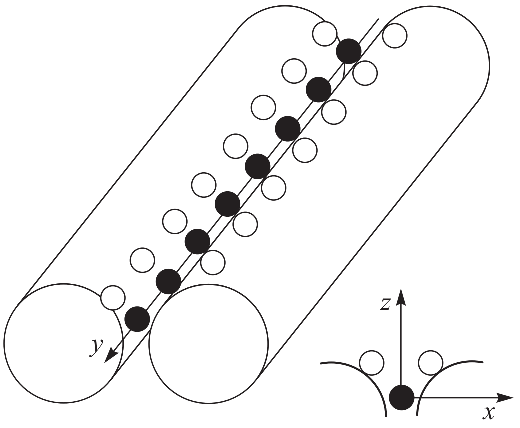

Рис. 3. Схема трехцепочечной структуры адсорбата во внешней канавке связки з-ОУНТ между двумя нанотрубками. 1D-цепочка атомов Xe на дне канавки (черные кружки) и свободные позиции вторичных цепочек (открытые кружки), в которые возможен переход атомов Xe при повышении температуры

симум вблизи 60 K), связанный, по мнению авторов, с конфигурационной перестройкой атомов ксенона на внешней поверхности связок с $N_{\mathrm{Xe}}/N_{\mathrm{C}} = 1.64\,\%$, наблюдался в радиальном тепловом расширении [18].

Из рис. 2 видно, что от 22 до 28 K наблюдается слабая линейная зависимость $C_\alpha(T)$. Мы предположили, что и выше 30 K сохраняется та же зависимость $C_\alpha(T)$. Экстраполяция до 40 K линейной зависимости $C_\alpha(T)/R$ приведена на рис. 2 сплошной линией. Таким образом, выше 30 K вклад тепловых вакансий $C_{\mathrm{vac}}(T)$ в температурную зависимость $\Delta C(T)$ равен $C_{\mathrm{vac}}(T) = \Delta C(T) - C_\alpha(T)$.

Фазы адсорбатов во внешних канавках з-ОУНТ связок и на поверхности были теоретически рассмотрены в работах [19–24]. В [23, 24] показано, что $U_{1G} > U_{2G} > U_{OS}$, где U_{1G}, U_{2G}, U_{OS} – энергии связи атомов Xe на дне канавки, во вторичных цепочках и на поверхности нанотрубок соответственно. Образование атомами Xe трехцепочечной структуры во внешних канавках связок з-ОУНТ было обнаружено при измерениях изотерм адсорбции ксенона [25, 26]. В работах Т.Н. Анцыгиной и др. [8, 10, 19] теоретически изучена низкотемпературная термодинамика адсорбатов во внешних канавках связок з-ОУНТ. Фононная теплоемкость при постоянном объеме C_V трехцепочечной фазы, образованной адсорбированными молекулами CH_4 в канавках связок з-ОУНТ, рассчитана в [27].

В случае плотной цепочки в канавке средней длины ($L = 15$ мкм) атомы Xe заполняют все узлы, количество которых определяется выражением $N_s = L/a$, где a – постоянная 1D-цепочки. Предположив, что $a = 4.336$ Å (расстояние между ближайшими соседними атомами в ГЦК-решетке кристаллического Xe при $T = 0$ K [28]), мы оценили количество атомов Xe в плотной цепочке как $\approx 3.5\cdot 10^4$. При малых концентрациях вакансий ($n \ll 1$)

$$n(T) = N_{\mathrm{vac}}/(N_{\mathrm{vac}} + N_{\mathrm{Xe}}) \approx N_{\mathrm{vac}}/N_{\mathrm{Xe}}, \qquad (1)$$

где N_{vac} – количество тепловых вакансий в цепочках. В случае, когда взаимодействием между вакансиями можно пренебречь, энтальпия h и энтропия s образования одной вакансии не зависят от температуры. Термодинамический потенциал g образования одной вакансии равен $g \equiv h - Ts$ [28]. Для определения h, s, $n(T)$ и $C_{\mathrm{vac}}(T)$ использовались выражения, применяемые в случае отвердевших инертных газов [28]:

$$n \equiv e^{-g/kT} \approx \frac{N_{\mathrm{vac}}}{N_{\mathrm{Xe}}}, \qquad (2)$$

$$C_{\mathrm{vac}} = N_{\mathrm{vac}}\frac{h^2}{kT^2} = N_{\mathrm{Xe}}\frac{h^2}{kT^2}e^{-(h-Ts)/kT}, \qquad (3)$$

где k – постоянная Больцмана. После логарифмирования и преобразования выражения (3) получается

$$\ln(C_{\mathrm{vac}}T^2/R) = -h/kT + s/k + 2\ln(h/k). \qquad (4)$$

Зависимость $\ln(C_{\mathrm{vac}}T^2/R)$ от обратной температуры приведена на рис. 4. Отметим, что в интерва-

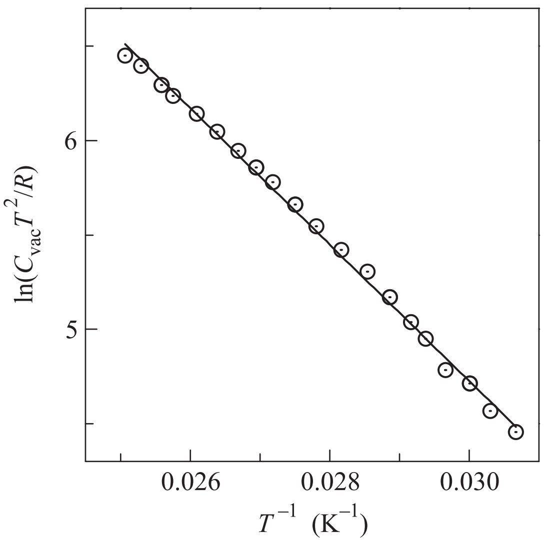

Рис. 4. Зависимость $\ln(C_{\mathrm{vac}}T^2/R)$ от $1/T$. Черные квадраты – эксперимент. Прямая линия – аппроксимация

ле температур 33–40 K зависимость $\ln(C_{\mathrm{vac}}T^2/R)$ от $1/T$ близка к линейной. Из угла наклона прямой, приведенной на рис. 4, определена энтальпия образования вакансии $h/k \cong 361$ K ($H \cong 3000$ Дж/моль).

Энтропия (s/k) образования одной вакансии не зависит от температуры: $s/k = 3.75 \pm 0.05$. Концентрация вакансий при температурах 33 и 40 К равна $8 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Полученные термодинамические величины для образования одиночных вакансий представляются реалистичными. Значение H близко к величине разности энергий связи атома Xe в цепочке на дне канавки U_{1G} и на поверхности связок: $U_{1G}-U_{OS} = 1.5$ кДж/моль [24] и 2.01 кДж/моль [23]. Отметим, что экспериментальное определение U_{1G} связано со значительными трудностями. Энтальпия образования вакансии h/k примерно на порядок меньше, чем энергия связи (≈ 3300 К [23]) атома Xe с углеродными нанотрубками, и в 3–4 раза меньше, чем энтальпия образования вакансии в твердом Xe ($1100 < h/k < 1250$ К) [29]. В твердом Xe каждый атом имеет 12 ближайших соседних атомов, а в 1D-цепочках – 2 атома. Поэтому h/k в твердом Xe в несколько раз больше, чем в цепочке. Равновесное давление газа Xe в объеме над связками з-ОУНТ при температуре 55 К меньше $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Поэтому влиянием сублимации атомов на теплоемкость плотных 1D-цепочек атомов Xe можно пренебречь.

Температура ~ 28 К, при которой вклад процессов распада плотной цепочки на более короткие цепочки в теплоемкость $\Delta C(T)$ (см. рис. 2) становится заметным, близка к величине T_0 [14], определяемой из уравнения

$$kT_0 \approx \frac{\varepsilon}{\ln N}, \qquad (5)$$

где ε – глубина потенциальной ямы в потенциале Леннарда–Джонса, N – количество атомов в цепочке при $T < T_0$, T_0 – температура, при которой процессы распада цепочек на более короткие начинают вносить заметный вклад в теплоемкость. Согласно [14] плотные цепочки конечной длины, образованные N атомами, могут оставаться упорядоченными при низких температурах ($T < T_0$). В случае нашего образца связок з-ОУНТ в канавке средней длины, $L = 15$ мкм, находится $N \approx 3.5 \cdot 10^4$ атомов Xe. Глубина потенциальной ямы в потенциале Леннарда–Джонса для ксенона равна 230.4 К [30]. Воспользовавшись уравнением (5), получаем $T_0 \approx 22$ К. Отметим, что в уравнении (5) не учитываются влияния на T_0 тепловых возбуждений в цепочке и потенциального поля, в котором находится цепочка.

Предложенная нами модель механизма разрушения плотных 1D-цепочек атомов Xe на дне канавок на внешней поверхности связок з-ОУНТ вследствие образования тепловых вакансий представляется реалистичной.

С повышением температуры выше 40 К увеличивается концентрация тепловых вакансий. В таком случае необходимо учитывать взаимодействие между вакансиями. При более высоких температурах атомы Xe могут переходить из вторичных цепочек в канавках на внешнюю поверхность связок з-ОУНТ.

В заключение отметим, что низкотемпературная динамика цепочек адсорбата Xe во внешних канавках связок закрытых одностенных углеродных нанотрубок является такой же, как в случае 1D-кристалла. Экспериментальная ($C_P(T)$) и теоретическая ($C_V(T)$) кривые ниже 8 К хорошо согласуются. Резкое увеличение температурной зависимости разности C_P–C_V выше 30 К, по нашему мнению, обусловлено вкладом тепловых вакансий, которые образуются в плотных 1D-цепочках Xe. Полученные значения термодинамических величин энтальпии и энтропии образования одной вакансии, а также концентрации вакансий представляются реалистичными.

Авторы благодарны С.Б. Феодосьеву и А.В. Долбину за обсуждение результатов.

1. M. I. Bagatskii, V. G. Manzhelii, V. V. Sumarokov, and M. S. Barabashko, Fiz. Nizk. Temp. **39**, 801 (2013) [Low Temp Phys. **39**, 618 (2013)].
2. M. I. Bagatskii, M. S. Barabashko, and V. V. Sumarokov, Fiz. Nizk. Temp. **39**, 568 (2013) [Low Temp. Phys. **39**, 441 (2013)].
3. P. Kowalczyk, P. A. Gauden, and A. P. Terzyk, J. Phys. Chem. B **112**, 8275 (2008).
4. G. Garberoglio and J. K. Johnson, ACS Nano **4**, 1703 (2010).
5. Y. H. Kahng, R. B. Hallock, and E. Dujardin, Phys. Rev. B **83**, 115434 (2011).
6. E. V. Manzhelii, I. A. Gospodarev, S. B. Feodosyev, and N. V. Godovanaja, in *9th Int. Conf. on Cryocrystals and Quantum Crystals* (CC2012), Odessa (2012), p. 63.
7. М. В. Харламова, УФН **183**, 1146 (2013).
8. T. N. Antsygina, I. I. Poltavsky, K. A. Chishko, T. A. Wilson, and O. E. Vilches, Fiz. Nizk. Temp. **31**, 1328 (2005) [Low Temp. Phys. **31**, 1007 (2005)].
9. А. В. Елецкий, УФН **174**, 1191 (2004).
10. T. N. Antsygina, I. I. Poltavsky, and K. A. Chishko, Phys. Rev. B **74**, 205429 (2006).
11. K. Percus, Mol. Phys. **100**, 2417 (2002).
12. A. Šiber, Phys. Rev. B **66**, 235414 (2002).
13. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ **7**, 627 (1937).
14. J. M. Phillips and J. G. Dash, J. Stat. Phys. **120**, 721 (2005).
15. M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, and A. V. Dolbin, Fiz. Nizk. Temp. **37**, 535 (2011) [Low Temp. Phys. **37**, 424 (2011)].

16. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii, N. A. Vinnikov, S. N. Popov, and B. Sundqvist, Fiz. Nizk. Temp. **34**, 860 (2008) [Low Temp. Phys. **34**, 678 (2008)].
17. M. I. Bagatskii, M. S. Barabashko, A. V. Dolbin, and V. V. Sumarokov, Low Temp. Phys. **38**, 523 (2012) [Fiz. Nizk. Temp. **38**, 667 (2012)].
18. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii, N. A. Vinnikov, S. N. Popov, N. I. Danilenko, and B. Sundqvist, Fiz. Nizk. Temp. **35**, 613 (2009).
19. T. N. Antsygina, I. I. Poltavsky, and K. A. Chishko, J. Low Temp. Phys. **148**, 821 (2007).
20. S. M. Gatica, M. J. Bojan, G. Stan, and M. W. Cole, J. Chem. Phys. **114**, 3765 (2001).
21. S. M. Gatica, M. M. Calbi, R. D. Diehl, and M. W. Cole, J. Low Temp. Phys. **152**, 89 (2008).
22. A. D. Lueking and M. W. Cole, Phys. Rev. B **75**, 195425 (2007).
23. A. J. Zambano, S. Talapatra, and A. D. Migone, Phys. Rev. B **64**, 075415 (2001).
24. H. Ulbricht, J. Kriebel, G. Moos, and T. Hertel, Chem. Phys. Lett. **363**, 252 (2002).
25. S. Talapatra and A. D. Migone, Phys. Rev. Lett. **87**, 206106 (2001).
26. S. Talapatra, V. Krungleviciute, and A. D. Migone, Phys. Rev. Lett. **89**, 246106, (2002).
27. M. K. Kostov, M. M. Calbi, and M. W. Cole, Phys. Rev. B **68**, 245403 (2003).
28. *Rare Gas Solids*, ed. by M. L. Klein and J. A. Venables, Academic Press, London–N.Y.–San Francisco (1977), v. 2, p. 1252.
29. P. R. Granfors, A. T. Macrander, and R. O. Simmons, Phys. Rev. B **24**, 4753 (1981).
30. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, I. Ya. Minchina, and L. D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, begell house, N.Y.–Wallingford (UK) (1996), p. 236.