

УДК 536.538.9

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ УПОРЯДОЧЕННОГО МАССИВА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2019 г. С. Ш. Рехвиашвили<sup>1</sup>, \*, А. А. Сокуров<sup>1</sup>, М. М. Бухурова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,  
г. Нальчик, Россия

\*E-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в редакцию 06.12.2018 г.

После доработки 14.03.2019 г.

Принята к публикации 27.03.2019 г.

Предлагается квантово-статистическая модель термодинамических свойств упорядоченного массива одностенных углеродных нанотрубок. Для вычисления теплоемкости используется обобщение теории теплоемкости Дебая для  $d$ -мерного континуума фононов. Получена формула для изохорной теплоемкости, которая содержит две характеристические температуры, отвечающие за макро- и микроструктурный колебательные вклады. Сравнение расчетов с экспериментальными данными показывает хорошее согласие.

DOI: 10.1134/S0040364419040173

### ВВЕДЕНИЕ

Упорядоченные массивы (англ. *bundles* – пучки или жгуты) одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) являются перспективными для интегральной электроники и технологий создания сверхпрочных композиционных материалов. Исследованию физических свойств этого материала посвящено большое количество экспериментальных работ. Установлено, что термодинамические свойства массивов ОУНТ определяются преимущественно фононным вкладом, а электронным вкладом можно пренебречь [1–4]. Также сделан качественный вывод о том, что зависимость теплоемкости от температуры в низкотемпературной области описывается законом Дебая с показателями степени 1 и 2, что объясняется пространственно-размерным эффектом для фононов. При  $T < 1$  К наблюдается аномалия Шоттки, которая вызвана магнитными примесями в массиве ОУНТ [5]. Кроме того, теплоемкость при низких температурах зависит от содержания остаточных газов, в частности <sup>4</sup>He.

Внутри плотноупакованного массива между отдельными ОУНТ действуют слабые дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса, величина которых зависит от их радиуса, индексов хиральности и взаимной ориентации [6]. Атомы углерода в ОУНТ скреплены между собой прочными ковалентными связями. Теоретические и экспериментальные исследования теплофизических свойств массивов ОУНТ направлены в основном на изучение колебаний атомов с радиальной поляризацией или радиальных дыхательных мод (РДМ). Одна-

ко, как известно [7], ОУНТ в ориентированных массивах могут достаточно свободно скользить друг относительно друга. В связи с этим должны также иметь место фононные моды с продольной поляризацией. Свойства фононов в ОУНТ подробно проанализированы в обзоре [8]; фононные спектры пучков ОУНТ измерялись в [9, 10]. Изучались РДМ и тангенциальные моды, обусловленные колебаниями атомов углерода вдоль поверхностей ОУНТ. Как выяснилось, при высокотемпературном отжиге структур изменения РДМ частично необратимы; наблюдается смягчение мод и сужение фононных полос [10].

В [11–16] разрабатывались теоретические модели температурной зависимости теплоемкости для пучков ОУНТ. Здесь приходится констатировать, что формулы, справедливые для широкого диапазона температур (например, от 2 до 300 К [2–4]), не были получены. В связи с этим разработка физически обоснованных теоретических моделей термодинамических свойств упорядоченных массивов ОУНТ остается, по-прежнему, актуальной задачей.

Таким образом, в упорядоченном массиве ОУНТ можно представить следующую картину тепловой динамики. При низких температурах ОУНТ совершают малые колебания сжатия–растяжения ( $P$ -волны) и поперечные сдвиговые колебания ( $S$ -волны), которые достаточно адекватно могут быть описаны в рамках модели упругого континуума фононов [17]. По мере увеличения температуры в тепловую динамику постепенно вовлекается новый – атомный пространственный масштаб, что сопровождается перераспреде-

лением энергии между масштабами. При высоких температурах атомы углерода, образующие ОУНТ, совершают интенсивные колебания вдоль цилиндрической поверхности (продольные колебания) и с выходом из нее (поперечные колебания). В адиабатическом приближении это можно рассматривать как фононный газ, состоящий из двух типов невзаимодействующих фононов: “длинноволновых” и “коротковолновых”. Логично предположить, что фононы обоих типов имеют две поперечные и одну продольную поляризации. В настоящей работе на основе данного представления строится упрощенная теоретическая модель термодинамических свойств упорядоченного массива ОУНТ. Для вычисления всех вкладов в теплоемкость используется обобщение теории Дебая на произвольную целочисленную размерность континуума. В рамках модели в аналитическом виде получена формула для изохорной теплоемкости с двумя характеристическими температурами, которая хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные в широком диапазоне температур.

### ОБОБЩЕНИЕ МОДЕЛИ ДЕБАЯ

Для вычисления теплоемкости массива ОУНТ воспользуемся некоторыми положениями известной модели В.В. Тарасова, которая обобщает модель Дебая на случаи слоистых и цепных кристаллов и полимеров [18, 19]. Предполагается, что в таких материалах силы взаимодействия между слоями и цепями намного меньше, чем в плоскости слоев и вдоль цепей. Тогда при расчетах плотности фононных состояний достаточно рассматривать слои как двумерные, а цепи как одномерные континуумы фононов. При увеличении сил взаимодействия между слоями и цепями фононы заполняют трехмерное пространство, и здесь уже работает стандартная модель Дебая. В данном случае фононы, обусловленные колебаниями атомов углерода, локализованы в невзаимодействующих между собой двумерных континуумах, которые представляют собой цилиндрические поверхности ОУНТ. Фононы, ассоциированные с тепловой динамикой ОУНТ, можно считать принадлежащими одномерным континуумам. Последнее предположение, очевидно, оправдано, если длина трубок намного превышает их диаметр.

Рассмотрим далее отдельную ОУНТ. Как уже было отмечено выше, для фононов предполагается наличие двух пространственных масштабов. В первом (макроскопическом) масштабе имеем тонкую нанотрубку-струну, которая совершает хаотические тепловые колебания. Во втором (микроскопическом) масштабе рассматриваются хаотические тепловые колебания атомов, расположенных на каркасе ОУНТ. В обоих случаях спектр колебаний считается непрерывным, по-

этому используется обобщение модели Дебая на  $d$ -мерный случай.

Из решения волнового уравнения для тонкой струны или длинной атомной цепочки следует, что минимальное расстояние между разрешенными значениями волновых чисел равно  $2\pi/L$ , где  $L$  – длина струны или атомной цепочки. Поэтому для элементарного объема, приходящегося на одно разрешенное состояние волнового числа, можно записать

$$V_0 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^d, \quad (1)$$

где  $d$  – размерность континуума. Объем  $d$ -мерной сферы в  $k$ -пространстве равен

$$V_s = \frac{(\sqrt{\pi}k)^d}{\Gamma(1 + d/2)}, \quad (2)$$

где  $k$  – волновое число,  $\Gamma(x)$  – гамма-функция Эйлера. Используя (1) и (2), находим число фононных мод

$$z = 3 \frac{V_s}{V_0} = \frac{3}{\Gamma(1 + d/2)} \left(\frac{L^2}{4\pi c_s^2}\right)^{d/2} \omega^d, \quad (3)$$

где  $\omega$  – частота фононов,  $c_s$  – средняя скорость звука. В (3) учтено, что частота и волновое число связаны соотношением  $\omega = c_s k$ . Множитель 3 учитывает поляризацию фононов: независимо от  $d$  имеется одна продольная и две поперечные поляризации. Плотность фононных состояний составляет

$$g(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = \frac{3d}{\Gamma(1 + d/2)} \left(\frac{L^2}{4\pi c_s^2}\right)^{d/2} \omega^{d-1}. \quad (4)$$

Условие нормировки запишем в виде

$$\int_0^{\omega_0} g(\omega) d\omega = N, \quad (5)$$

где  $\omega_0$  – характеристическая частота,  $N$  – полное количество фононных мод во всех ветвях спектра. Подставляя (4) в (5), находим

$$\omega_0 = 2\sqrt{\pi}c_s \left[ n\Gamma\left(1 + \frac{d}{2}\right) \right]^{1/d}, \quad n = \frac{N}{3L^d}. \quad (6)$$

Здесь параметр  $n$  линейно связан с  $d$ -мерной плотностью атомов и зависит, вообще говоря, от конкретной структуры спектра фононов. Используя (6), формулу (4) можно переписать в виде

$$g(\omega) = dN \frac{\omega^{d-1}}{\omega_0^d}. \quad (7)$$

С учетом (7) и выражения для энергии фононов

$$E(\omega) = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$$

Параметры формулы (11)

Зависимость	$C_1$ , мДж/(г К)	$\theta_1$ , К	$C_2$ , мДж/(г К)	$\theta_2$ , К	Эксперимент
1	19	195	585	693	[1]
2	37	650	976	1181	[2–4]

средняя энергия равна

$$\langle E \rangle = \int_0^{\omega_0} g(\omega) E(\omega) d\omega = dk_B N \theta \left( \frac{T}{\theta} \right)^{d+1} \int_0^{\theta/T} \frac{y^d dy}{\exp(y) - 1}, \quad (8)$$

$$\theta = \frac{2\sqrt{\pi} \hbar c_s}{k_B} \left[ n \Gamma \left( 1 + \frac{d}{2} \right) \right]^{1/d}, \quad (9)$$

где  $k_B$  и  $\hbar$  – постоянные Больцмана и Планка,  $\theta$  – характеристическая температура. Изохорная теплоемкость определяется с помощью (8):

$$C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = dk_B N \left( \frac{T}{\theta} \right)^d \int_0^{\theta/T} \frac{y^{d+1} \exp(y) dy}{[\exp(y) - 1]^2}. \quad (10)$$

Для 1 моля вещества при  $d = 3$  и  $N = 3N_A$ , где  $N_A$  – число Авогадро, из (8)–(10) точно получаются формулы стандартной модели Дебая. Параметр  $n$  в этом случае равен объемной плотности атомов твердого тела. Для однородного образца из ОУНТ в (8) и (10) необходимо учесть множитель  $M/m$ , где  $M$  – масса образца,  $m$  – средняя масса ОУНТ.

### ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Для расчета термодинамических свойств упорядоченного массива ОУНТ будем исходить из двух предположений: 1) колебания ОУНТ малы и не оказывают влияния на упругие константы, т.е. не меняют закон дисперсии; 2) отдельный учет тепловой динамики ОУНТ ( $d = 1$ ) и внутрискруктурных тепловых колебаний атомов углерода ( $d = 2$ ) как независимое описание мод “медленной” и “быстрой” подсистем соответствует адиабатическому приближению. Исходя из этих предположений, а также с учетом (9) и (10) приходим к следующей формуле для изохорной теплоемкости:

$$C_V(T) = C_1 D_C \left( \frac{\theta_1}{T}, 1 \right) + C_2 D_C \left( \frac{\theta_2}{T}, 2 \right),$$

$$D_C(x, d) = \frac{d}{x^d} \int_0^x \frac{y^{d+1} \exp(y) dy}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad (11)$$

$$\theta_1 = \frac{\pi \hbar n c_s}{k_B}, \quad \theta_2 = \frac{2 \hbar c_s \sqrt{\pi n}}{k_B},$$

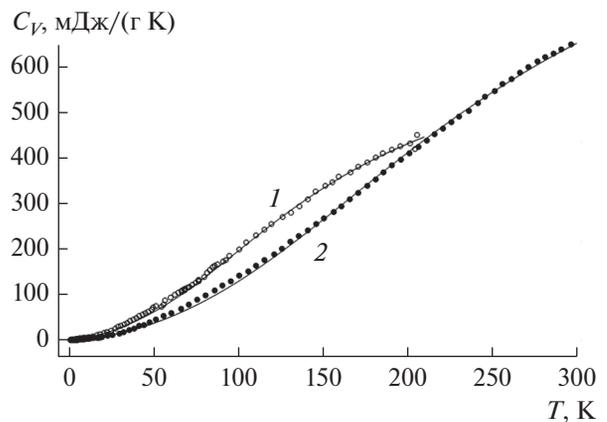
где  $C_{1,2}$  и  $\theta_{1,2}$  – теплоемкости при высоких температурах ( $T \rightarrow \infty$ ) и характеристические температуры, отвечающие колебательной динамике

ОУНТ (индекс 1) и внутрискруктурной динамике атомов углерода (индекс 2);  $D_C(x, d)$  – обобщенная функция Дебая для теплоемкости. Параметры  $C_{1,2}$  и  $\theta_{1,2}$  зависят от размеров и индексов хиральности ОУНТ. Точный расчет этих параметров для реальных материалов в рамках предлагаемой полупеноменологической модели невозможен, поэтому их численные значения определяются на основе экспериментальных данных (см. таблицу).

На рисунке приведены экспериментальные и теоретические зависимости изохорной теплоемкости от температуры. Экспериментальные данные воспроизведены из [1–4]; расчеты проводились по (11). Численные значения параметров  $C_{1,2}$  и  $\theta_{1,2}$  определялись с учетом экспериментальных данных методом Ньютона, который представляет собой метод квадратичной аппроксимации [20]. Для расчета обобщенной функции Дебая для теплоемкости в задаче оптимизации использовалась безынтегральная форма [21]:

$$D_C(x, d) = \frac{d}{x^d} \left\{ (d+1)! \zeta(d+1) - \sum_{m=0}^{d+1} \frac{(d+1)!}{m!} x^m \text{Li}_{d-m+1}[\exp(-x)] \right\},$$

$$\zeta(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^x}, \quad \text{Li}_v(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^v},$$



Зависимости изохорной теплоемкости от температуры для массивов ОУНТ: 1 – экспериментальные данные [1], 2 – [2–4]; сплошные кривые – расчет по (11).

где  $\zeta(x)$  – дзета-функция Римана,  $\text{Li}_\nu(x)$  – полилогарифм.

Расчеты по формуле (11) успешно воспроизводят экспериментальные данные в широком диапазоне температур. Для экспериментальных данных из [1] и [2–4] в интервалах 1–200 и 2–300 К средняя погрешность аппроксимации составляет соответственно 16 и 6%. Если же сравнивать расчеты с экспериментальными данными из [1] в интервале 3–200 К, то средняя погрешность уменьшается до ~5%. Такой успех формулы (11) по существу означает, что в массивах отдельные ОУНТ достаточно слабо взаимодействуют друг с другом даже при низких температурах. Определенное расхождение теории и эксперимента при  $T < 3$  К имеется, видимо, из-за присутствия в образцах магнитных примесей (в [5] указывается 0.7–1 ат. % Со) и аномалии Шоттки. Вероятно, не исключается также и связанный с этими примесями спин-кроссовер, который может оказывать влияние на взаимодействие между ОУНТ при низких температурах.

В рассмотренной модели выполняются условия  $C_1 < C_2$  и  $\theta_1 < \theta_2$ . Из этого следует, что вклад в теплоемкость колебательной динамики ОУНТ преобладает при низких температурах. С ростом температуры при  $T > 20$  К основным становится вклад, обусловленный внутримолекулярными колебаниями атомов углерода. При  $T > \theta_2$  максимальная изохорная теплоемкость соответствует аналогу закона Дюлонга и Пти:  $C_V(T \rightarrow \infty) = C_1 + C_2$ . Экспериментальные данные из [1] и [2–4] приводят соответственно к значениям 604 и 1013 мДж/(г К). Чтобы в качестве наиболее достоверного принять один из этих результатов, требуются дополнительные высокотемпературные измерения теплоемкости бесприменных образцов. Экспериментальные исследования термической прочности упорядоченных массивов ОУНТ, проведенные в [22], косвенно свидетельствуют о справедливости результатов из [1]. Если же обратить внимание на результаты исследований термической стабильности ОУНТ методом молекулярной динамики, полученные в [23], то предпочтительными оказываются экспериментальные результаты из [2–4].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлена квантово-статистическая модель теплоемкости упорядоченного массива одностенных ОУНТ. Модель основана на описании ОУНТ в виде квазиодномерных и квазидвумерных структур. Соответственно, модель содержит две характеристические температуры, которые отвечают колебательной динамике ОУНТ и внутримолекулярной динамике атомов углерода. Получена формула для изохорной

теплоемкости (11), которая хорошо описывает экспериментальные данные в широком диапазоне температур. Данная формула подразумевает линейный закон дисперсии акустических фононов, отсутствие в структуре оптических фононов и пренебрежимо малое взаимодействие между отдельными ОУНТ.

Проанализированы экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости массивов ОУНТ из [1–4]. Количественное расхождение этих данных между собой (см. рисунок), по-видимому, может быть связано с различиями в макроскопической плотности, размерах и структуре ОУНТ (кресельные, хиральные, зигзагообразные) исследованных образцов. Кроме того, образцы с ОУНТ могут содержать углеродные наночастицы различных размеров [24].

Наконец, отметим, что, согласно предложенной в настоящей работе теоретической модели, термическое разрушение массивов ОУНТ в вакуумных условиях должно происходить при  $T > \theta_2$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mizel A., Benedict L.X., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A., Budraa N.K., Beyermann W.P. Analysis of the Low-Temperature Specific Heat of Multiwalled Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Ropes // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. № 5. P. 3264.
2. Hone J., Batlogg B., Benes Z., Johnson A.T., Fischer J.E. Quantized Phonon Spectrum of Single-wall Carbon Nanotubes // *Science*. 2000. V. 289. P. 1730.
3. Hone J., Llaguno M.C., Biercuk M.J., Johnson A.T., Batlogg B., Benes Z., Fischer J.E. Thermal Properties of Carbon Nanotubes and Nanotube-based Materials // *Appl. Phys. A*. 2002. V. 74. P. 339.
4. Hone J. Carbon Nanotubes: Thermal Properties // *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004. P. 603.
5. Lasjaunias J.C., Biljakovic K., Benes Z., Fischer J.E., Monceau P. Low-temperature Specific Heat of Single-wall Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 113409.
6. Dumlich H., Reich S. Nanotube Bundles and Tube-tube Orientation: A van der Waals Density Functional Study // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 064121.
7. Kis A., Csanyi G., Salvat J.-P., Lee Th.-N., Couteau E., Kulik A.J., Benoit W., Brugger J., Forro L. Reinforcement of Single-walled Carbon Nanotube Bundles by Intertube Bridging // *Nature*. 2004. V. 3. P. 153.
8. Dresselhaus M.S., Eklund P.C. Phonons in Carbon Nanotubes // *Adv. Phys.* 2000. V. 49. № 6. P. 705.
9. Sauvajol J.-L., Anglaret E., Rols S., Alvarez L. Phonons in Single Wall Carbon Nanotube Bundles // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 1697.
10. Мелетов К.П. Фононный спектр и взаимодействие между нанотрубками в пучках одностенных углеродных нанотрубок при высоком давлении и температуре // *ЖЭТФ*. 2012. Т. 142. № 6 (12). С. 1133.

11. *Benedict L.X., Louie S.G., Cohen M.L.* Heat Capacity of Carbon Nanotubes // *Solid State Commun.* 1996. V. 100. № 3. P. 177.
12. *Popov V.N.* Theoretical Evidence for  $T^{1/2}$  Specific Heat behavior in Carbon Nanotube Systems // *Carbon.* 2002. V. 42. P. 991.
13. *Yi W., Lu L., Zhang Dian-lin, Pan Z.W., Xie S.S.* Linear Specific Heat of Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. № 14. P. 915.
14. *Miao Ting-Ting, Song Meng-Xuan, Ma Wei-Gang, Zhang Xing.* Theoretical Calculations of Thermophysical Properties of Single-wall Carbon Nanotube Bundles // *Chin. Phys. B.* 2011. V. 20. № 5. P. 056501.
15. *Rochal S.B., Lorman V.L., Yuzyuk Yu.I.* Two-dimensional Elasticity Determines the Low-frequency Dynamics of Single- and Double-walled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 235435.
16. *Avramenko M.V., Golushko I.Yu., Myasnikova A.E., Rochal S.B.* Vibrational Heat Capacity of Carbon Nanotubes at Low and Ultra-low Temperatures // *Phys. E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* 2015. V. 68. P. 133.
17. *Сторшио М., Думта М.* Фононы в наноструктурах. М.: Физматлит, 2006. С. 74.
18. *Вундерлих В., Баур Г.* Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 240 с.
19. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
20. *Гилл Ф., Мюррей У., Райт М.* Практическая оптимизация. М.: Мир, 1985. С. 141.
21. *Дубинов А.Е., Дубинова А.А.* Точные безынтегральные выражения для интегральных функций Дебая // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34. № 23. С. 9.
22. *Duong H.M., Einarsson E., Okawa J., Xiang R., Maruyama Sh.* Thermal Degradation of Single-walled Carbon Nanotubes // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. № 4. P. 1994.
23. *Liew K.M., Wong C.H., He X.Q., Tan M.J.* Thermal Stability of Single and Multi-walled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 075424.
24. *Харрис П.* Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. С. 178.