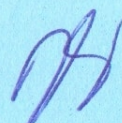


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. Веркіна**

ХЛИСТЮК Марія Валентинівна



УДК 536.48; 539.219.3

**ОСОБЛИВОСТІ СОРЕЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ТЕПЛОВОГО
РОЗШИРЕННЯ НИЗЬКОВИМІРНИХ НАНОСТРУКТУР**

01.04.09 – фізика низьких температур

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Долбин Олександр Вітольдович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна НАН України,
завідувач відділу теплових властивостей
молекулярних кристалів.

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор,
Ямпольський Валерій Олександрович,
Інститут радіофізики та електроніки
ім. О.Я. Усикова НАН України,
завідувач відділу теоретичної фізики;

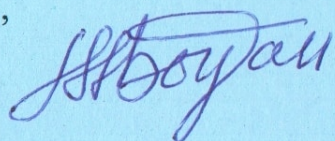
кандидат фізико-математичних наук, доцент,
Білецький Володимир Іванович,
Харківський національний університет
ім. В.Н. Каразіна, доцент кафедри фізики
низьких температур фізичного факультету.

Захист відбудеться «10» жовтня 2017 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «8» вересня 2017 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02,
доктор фізико-математичних наук

 Богдан М.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження властивостей низьковимірних систем, таких як графен і його похідні, шаруваті синтезовані кристали і пористі наноструктури, в даний час є пріоритетними напрямками розвитку багатьох областей експериментальної та теоретичної фізики. Найбільш яскраві особливості поведінки низьковимірних систем виявляються в умовах низьких температур, де мають місце ефекти квантової природи. Незважаючи на існування великої кількості досліджень в області низькотемпературної динаміки цих новітніх наноструктур, особливості поведінки теплового розширення і сорбційних властивостей низьковимірних матеріалів вивчені недостатньо. Їх найбільш відомими представниками є вуглецеві наноструктури (графеноксиди, вуглецеві нанотрубки, фулерени), пористі кремнійові аерогелі, пористі силікати, кристалічні багатофункціональні композити. Ці матеріали мають цілий спектр унікальних фізичних властивостей, що дозволяє застосовувати їх в якості інструментарію для вирішення таких специфічних питань, як наприклад, використання аерогелю для вивчення квантових ефектів турбулентності і вихорів у надтекучому гелії. З прикладної точки зору такі властивості даних матеріалів, як електрична провідність, хімічна інертність, міцність, впорядкованість, контрольовані фізичні і хімічні параметри структури, обумовлюють їх застосування в електроніці, біології, медицині, промисловості, науці та інших галузях.

Раніше було показано, що в широкому інтервалі температур, температурні залежності коефіцієнтів дифузії легких домішок водню і гелію в оксидах графена визначаються конкуренцією термоактиваційного і тунельного механізмів дифузії, де останній переважає при низьких температурах і характеризується майже повною відсутністю залежності коефіцієнтів дифузії від температури (О.В. Долбин та ін., 2011). Однак при цьому залишилися невизначеними фізичні процеси та механізми, які зумовлюють складну немонотонну поведінку температурних залежностей коефіцієнтів дифузії домішок у низьковимірних наноструктурах.

Одним із пріоритетних завдань сьогодення є вирішення енергетичних та паливних питань, серед яких особливе місце займає проблема зберігання для водню у широкому спектрі температур та тисків. Особливий інтерес до вивчення властивостей водню зумовлений його великим потенціалом використання для розробки екологічно чистих та високоефективних паливних елементів. Незважаючи на активну діяльність в області виготовлення засобів зберігання водню, на сьогоднішній день не існує однозначного вирішення цієї проблеми, що зумовлює подальше вивчення природи і механізмів сорбції цього газу різними сорбентами.

Дослідження теплового розширення матеріалів дозволяє спостерігати і ідентифікувати такі їхні особливості, як різного типу фазові перетворення. Визначення температури і особливостей фазового переходу надає інформацію про ступінь невпорядкованості мікроскопічної структури речовин, ступені

свободи молекул, атомів, а також знання щодо процесів у системах сильнокорельованих електронів. Точна інформація про теплове розширення також вельми важлива при розробці поліфункціональних матеріалів чи композитів, таких наприклад, як шарувата обшивка космічного апарату чи медичний імплант, надточні сенсори та інше.

Таким чином, **актуальність** теми дисертації визначається важливістю вище згаданих проблем, пов'язаних з низькотемпературними сорбційними властивостями та тепловим розширенням нових наноструктурних матеріалів – пористих наносорбентів та низьковимірних надпровідних органічних кристалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження, які склали дисертаційну роботу, виконано у відділі теплових властивостей молекулярних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем: «Елементарні збудження і фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (номер державної реєстрації 0112U002639, термін виконання 2012–2016 рр.), а також були підтримані в рамках наукових проектів: «Квантові явища в наносистемах і наноматеріалах при низьких температурах» в рамках наукової програми НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (номер державної реєстрації 0110U00685, термін виконання 2010–2014 рр.) та «Квантові та розмірні ефекти в сорбційних властивостях і електропровідності оксида графена» (номер державної реєстрації 0113U005495, термін виконання 2013–2014 рр.), «Термодинамічні властивості наноструктурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (номер державної реєстрації 0117U002290, термін виконання 2017–2021 рр.).

Мета дослідження. Метою дисертаційної роботи є експериментальне виявлення внеску квантових ефектів у теплове розширення органічних солей та встановлення впливу неоднорідності на сорбційні властивості вуглецевих та кремнійових наноструктур та кінетику їх насичення атомарними і молекулярними домішками.

Для досягнення поставлених цілей ставилися та вирішувалися такі **задачі**:

- дослідити вплив температури відновлення на структуру і сорбційну ємність зразків оксиду графену, а також на кінетику низькотемпературної сорбції гелію;
- дослідити прояв квантових ефектів у кінетиці сорбції гелію та водню мезопористим силікатним матеріалом МСМ-41;
- дослідити низькотемпературне теплове розширення а також сорбційні властивості кремнійоксидного аерогелю;
- виявити особливості теплового розширення квазідвовимірних органічних провідників-магнетиків: $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ та $k\text{-(BEDT-}$



Об'єктом дослідження є теплове розширення і кінетика низькотемпературної сорбції та десорбції атомарних і молекулярних домішок низьковимірними наноструктурами.

Предметом дослідження є квантові ефекти в тепловому розширенні і кінетиці низькотемпературної сорбції домішок низьковимірними наноструктурами, що обумовлені як структурою і геометрією, так і дефектами досліджуваних систем.

Методи дослідження. Основним експериментальним методом досліджень є термопрограмована десорбція. Вона використовуувалася як високоефективний інструмент визначення малих концентрацій домішкових частинок в досліджених наноструктурах в широкому температурному інтервалі. Аналіз експериментальних даних кінетики сорбції та десорбції домішок наноструктурами проводився за оригінальною комп'ютерної методикою. Також для дослідження теплового розширення та вивчення динаміки досліджуваних об'єктів у широкому температурному інтервалі була використана прецизійна низькотемпературна ємнісна дилатометрія.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше встановлено, що сорбційна ємність оксиду графена суттєво залежить від термічної обробки, яка дозволяє підвищити її в десятки разів шляхом видалення інтеркальованої води і кисневмісних груп, руйнуванням шаруватої структури і утворенням множинних дефектів вуглецевих поверхонь.
2. Вперше виявлено максимум температурної залежності коефіцієнта теплового розширення кремнієвого аерогелю, який зумовлений конкуренцією двох механізмів, а саме: позитивним внеском ангармонізму низькочастотних коливань кремнійоксидних кластерів, з яких складається аерогель, і від'ємним внеском поперечних коливань кремнійоксидних ланцюжків, що складають кластери.
3. Вперше встановлено, що при низьких температурах спостерігається відсутність температурної залежності коефіцієнтів дифузії гелію та водню в порожнини мезопористої кремнійоксидної матриці, що зумовлено тунельним характером руху ^4He і H_2 . Нижче 2 К характер дифузії ^4He в порожнини матриці свідчить про наявність в них квантової гелієвої рідини.
4. Вперше показано, що піки у низькотемпературній залежності коефіцієнту теплового розширення квазідвовимірних органічних солей $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ та $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. відповідають фазовому переходу цих монокристалів у орієнтаційно-впорядкований стан в інтервалі температур 74-80 К. Виявлено, що у першому кристалі квантові кореляції у електронній підсистемі приводять до особливостей в температурній залежності коефіцієнту теплового розширення при

температурі, близькій до 28 К. Встановлено, що у другому кристалі перехід у надпровідний стан супроводжується від'ємним тепловим розширенням.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, мають фундаментальне значення, оскільки розширюють розуміння природи низькотемпературних ефектів, у тому числі квантових, у тепловому розширенні шаруватих органічних кристалів, а також у сорбційних та кінетичних процесах у низьковимірних структурах, таких як графенові наноматеріали (графеноксиди), структури на основі оксиду кремнію (мезопористі кремнійоксидні матриці, аерогелі). З прикладної точки зору, отримані результати важливі, оскільки дані про сорбційні властивості можуть бути використані для побудови комп'ютерних моделей фізичних процесів і виконання розрахунків при розробці нових технологій, заснованих на сучасних наноструктурних сорбентах, в медицині і промисловості. Інформація про вплив структури на сорбційні властивості дозволить удосконалити методи синтезу наноматеріалів і отримувати бажані їх властивості шляхом контрольованого регулювання складу та модифікацією мікроскопічної структури сорбентів. Інформація про теплове розширення є корисною при створенні різних конструкційних матеріалів, наприклад шаруватої обшивки космічних апаратів, що функціонують в умовах різких перепадів температур, а також для створення нового покоління електричних приладів, що може дозволити просунути у вирішенні проблеми надпровідності при відносно високих температурах.

Особистий внесок здобувача. Всі отримані та узагальнені в дисертаційній роботі результати досліджень були виконані у співавторстві. Дисертант приймала активну участь у постановці завдання, підготовці експериментального обладнання й проведенні експерименту, інтерпретації отриманих результатів та розрахунках, формулюванні висновків і написанні статей та оприлюдненні їх на семінарах та конференціях. Здобувачем особисто було виявлено максимум температурної залежності коефіцієнта теплового розширення зразків кремнійоксидного аерогелю. Дисертантом виявлено особливості температурних залежностей коефіцієнтів дифузії гелію та водню для мезопористої матриці із діоксиду кремнію. Автором самостійно виконано оцінку енергії активації домішок в зразках відновленого термічно оксиду графена. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати досліджень, які викладені в дисертації, обговорювалися на таких вітчизняних та міжнародних наукових конференціях і симпозіумах:

- VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2015, Kharkiv, Ukraine, June 1 – 5, 2015);
- XII International conference “Physical phenomena in solids” (Kharkiv, Ukraine, December 1–4, 2015);

- VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2016, Kharkiv, Ukraine, June 6–10, 2016);
- International Conference on Quantum Fluids and Solids (Prague, Czech Republic, August 10 – 16, 2016);
- International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2016, Lviv, Ukraine, August 24 – 27, 2016);
- 4th International Conference “Nanotechnologies” (Georgia, Tbilisi, October 24 – 27, 2016);
- International Young Scientists Forum on Applied Physics, (Ukraine, Kharkiv, October 10 – 14, 2016);
- V International Conference «Nanoscale systems: structure, properties, technology» (Ukraine, Kharkiv, December 1 – 2, 2016);
- VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2017, Kharkiv, Ukraine, May 29 – June 2, 2017);

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 17 наукових працях: 7 статтях у провідних спеціалізованих наукових журналах [1–7] та 10 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [8–17].

Структура дисертації. Дисертація складається із анотацій, вступу, оглядового розділу, розділу з методикою експериментальних досліджень, чотирьох оригінальних розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації 156 сторінок, вона містить 52 рисунка, 5 таблиць та список використаних джерел з 211 найменувань на 23 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **анотаціях** державною і англійською мовами стисло викладено основний зміст і висновки дисертації. Представлено основні результати досліджень із зазначенням наукової новизни та практичного значення. Сформульовано найсуттєвіші положення по кожному із розділів дисертації.

У **вступі** наведено коротку характеристику напрямку досліджень, розкрито суть і стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету і завдання досліджень та методи їх проведення, сформульовано основні результати роботи, їх наукова новизна і практична значимість, наведено дані про особистий внесок дисертанта, представлено відомості про публікації здобувача, апробацію роботи та описано структуру дисертації.

Перший розділ «Сорбційні властивості і теплове розширення низьковимірних наноструктур (огляд)» містить стислий аналіз наявної наукової літератури щодо структури та фізичних властивостей низьковимірних наносистем: графену та оксиду графену, мезопористого силікатного матеріалу,

кремнійоксидного аерогелю, органічних надпровідних полімерів. Розділ складається з чотирьох підрозділів.

У **підрозділі 1.1** наведено короткий огляд структури та сорбційних властивостей термічно відновленого оксиду графена, а також розглянуто вплив синтезу на його морфологію і сорбційні властивості.

У **підрозділі 1.2** коротко надано огляд структури, сорбційних властивостей мезопористого силікатного матеріалу МСМ-41, а також розглянуто особливості його синтезу.

Підрозділ 1.3 присвячений короткому огляду структурних характеристик силікатного пористого аерогелю, а також основних експериментальних та теоретичних робіт, у яких вивчені властивості цього матеріалу.

У **підрозділі 1.4** розглянуто властивості новітніх матеріалів – кристалів органічних надпровідних полімерів, наведені та проаналізовані літературні дані щодо впливу їх структури та хімічного складу на теплове розширення, а також засоби ідентифікації фазових перетворень у цих речовинах.

У **другому розділі** «Методи дослідження сорбційних властивостей та теплового розширення» міститься опис експериментальних установ і методик дослідження сорбційних властивостей та теплового розширення наноструктур при низьких температурах.

Наведено загальну інформацію про низькотемпературний десорбційний газоаналізатор та низькотемпературний ємнісний дилатометр, які використовувались для вирішення завдань дисертації. Сорбційні властивості досліджувалися методом термопрограмованої десорбції. Газоаналізатор дозволяє проводити вимірювання у інтервалі температур від 2 до 290 К.

Роздільна здатність дилатометра становить $2 \cdot 10^{-9}$ см, а температурний інтервал вимірювань від 2 до 290 К.

Третій розділ «Вплив температури відновлення на сорбційні та структурні властивості оксиду графена» присвячений результатам досліджень морфології, структури та низькотемпературних сорбційних властивостей зразків оксиду графена (TRGO), які були відновлені при температурах 200, 300, 400, 500, 700, 900 °С. Викладено методику синтезу зразків термічно відновлених оксидів графена і первинного оксиду графіту (GtO), наведено результати експериментальних досліджень структури та морфології зразків, а також результати низькотемпературної сорбції зразками домішок гелію, водню, неону, криптону, азоту (рис. 1): вихідний оксид графіту мав найменшу сорбційну ємність відносно до всіх досліджених газів. Це узгоджується зі спостереженою високою кількістю інтеркальованої води і наявністю кисневмісних груп в цьому матеріалі, що могло блокувати пори. У порівнянні з GtO, термічна обробка при 200 і 300 °С збільшила сорбційну ємність до десяти разів для TRGO-200 і до сорока разів для TRGO-300, що зумовлено розпушенням шаруватої структури оксиду графена при видаленні інтеркальованої води. При обробці вище 300 °С відбувається видалення більш стабільних кисневмісних групи, що призводить до виникнення великої кількості дефектів графенової структури, що, в свою чергу, підвищує сорбційну ємність. Однак, сорбційна ємність матеріалів, оброблених

при 500 і 700 °С, зменшується. При температурі вище 500 °С починається піроліз вуглецевого матеріалу з втратами маси близько 80%, поряд з частковим відновленням sp^2 структури вуглецевих площин. Одержаний матеріал є більш впорядкованим, і, таким чином, має меншу сорбційну ємність. При температурі 900 °С інтенсивно відбувається частковий розпад вуглецевої структури (більш 90% масових втрат), в результаті чого виникає велика кількість топологічних дефектів графенових площин. Це дозволяє молекулам газових домішок заповнювати нові утворені дефекти і міжшарові пори.

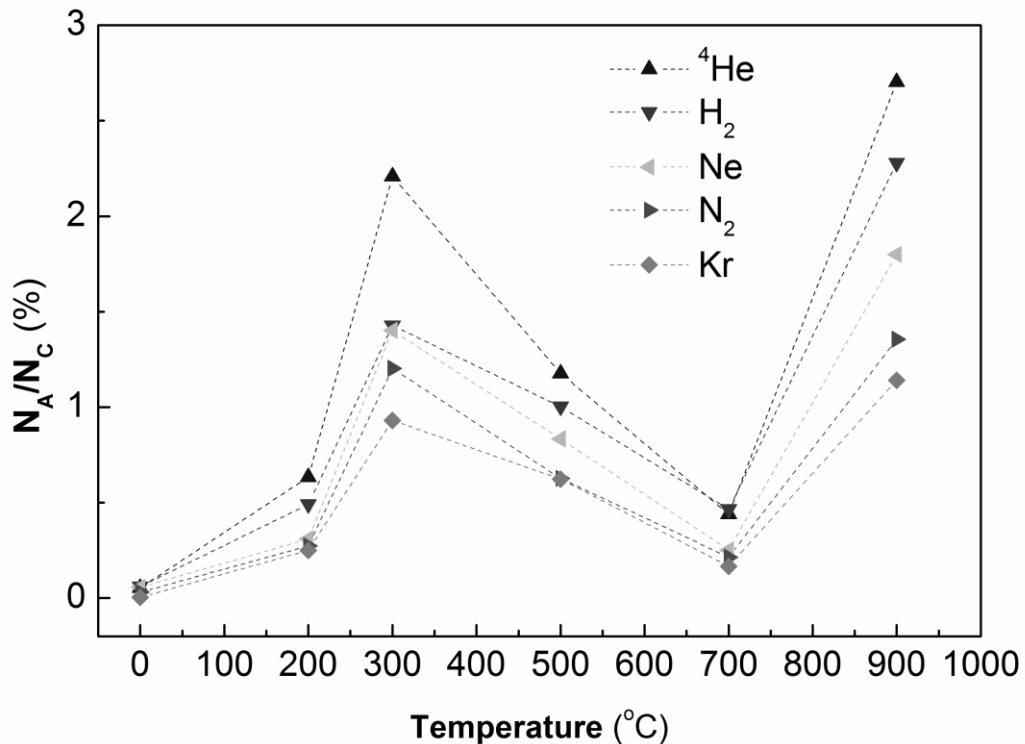


Рис. 1. Залежність відносних кількостей сорбованих домішок від температури відновлення зразків оксиду графена.

Також наведено результати експериментальних досліджень впливу температури відновлення на кінетику низькотемпературної сорбції гелію оксидом графену у температурному інтервалі 1,5 – 20 К. Аномальна поведінка коефіцієнтів дифузії ⁴He при температурі нижче 2 К для зразків TRGO-300, TRGO-500, TRGO-700 і TRGO-900 можливо пояснюється переходом домішкових атомів ⁴He в стан двовимірної квантової рідини (рис. 2).

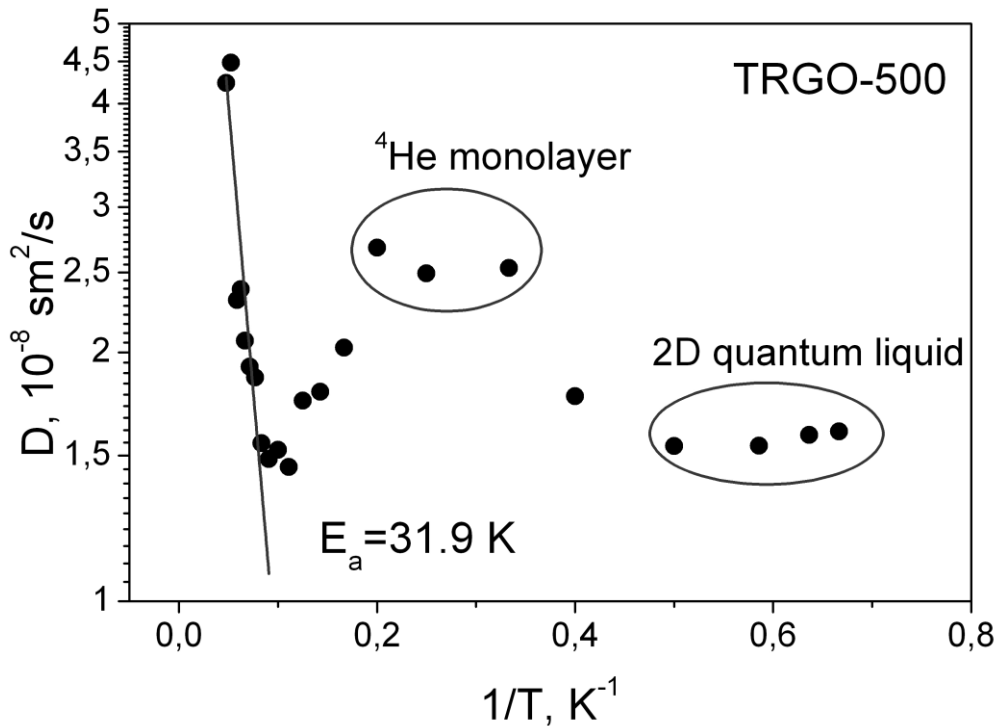


Рис. 2. Коефіцієнти дифузії ^4He у зразку TRGO-500. Лінією позначено термоактиваційну частину залежності $\ln(D)$ від $1/T$.

У четвертому розділі «Квантові ефекти у кінетиці сорбції гелію та водню мезопористими матеріалами», що складається з двох підрозділів, описано результати експериментальних досліджень впливу квантових ефектів та структури на сорбційні властивості MCM-41, а також зроблено порівняння результатів з десорбційними спектрами вуглецевих нанотрубок. MCM-41- це мезопористий високовпорядкований кремнієвий матеріал із наскрізними, довгими гексагональними каналами пор. Залежність $\ln[D(1/T)]$ дифузії молекулярного водню в зразку MCM-41 має чотири ділянки з відмінним характером (рис. 3). Похила лінійна ділянка 1 відповідає температурному інтервалу домінування термоактиваційного характеру дифузії. В температурному інтервалі ділянки 2 домінує практично безактиваційний (тунельний) механізм дифузії молекул водню уздовж внутрішньої поверхні каналів MCM-41. Ділянка 3, вірогідно, відповідає завершенню формування моношара молекулярного водню при охолодженні. При температурі нижче 10 К коефіцієнти дифузії водню в MCM-41 виявляють слабку температурну залежність (ділянка 4). Така поведінка температурної залежності коефіцієнтів дифузії може бути пояснена зміною механізму заповнення каналів MCM-41 від пошарового росту конденсованої фази до капілярної конденсації молекул водню. З рисунка 4 видно, що залежність $Y(X)$ для дифузії атомів ^4He в зразку MCM-41 має чотири виражені ділянки з різним характером температурних залежностей. При температурі нижче 2 К коефіцієнти дифузії ^4He майже не залежать від температури (ділянка 4), що, імовірно, відповідає поведінці квантової рідини ^4He в каналах MCM-41, покритих першим і подальшими шарами атомів ^4He . Були визначені температури та концентрації для моношарів домішок.

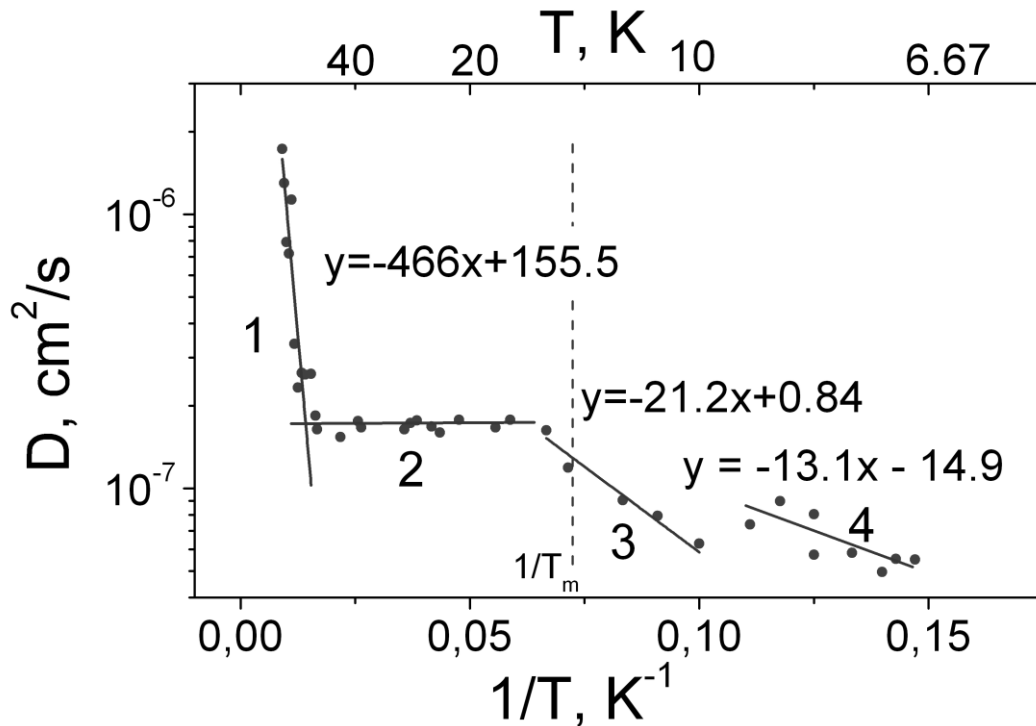


Рис. 3. Лінійні частини залежності $\ln(D)$ від $X=1/T$ для коефіцієнтів дифузії H_2 в МСМ-41. Вертикальна пунктирна лінія відповідає формуванню моношару H_2 ($T_m \approx 13,8$ К) на внутрішній поверхні каналів МСМ-41.

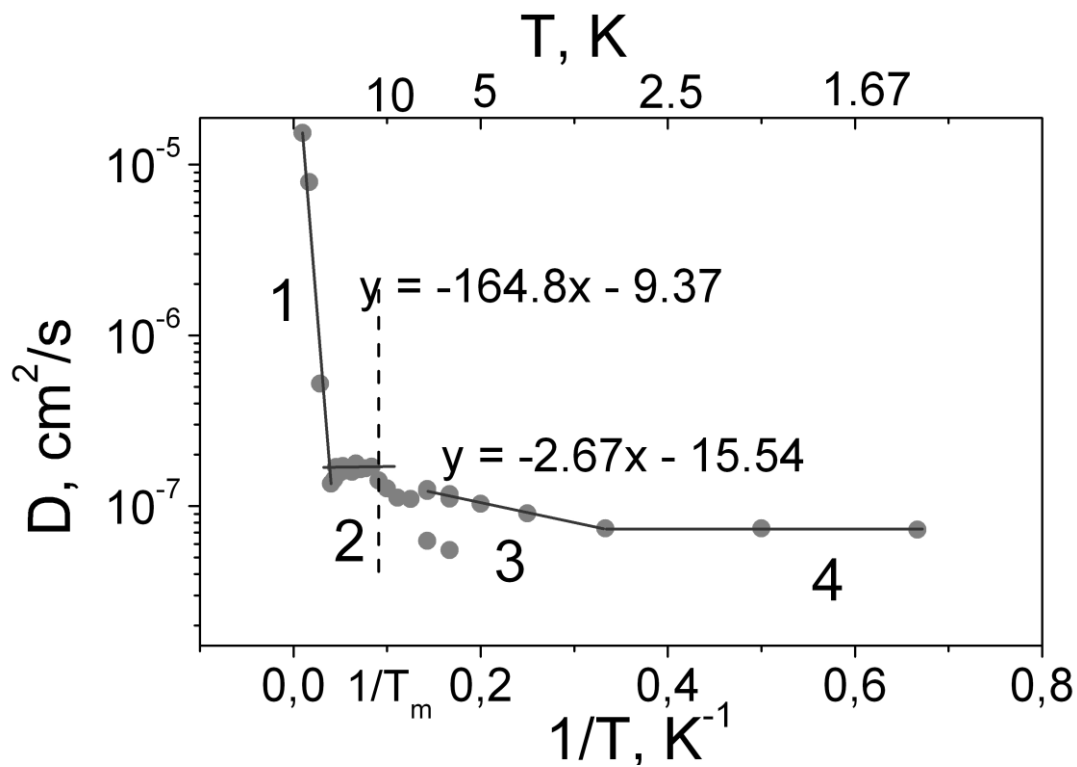


Рис. 4. Лінійні ділянки залежності $Y=\ln(D)$ від $X=1/T$ для коефіцієнтів дифузії 4He в МСМ-41. Штриховою лінією показана зворотня температура формування моношару 4He (T_m) на внутрішній поверхні каналів МСМ-41.

У п'ятому розділі «Теплове розширення кремнійоксидного аерогелю при низьких температурах. Сорбція водню» наведено опис структури та морфології зразків аерогелю, результати експериментальних досліджень теплового розширення у порівнянні із літературними даними та дослідження сорбційних властивостей аерогелю при насиченні воднем, зроблено порівняльний аналіз із сорбційними характеристиками вуглецевих нанотрубок.

Викладено результати досліджень теплового розширення двох зразків кремнійоксидного аерогелю із різними густинами (P_1 , $\rho=0,105 \text{ г/см}^3$ і P_2 , $\rho=0,160 \text{ г/см}^3$) у температурному інтервалі 5 – 290 К.

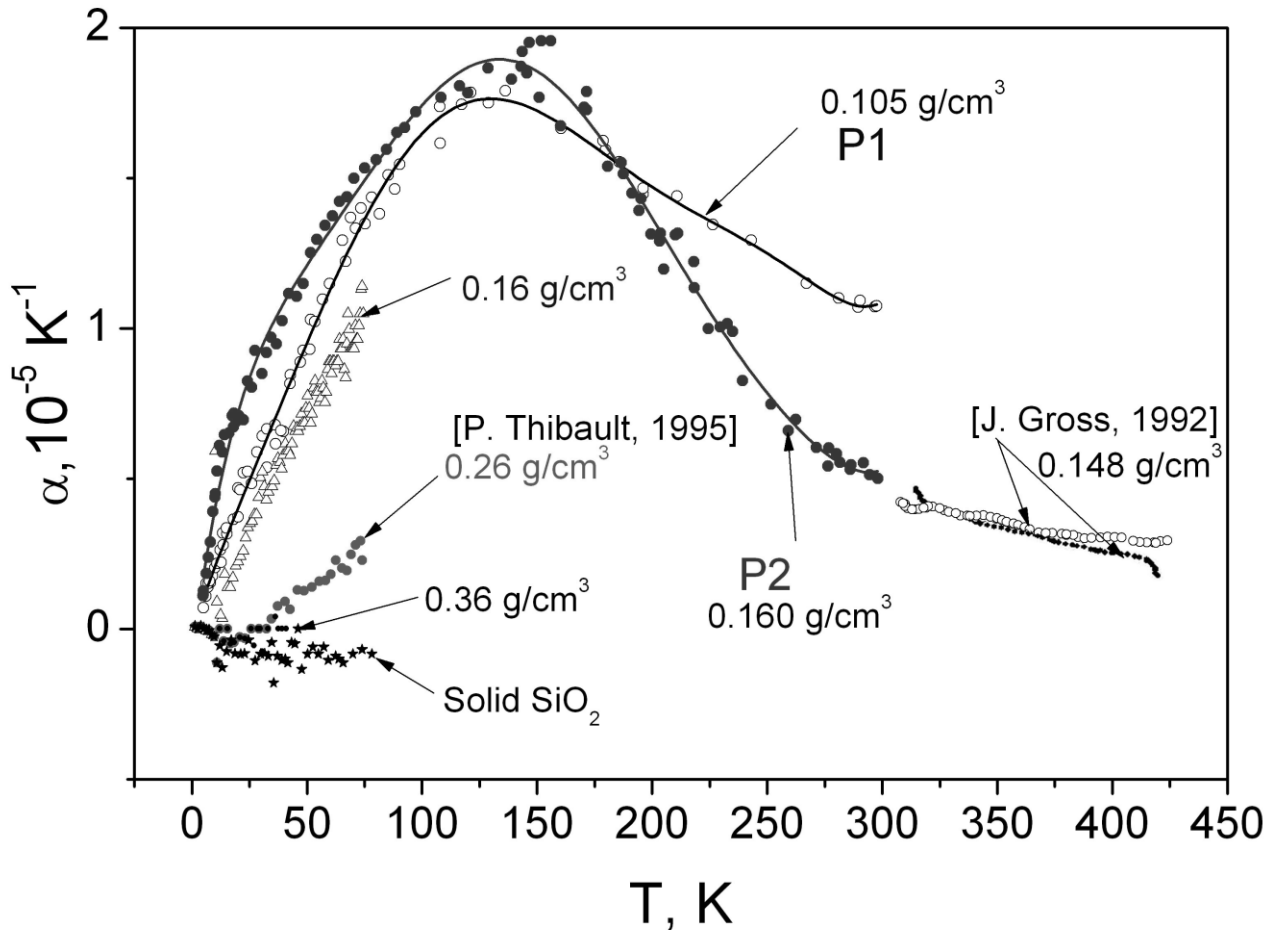


Рис. 5. Результати вимірювання коефіцієнтів лінійного теплового розширення кремнійоксидного аерогелю з густинами $0,105 \text{ г/см}^3$ (P_1 (\circ)) і $0,160 \text{ г/см}^3$ (P_2 (\bullet)). Для порівняння наведено дані з літературних джерел: P. Thibault et al. 1995, $\rho=0,16$ (Δ), $0,26$ (\blacklozenge), $0,36$ (\times) г/см^3 , J. Gross et al. 1992, $\rho=0,148 \text{ г/см}^3$ (нагрівання \bullet , охолодження \diamond), а також дані для твердого SiO_2 , $\rho=2,328 \text{ г/см}^3$

Температурні залежності $\alpha(T)$ коефіцієнту теплового розширення (КЛТР) зразків P_1 і P_2 та їх поліноміальні апроксимації показані на рис. 5: максимум КЛТР аерогелю, найімовірніше, обумовлений особливостями вібраційного спектру, який залежить від структури аерогелю.

У низькотемпературному інтервалі позитивний внесок в теплове розширення вносить ангармонізм низькочастотних тривимірних коливань кремнійоксидних

кластерів. З іншого боку, збільшення температури викликає високочастотні поперечні коливання одновимірних кремнієвих ланцюжків, які вносять від'ємний внесок в теплове розширення.

Також викладено результати експериментальних досліджень низькотемпературної сорбції водню зразком кремнійоксидного аерогелю (рис. 6). Звертає увагу відсутність чітко виражених максимумів в десорбційній діаграмі для зразка кремнійоксидного аерогелю в порівнянні з вуглецевими нанотрубками, діаграми яких мали, принаймні, два виражених максимуми. Це, вочевидь, пояснюється особливостями структури аерогелю, який на відміну від нанотрубок, має стохастичний характер параметрів пор чи порожнин.

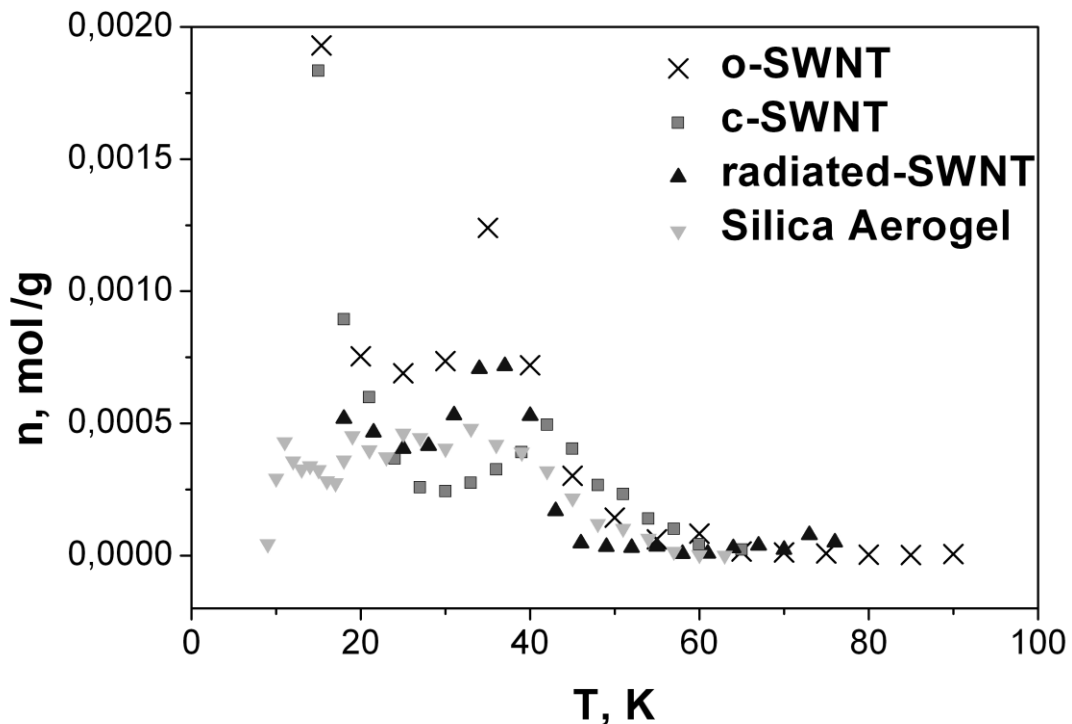


Рис. 6. Температурні залежності відносних кількостей водню, десорбованого із зразків: кремнійоксидного аерогелю (▼), c-SWNT (□), o-SWNT (x) та зразка SWNT, опроміненого γ -квантами у середовищі водню (Δ).

Шостий розділ «Особливості теплового розширення квазідвовимірних органічних провідників-магнетиків» присвячений дослідженню теплового розширення та ідентифікації фазових перетворень органічних провідників-магнетиків шляхом виявлення особливостей температурної залежності коефіцієнту теплового розширення. Результати досліджень були отримані за допомогою ємнісної дилатометрії, яка описана в розділі 2.

У даному розділі наведено результати досліджень низькотемпературного теплового розширення органічної солі k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl в температурному інтервалі від 2 К до 285 К вздовж кристалографічного напрямку a , тобто вздовж слоїв монокристалу.

Були виявлені аномалії теплового розширення: невелика при $T=29-30$ К (рис. 7) і яскраво виражена у температурному інтервалі (74-80 К) (рис. 7). Аномалія поблизу 30 К, вочевидь, пояснюється переходом із високотемпературної парамагнітної фази, що стабільна вище 30 К, в стан антиферомагнітного ізолятора, який в рамках двовимірної моделі Хаббарда описується як Моттовській ізолятор. Цей перехід обумовлений встановленням сильних електронних кореляцій в електронній підсистемі орієнтаційно-упорядкованих димерів органічних молекул BEDT-TTF. Широкий максимум $\alpha(T)$ в температурному інтервалі 40-70 К, може бути пов'язаний із внутрідимерними коливаннями заряду, а також спіновими флуктуаціями, що наростають зі збільшенням температури, а потім спадають внаслідок температурного розупорядкування кристала. Пік $\alpha(T)$ при температурі близько 78 К відповідає фазовому переходу, що зумовлений процесом розгальмування коливань етиленових груп на кінцях молекул BEDT-TTF, в результаті чого з підвищенням температури порушується орієнтаційне впорядкування димерів.

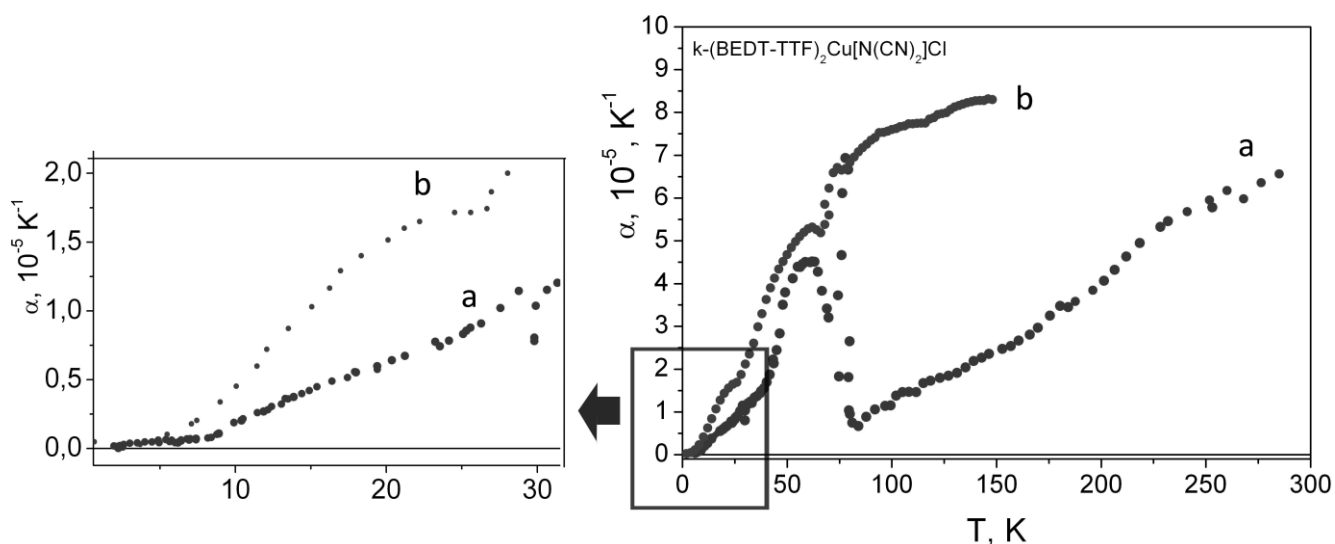


Рис. 7. Коефіцієнти лінійного теплового розширення зразка κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl в напрямку кристалографічної осі **a**, (**a** – дана робота) і уздовж осі **c** (**b** – J. Müller et al. 2002).

Також досліджено теплове розширення монокристалічного зразка органічної надпровідної солі κ -(D $_4$ -BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br вздовж кристалографічного напрямку **b**, тобто перпендикулярно шарам кристала. Зроблено порівняння з даними із літературних джерел з метою дослідити вплив ступеня дейтерування на фазові перетворення зразка квазідвовимірної солі (рис. 8). З малюнка 8 видно, що ступінь дейтерування зразка (d[2;2] – чотири з восьми атомів водню заміщені дейтерієм (**a**) - досліджений нами зразок, d[4;4] – атоми водню повністю заміщені дейтерієм (**b**) - дані J. Müller et al. 2002) сильно позначилося на температурі склування T_g .

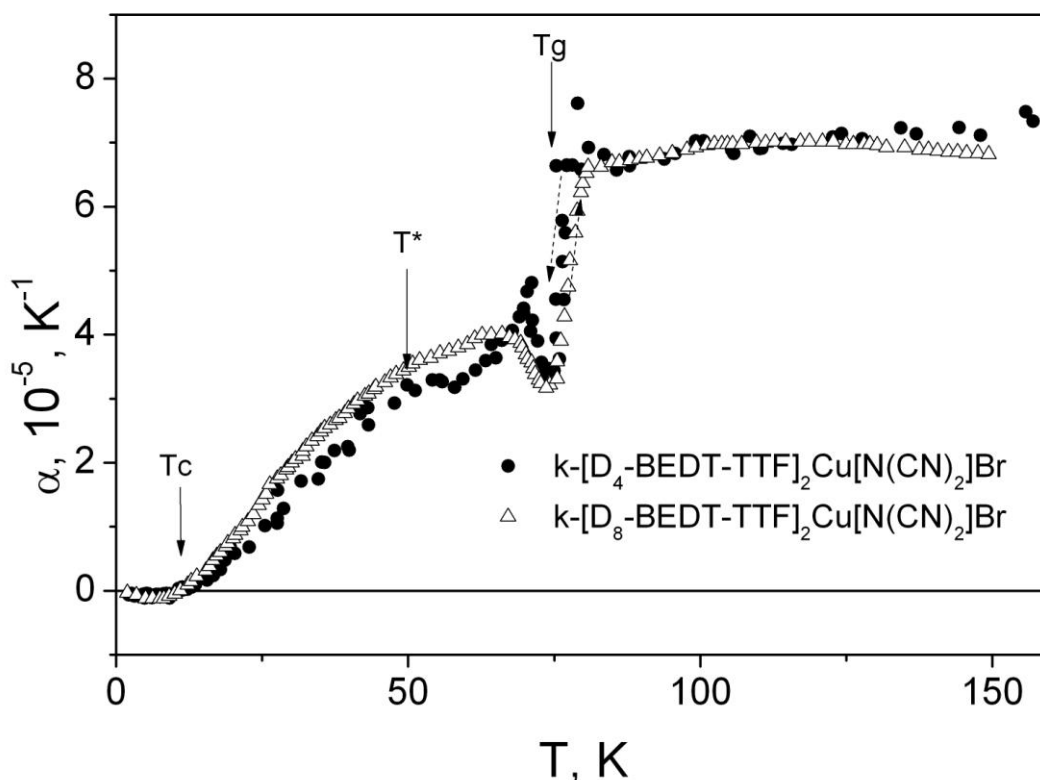


Рис. 8. Коефіцієнти теплового розширення зразка $k\text{-}[D_4\text{-BEDT-TTF}]_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ в напрямку кристалографічної осі b . Для порівняння наведено дані з літературних джерел Δ – J. Müller et al. 2002.

Для зразка $d[2;2]$ область скляного фазового переходу виявилася зрушена в бік більш низьких температур, що, найімовірніше, обумовлено меншим сумарним оберտальним моментом етиленових груп молекул BEDT-TTF в разі зразка $d[2;2]$ в порівнянні з повністю дейтерованим зразком $d[4;4]$. У той же час, зміни в ступені дейтерування слабо вплинули на температуру переходу в надпровідний стан T_c .

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було вирішено важливе наукове завдання, яке має істотне значення для фізики низьких температур, а саме: експериментально виявлено внесок квантових ефектів у теплове розширення органічних солей та встановлено вплив неоднорідності на сорбційні властивості вуглецевих та кремнійових наноструктур та кінетику їх насичення атомарними та молекулярними домішками.

До основних узагальнених результатів і висновків дисертації слід віднести такі:

1. Для отриманих шляхом контрольованого термічного відновлення зразків оксиду графену визначені оптимальні з точки зору сорбційних властивостей критичні температури ексfolіації і подальшого видалення кисневмісних груп. Максимальні значення кількостей сорбованих домішок спостерігалися

для відновлених при 300 і 900 °С зразків. Показано, що термічна обробка при 300 °С призводить до розшарування оксиду графену, що підвищує його сорбційну ємність в 40 разів у порівнянні з вихідним оксидом графіту. Термічне відновлення при температурі 900 °С також збільшує в 50 разів сорбційну ємність оксиду графену за рахунок утворення множинних дефектів вуглецевих поверхонь при видаленні кисневмісних груп.

2. Вперше досліджено низькотемпературне теплове розширення зразка кремнійоксидного аерогелю. В інтервалі 100-150 К виявлено максимум температурної залежності коефіцієнта теплового розширення аерогеля, обумовлений особливостями коливального спектра кремнійоксидних ланцюжків, що становлять структуру зразка.
3. Експериментально досліджена низькотемпературна кінетика поглинання атомів ^4He і молекул H_2 мезопористою матрицею МСМ-41. Виявлено, що зі зниженням температури в дифузії домішок спостерігається прояв квантових механізмів: термоактиваційний процес проникнення атомів змінюється тунельним. Нижче 2 К характер дифузії ^4He в порах МСМ-41 відповідає поведінці квантової рідини.
4. Досліджено особливості низькотемпературного теплового розширення монокристалів квазідвовимірних надпровідних солей $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ та $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. Виявлені аномалії теплового розширення поблизу 30 К і 75 К, що пов'язані з електронними кореляціями і переходом зразка у склоподібний стан відповідно.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials / A.V. Dolbin, M.V. **Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I. Maluenda, W.K. Maser and A.M. Benito // Applied Surface Science. – 2016. – V. 361. – P. 213–220.
2. The effect of the temperature of graphene oxide reduction on low temperature sorption of helium / A.V. Dolbin, M.V. **Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, W.K. Maser and A.M. Benito // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 1. – С. 75–78.
3. Квантовые эффекты в кинетике сорбции ^4He мезопористыми материалами / А.В. Долбин, М.В. **Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, В.В. Данчук // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 109–115.
4. Peculiarities of thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductor $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ / A.V. Dolbin, M.V. **Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 8. – С. 1007–1012.
5. Квантовые эффекты в сорбции водорода мезопористыми материалами / А.В. Долбин, М.В. **Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 1455–1461.

6. The effect of the reduction temperature on the kinetics of low temperature ^4He sorption and the structural characteristics of graphene oxide / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, **M.V. Khlistyuck**, A.I. Prokhvatilov, I.V. Legchenkova, V.V. Meleshko, W.K. Maser, A.M. Benito // ФХТ. – 2017. – Т. 43, № 3. – С. 471–478.
7. Thermal expansion of silica aerogel at low temperatures / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, F. Conceição, M. Ochoa // Journal of Applied Physical Science International. – 2017. – V. 8, Iss. 1. – P. 47–52.
8. The effect of thermal reduction on sorption properties of graphene oxide / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.M. Benito // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 1 – 5, 2015 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 116.
9. The effect of the reduction temperature of graphene oxide upon the low temperature sorption of ^4He , H_2 , N_2 , Ne and Kr / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.M. Benito // XII International conference “physical phenomena in solids”, Dec 1–4, 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 81.
10. The quantum effects in hydrogen sorption by mesoporous materials / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6–10, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 130.
11. Features of thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductor $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6–10, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 145.
12. Quantum effects in hydrogen sorption by mesoporous MCM-41 material / **M.V. Khlistyuck**, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva // International Conference on Quantum Fluids and Solids, August 10 – 16, 2016: book of abstr. – Czech Republic, Prague, 2016. – P. 43.
13. Thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductors $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 24–27, 2016: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2016. – P. 105.
14. The effect of reduction temperature of graphene oxide on low temperature ^4He sorption / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, **M.V. Khlistyuck**, R.M. Basnukaeva, W. Maser, A. Benito // 4th International Conference “Nanotechnologies”, October 24 – 27, 2016: book of abstr. – Georgia, Tbilisi, 2016. – P. 18.
15. The Features of Effect of the Temperature Reduction Graphene Oxide on Low-Temperature Sorption of ^4He / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G.

Gavrilko, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva // International Young Scientists Forum on Applied Physics, October 10–14, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. NM5.

16. Влияние температуры восстановления оксида графена на кинетику низкотемпературной сорбции ^4He / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, I. Maluenda, W.K. Maser, A.M. Benito // V International Conference «Nanoscale systems: structure, properties, technology» December 1–2, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 114.
17. Thermal expansion of silica aerogel at low temperatures / A.V. Dolbin, **М.В. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.V. Storozhko // VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29–June 2, 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 154.

АНОТАЦІЯ

Хлыстюк М.В. Особливості сорбційних властивостей та теплового розширення низьковимірних наноструктур. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2017.

Дисертація присвячена експериментальному встановленню впливу квантових ефектів і дефектів структури на теплове розширення, сорбційні властивості і кінетику насичення атомарними і молекулярними домішками низьковимірних наноструктур. Показано, що термічним відновленням можна збільшити сорбційну ємність оксиду графену в 50 разів за рахунок утворення множинних дефектів вуглецевих поверхонь при видаленні кисневмісних груп. Виявлено максимум температурної залежності коефіцієнта теплового розширення аерогелю, що обумовлений особливостями коливального спектра кремнійоксидних ланцюжків його структури. Отримано дані щодо низкотемпературної кінетики поглинання ^4He і H_2 мезопористою кремнійоксидною матрицею. Виявлено, що зі зниженням температури в дифузії домішок спостерігається прояв квантових тунельних механізмів. Нижче 2 К характер дифузії ^4He в порах силікатної матриці відповідає поведінці квантової рідини. Отримано дані щодо низкотемпературного теплового розширення монокристалів квазідвовимірних надпровідних солей $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ та $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$. Виявлено аномалії теплового розширення поблизу 30 К і 75 К, які пов'язані відповідно з електронними кореляціями і переходом зразка у склоподібний стан.

Ключові слова: оксид графену, адсорбція газів, кремнійовий аерогель, квазідвовимірні надпровідні органічні солі-магнетики, теплове розширення, фазові переходи, кінетика сорбції, квантова дифузія.

АННОТАЦИЯ

Хлыстюк М.В. Особенности сорбционных свойств и теплового расширения низкоразмерных наноструктур. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.09 – физика низких температур. – Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2017.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию особенностей сорбционных характеристик пористых наноструктур, имеющих различные параметры строения, а также установлению влияния квантовых эффектов и дефектов структуры на кинетику насыщения данных наноструктур различными атомарными и молекулярными примесями. Также в работе исследуется проявление низкотемпературных квантовых эффектов в квазидвумерных сверхпроводниковых органических солях методом измерения теплового расширения в широком температурном интервале.

Для полученных путем контролируемого термического восстановления образцов оксидов графена определены оптимальные с точки зрения сорбционных свойств критические температуры эксфолиации и последующего удаления кислородсодержащих групп. Максимальные значения количеств сорбированных примесей наблюдались для восстановленных при 300 и 900 °С образцов. Показано, что термическая обработка при 300 °С приводит к расслоению оксида графена, что повышает его сорбционную емкость в 40 раз по сравнению с исходным оксидом графита. Термическое восстановление при температуре 900 °С также увеличивает в 50 раз сорбционную емкость оксида графена за счет образования множественных дефектов углеродных поверхностей при удалении кислородсодержащих групп.

Впервые исследовано низкотемпературное тепловое расширение образца кремнийоксидного аэрогеля. В интервале 100-150 К выявлен максимум температурной зависимости коэффициента теплового расширения аэрогеля, обусловленный особенностями колебательного спектра кремнийоксидных цепочек, составляющих структуру образца.

Экспериментально исследована низкотемпературная кинетика поглощения атомов ^4He и молекул H_2 мезопористой матрицей МСМ-41 из диоксида кремния. Выявлено, что с понижением температуры в диффузии примесей наблюдается проявление квантовых механизмов: термоактивационный процесс проникновения атомов сменяется туннельным. Ниже 2 К характер диффузии ^4He в порах МСМ-41 соответствует поведению квантовой жидкости.

Исследованы особенности низкотемпературного теплового расширения монокристаллов квазидвумерных сверхпроводящих солей $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ и $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$. Обнаруженные аномалии теплового расширения вблизи 30 К и 75 К связаны с электронными корреляциями и переходом образца в стеклоподобное состояние соответственно.

Ключевые слова: оксид графена, адсорбция газов, кремниевый аэрогель, квазидвумерные сверхпроводниковые органические соли-магнетики, тепловое расширение, фазовые переходы, кинетика сорбции, квантовая диффузия.

ABSTRACT

M.V. Khlistyuck. Peculiarities of the gas sorption properties and thermal expansion of low dimensional nanostructures. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.09 – low temperature physics. – B.I.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the NAS of Ukraine, Kharkov, 2017.

The dissertation is devoted to the experimental revealing of the influence of the quantum effects and structure defects on the thermal expansion, sorption properties and kinetic processes in saturated low-dimensional nanostructures with atomic and molecular impurities. It has been shown that by the thermal reduction the sorption capacity of graphene oxide can be increased by 50 times, which is related to the formation of multiple defects in carbon surfaces as result of removing the oxygen-containing groups. The maximum of thermal expansion of the silicate aerogel has been revealed. This maximum is caused by peculiarities of the vibrational spectrum of the silicon oxide chains of the sample's structure. The low-temperature adsorption kinetics of ^4He and H_2 by mesoporous silicate material has been studied. It has been found that with decrease of the temperature, the quantum tunneling mechanisms of diffusion of impurities are observed. Below 2 K the character of the ^4He diffusion in the pores of the MCM-41 corresponds to the behavior of the quantum fluid. The data on the low-temperature thermal expansion of single crystals of quasi-two dimensional superconducting salts $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ and $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ has been obtained. The revealed anomalies of thermal expansion near 30 K and 75 K are related to electronic correlations and the transition of the sample to the glassy state, respectively.

Key words: graphene oxide, adsorption of gases, silica aerogel, quasi-two-dimensional superconducting organic salts-magnetics, thermal expansion, phase transitions, adsorption kinetics, quantum diffusion.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. 366-17.
Підписано до друку 07.09.17. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ ®
ИЗДАТ 
ТИПОГРАФИЯ
www.stil-izdat.com