

## تولید نانوتیوب‌های کربنی با خلوص بالا به روش فرآیند CVD

صاحبعلی منافی\* و صالح خانی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۱/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۳/۰۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۰۴/۱۶

### چکیده

در کار حاضر، نانوتیوب‌های کربنی با استفاده از فرآیند رسوب گذاری شیمیایی بخار (CVD) تولید شده است. بررسی پودر حاصل به روش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) موفقیت این تحقیق در تولید نانوتیوب‌های کربنی را با استفاده از فرآیند رسوب گذاری شیمیایی بخار نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت روش رسوب گذاری شیمیایی بخار کاتالیزوری روش بسیار مناسبی برای تولید نانوتیوب‌های کربنی است. همچنین با کنترل کاتالیزور و شرایط سنتز می‌توان بسیاری از جنبه‌های رشد مثل، ساختار، قطر، طول و نظم را کنترل کرد. روش CVD کاتالیزوری می‌تواند برای تولید انبوه یا برای رشد کنترل شده در مکان‌های خاص بر روی یک پایه در کاربردهای گوناگون بکار رود.

**واژه‌های کلیدی:** نانوتیوب‌های کربنی، رسوب گذاری شیمیایی بخار، خلوص بالا، TEM.

### ۱- مقدمه

لایه‌های گرافیتی با محور فیلامان تعریف شده‌اند [۵،۷] که چیدمانی (stacked)، جناقی (herring bone) [۸] و نانولوله‌ای (nanotubular) [۹] نامیده می‌شوند. مشاهده می‌شود که در حالت چیدمانی، صفحات کوچک گرافیتی عمود به محور فیبر می‌باشند. در حالت جناقی، صفحات کوچک گرافیتی با محور فیبر زاویه‌دار هستند. دیواره‌های گرافیتی لوله‌ای، موازی با محور فیبر در نانوتیوب می‌باشند. امروزه در نشریات، اشکال جناقی و توده‌ای فیلامان‌های گرافیتی را نانوفیبر می‌نامند. در حالیکه، اصطلاح نانوتیوب برای توصیف دیواره‌های گرافیتی لوله‌ای موازی با محور فیلامان به کار برده می‌شود. همچنین ساختارهای لوله‌ای

نانوفیبرها و نانوتیوب‌های کربنی فیلامان‌ها یا ویسکرای گرافیتی با قطر ۰/۴ تا ۵۰۰ نانومتر و طول چندین میکرومتر تا میلی‌متر هستند. نانوفیبرها و نانوتیوب‌های کربنی به وسیله نفوذ کربن (از طریق تجزیه کاتالیزوری کربن حاوی گازها یا کربن بخار شده از تخلیه قوسی یا کندگی لیزری) از میان یک کاتالیزور فلزی و سپس با رسوب گذاری به صورت فیلامان‌های گرافیتی رشد می‌کنند [۶-۱]. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، سه نوع فیلامان ساختاری مشخص بر اساس زاویه

\* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، بلوار دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: [ali\\_manafi2005@yahoo.com](mailto:ali_manafi2005@yahoo.com)

وارد می‌شوند. قبلا، مقدار زیادی نانوفیبر به صورت تجاری از شرکت‌هایی مثل Hyperion Catalysis International، Catalytic Material، Applied Sciences Incorporated، Showa Denko و Nano Mirae خریداری می‌شد [۱۰]. همچنین نانوتیوب‌ها به صورت تجاری از شرکت‌هایی مثل Iljin Nanotech، Carbon Nanotechnologies Inc. و NanoLab در بین شرکت‌های دیگر لیست شده فراهم می‌شود [۱۱]. نانوتیوب‌ها به دو دسته چند دیواره و تک دیواره تقسیم‌بندی شده‌اند [۹، ۱۲، ۱۳]. نانوتیوب کربنی چند دیواره شامل چندین استوانه گرافیتی هم محور، هم مرکز با فضای بین لایه‌ای تقریبا  $0.34 \text{ nm}$  می‌باشد [۱۴]. باید خاطر نشان شود که این فاصله از گرافیت تک کریستالی  $0.335 \text{ nm}$  بزرگتر است.



شکل ۱: سه شکل ساختاری نانوفیبرهای کربنی که بر اساس زاویه لایه‌ها/صفحات گرافیتی با محور فیلامان طبقه‌بندی شده‌اند [۱۵].

بررسی‌های اخیر نشان داده است که فضای داخل لایه‌ای که با افزایش قطر نانوتیوب کربنی کاهش می‌یابد، می‌تواند در محدوده  $0.39 \text{ nm}$  -  $0.34 \text{ nm}$  باشد و این اثر در نانوتیوب‌های دارای قطرهای کوچک ( $< 15 \text{ nm}$ ) به علت انحنای زیاد بیشتر مشخص می‌شود [۱۵، ۱۶].

بسیار کریستالی، نانوتیوب و ساختارهای کریستالی ناقص نانوفیبر هستند و یا ساختارهای لوله‌ای با قطر تقریبی  $20 \text{ nm}$  نانومتر یا کمتر نانوتیوب‌ها و فیلامان‌هایی با قطر بیشتر نانوفیبر می‌باشند. در این تحقیق، ترجیح داده شده است که از واژه نانوتیوب برای توصیف فیلامان‌های کربنی با دیوارهای گرافیتی لوله‌ای موازی با محور و لغت نانوفیبر برای فیلامان‌های کربنی با لایه‌های گرافیتی در زوایای دیگر استفاده شود و علت آن، خواص فیزیکی ویژه ناشی از ساختار نانوتیوب است که آن را از ساختار نانوفیبر که خود خواص منحصر بفرد دیگری دارد و بعدا به آن اشاره خواهد شد؛ متمایز می‌نماید.

نانوفیبرها و نانوتیوب‌های کربنی از سال ۱۹۶۰ سنتز شده‌اند، اما چرا یک شکل خاص (به عنوان مثال، نانوتیوب)، اخیرا توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. در سال ۱۹۹۱ ایچیمیا گزارش کرد که نانوتیوب‌های کربنی بسیار گرافیتی شده، تشکیل شده از تخلیه قوسی الکترودهای گرافیتی، شامل چندین تیوب هم محور و هسته توخالی هستند. این کشف مهم منجر به درک این موضوع می‌شود که تیوب‌های گرافیتی موازی با محور فیلامان که ساختارهای کربنی لوله‌ای بسیار کریستالی هستند چند خاصیت مهم را از گرافیت درون صفحه‌ای به دست می‌آورند. به خصوص، یک نانوتیوب رسانایی الکتریکی، هدایت حرارتی و استحکام مکانیکی بالایی در طول محورش نشان می‌دهد. هنگامی که، تعداد کمی لبه باز و پیوند سست در ساختار وجود داشته باشد، نانوتیوب‌ها بسیار خنثی هستند و اجزاء به جذب فیزیکی روی دیوارهای گرافیتی بیشتر از واکنش شیمیایی با آنها تمایل دارند. باید ذکر شود که نانوتیوب‌های کربنی پیوند کاملا کوالانسی دارند که دلالت بر این مساله دارد که به عنوان رسانای الکتریکی انتقال الکتریکی یا نفوذ اتمی همانند فلزات ندارند. این ویژگی باعث شده که نانوتیوب‌های کربنی از لحاظ فنی ماده‌ای مهم در کاربردهای گوناگون الکترونیکی و مکانیکی که بعدا اشاره خواهد شد، شناخته شود. نانوفیبرهای توده‌ای و جناقی برای کاربردهای ذخیره انرژی، مثل الکتروود برای باتری‌های لیتیومی یا پیل‌های سوختی بررسی شده‌اند که بصورت یون‌ها یا مولکول‌های کوچک از طریق لبه‌های باز و فرعی بین لایه‌های گرافیتی

مرسوم، بتوان این ماده را در میزان زیاد، خلوص بالا، مورفولوژی کنترل شده و ساختار منظم سنتز کرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در کار حاضر، از کوره اتمسفر کنترلی ساخت شرکت ایرانی (TC.T.F.1200)، جهت سنتز نانوتیوب‌های کربنی استفاده شد. از گاز استیلن ( $C_2H_2$ ) به عنوان منبع کربن، فلز آهن به عنوان کاتالیست و از گازهای آرگون (Ar) و هیدروژن ( $H_2$ ) به عنوان گازهای حامل استفاده شد. ساختار و مورفولوژی پودرها بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips CM200) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Philips XL30) مورد بررسی گرفت. همچنین طیف سنجی رامان با استفاده از لیزر آرگون (طول موج ۵۱۴/۵ نانومتر) برای شناسایی ساختار ملکولی استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

در کار حاضر، نانوپودرهای کاتالیستی تهیه شده در یک کوره تیوبی اتمسفر کنترلی انتقال داده شد. دمای کوره در یک محیط گاز خنثی تا دمای  $700^\circ C$  بالا برده شد. زمان نگهداری در این دما  $0/5$  می‌باشد، در این مدت گاز استیلن وارد کوره گردید. پودر بدست آمده با اسید نیتریک رقیق برای از بین بردن کاتالیست شستشو داده شد. از پودر بدست آمده آنالیز SEM به عمل آمده که در شکل ۲ دیده می‌شود. همانطوری که از شکل ۲ دیده می‌شود، پودری شبیه به اسپاگتی می‌باشد که نشان از موفق بودن فرآیند سنتز می‌باشد. همچنین از شکل ۲a-d پیدا است اکثر نانولوله‌های کربنی سرشان بسته است که از ذرات کاتالیست رشد پیدا کردند.

به طور عمومی، رشد نانوتیوب و نانوفیبر کربنی به روش CVD کاتالیزوری نیازمند نانوذرات کاتالیزوری (معمولا آهن، کبالت یا نیکل)، مواد اولیه کربنی (مثل هیدروکربن یا CO) و گرما است. قطر فیلامان‌های تولید شده اغلب وابسته به ابعاد فیزیکی کاتالیزور فلزی است. توانایی ویژه این فلزات انتقالی به کربن گرافیتی وابسته به مجموع فاکتورهایی مثل فعالیت کاتالیزوری آنها برای تجزیه

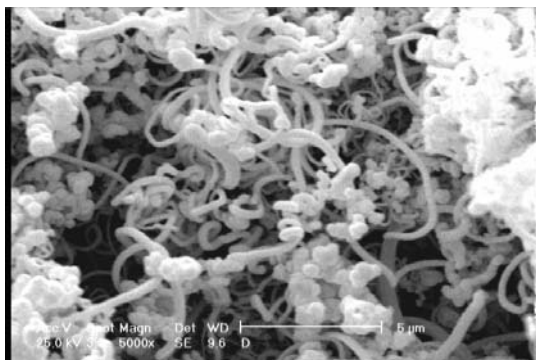
محدودیت‌های هندسی در تشکیل استوانه‌های گرافیتی لانه زنبوری یکپارچه باعث می‌شود که لایه‌ها نسبت به یکدیگر ناپیوسته شوند که این با گرافیت کریستالی که لایه "ABAB" کامل را نشان می‌دهد در تناقض است [۱۷]. بنابراین، نانوتیوب‌های کربنی چند دیواره اساسا تمایل به نشان دادن ویژگی‌های گرافیت توربوستراتیک (turbostratic) با لایه‌های ناپیوسته دارند. به عنوان مثال، در نانوتیوب‌های کربنی چند دیواره بسیار کریستالی (مانند آنهایی که بوسیله تخلیه قوسی به دست می‌آیند) نشان داده شده است که در صورت تماس با بیرون، جریان الکتریکی فقط از خارجی‌ترین لایه هدایت می‌شود [۱۸].

در نانوتیوب‌های کربنی تک دیواره، ساختار شامل استوانه تکی گرافیتی و خواص ویژه پدیدار شده از تکامل شدید تک بعدی و کریستالی ساختار است. نانوتیوب‌های کربنی تک دیواره بسته به ویژگی‌های هندسی ساختارشان، یعنی جهت شش ضلعی‌ها نسبت به محور نانوتیوب (مثل کایرالیته) و بالعکس نسبت به قطر می‌توانند فلزی (فضای باند  $0 eV$ ) یا نیمه رسانا (فضای باند  $0/7-0/4 eV$ ) باشند [۱۹-۲۱]. بررسی خواص الکترونیکی نانوتیوب‌های کربنی در مراجع [۲۲-۲۴] انجام شده است. در صورتیکه، در نانوتیوب کربنی چند دیواره رسانایی از طریق بیرونی‌ترین لایه انجام می‌شود و قطر نانوتیوب بیرونی باعث می‌شود که فضای باند به صفر  $eV$  برسد و اساسا نانوتیوب نیمه هادی است. عمده ترین روش‌های سنتز نانوتیوب‌ها عبارتند از:

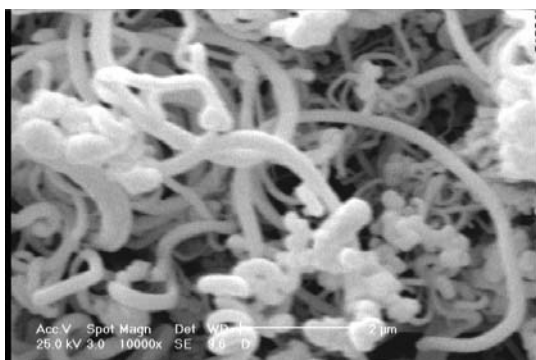
- Arc Discharge
- Laser Ablation
- Chemical Vapor Deposition (CVD)

روش رسوب گذاری شیمیایی بخار (CVD) از همه متداول تر است زیرا تولید نانولوله‌های کربنی با این روش در دمای پایین تر از آن تر، میزان تولید بالا امکان پذیر است. به علاوه در سایر روش‌ها به دلیل دمای بالا، کنترل بر روی ساختار نانولوله‌ها در مقایسه با روش رسوب گذاری شیمیایی بخار وجود ندارد.

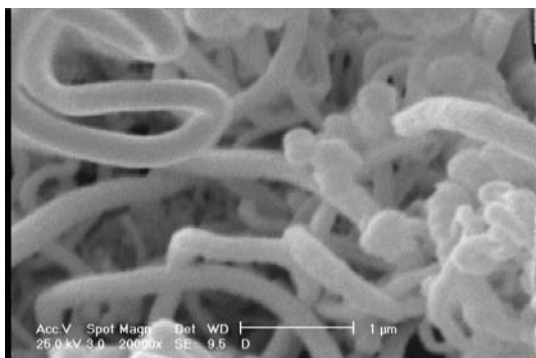
از آنجایی که حساسیت فوق العاده‌ای بین ریزساختار و خواص نانولوله وجود دارد، برای به دست آوردن خواص قابل پیش بینی، برای کاربردهای مورد نیاز، در این کار تحقیقاتی سعی شده با کنترل پارامترهای مختلف در حین سنتز نانولوله‌های کربنی به روش CVD و سایر روش‌های



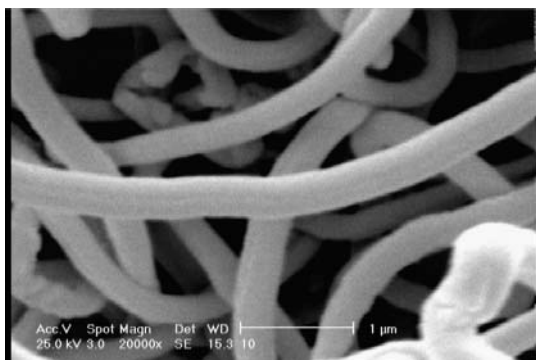
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۲: تصاویر SEM نانوتیوب‌های کربنی بدست آمده از فرآیند CVD بزرگنمایی مختلف.

ترکیبات فرار کربنی، تشکیل کاربیدهای نیمه پایدار و نفوذ کربن از میان ذرات فلزی است. کربن حل شده از طریق ذرات نفوذ می‌کند و در انتهای هدف رسوب می‌نماید تا بدنه فیلامان کربنی تشکیل شود. به علت تجزیه گرمای هیدروکربن‌ها، این باور وجود دارد که شیب دمایی در میان ذرات کاتالیزور وجود دارد. از آنجایی که انحلال کربن در فلز به دما وابسته است، ته‌نشینی کربن اضافی در منطقه سردتر پشت ذره اتفاق می‌افتد. بنابراین، امکان رشد فیلامان جامد با قطری مشابه ذره کاتالیزوری فراهم می‌شود. چنین فرآیندی تا زمانی که ذره کاتالیزور غیرفعال شود، ادامه خواهد یافت. علت اصلی غیرفعال شدن کاتالیزور، تشکیل کربن پیرامون آن است. بنابراین، باید از رسیدن گاز به ذره کاتالیزوری جلوگیری شود. اساس مدل نفوذ بالکی از آزمایش بر روی کینتیک رشد فیلامان‌های کربنی از استیلن ( $C_2H_2$ ) کاتالیز شده بوسیله ذرات نیکل (Ni) که انرژی فعال‌سازی (eV)،  $140 \text{ kJ mole}^{-1}$  را آزاد می‌سازد، بدست می‌آید. این میزان شبیه انرژی فعال‌سازی برای نفوذ کربن از طریق نیکل جامد (به عبارت دیگر،  $133 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) است.

به طور مشابه، کشف شده که آنتالپی برای رشد رشته‌ها با کاتالیزور  $\alpha\text{-Fe}$ ،  $\gamma\text{-Fe}$ ، Ni، Co، Fe-Ni و Cu همانند آنتالپی نفوذ است. با استفاده از فرآیند CVD حرارتی، کاتالیزورهای آهن و کبالت معمولاً تمایل به تشکیل نانوتیوب‌های کاملاً گرافیتی و میان تهی دارند، در حالی که Cu و Ni ساختارهایی را تولید می‌کنند که کاملاً گرافیتی نشده‌اند. باید توجه شود که کاتالیزورهای فلزی مختلف فعالیت کاتالیزوری بهینه را در دماهای مختلف دارا هستند. بازدهی و بلوریت نانوتیوب‌ها می‌تواند به وسیله کاربرد مخلوط‌های کاتالیزوری فلزی مانند Co-Fe یا Co-Ni پیشرفت نماید.

متداول‌ترین مکانیسم پذیرفته شده در اوایل دهه ۱۹۷۰ توسط باکر (Backer) کسی که رشد فیلامان‌های کربنی را بوسیله تجزیه کاتالیزوری مواد اولیه و نفوذ بالکی کربن توضیح داد فرض شده است [۱]. بر اساس این مکانیسم، تجزیه گاز هیدروکربنی بر روی سطحی که در معرض ذرات فلزی قرار دارد انجام می‌شود تا هیدروژن و کربن آزاد شده در ذره حل شود.

حدود چندین میکرون با یکنواختی بالا می‌باشد. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) حاکی از این است که نانوتیوب‌ها به دلیل شکل هندسی خاص سطح ذره کاتالیزور و ته نشینی صفحات کربنی از بالک ذره کاتالیزور ایجاد می‌شوند. لی (Li) و همکارانش دریافتند که در صورت استفاده از فشار ته‌نشینی بیشتر ماده اولیه کربن نانوتیوب‌ها به صورت ساختار نی مانند در می‌آیند [۲۵].

تفرق رامان یک ابزار مهم در تشخیص خواصی مانند خواص الکترونیکی، نوری و ساختاری در نانوتیوب‌ها است. دو پیک در طیف جذبی  $1580 \text{ cm}^{-1}$  و  $1340 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشان‌دهنده باند G و باند D می‌باشد. باند G مماسی مربوط به گرافیت در  $1605-1500 \text{ cm}^{-1}$  مشتق شده از مد نوری مجاز رامان است که وابسته به ارتعاش  $sp^2$  در همه مواد کربنی می‌باشد. باند تحریک بی‌نظمی (D) در حدود  $1450-1250 \text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به پیوند  $sp^2$  مواد کربنی با تابع  $E_{laser}$  به شدت متفرق‌کننده است. فرکانس‌های باند D ( $\omega_D$ ) و باند G ( $\omega_G$ ) با  $E_{laser}$ ‌های مختلف تغییر یافته‌اند. تغییرات پیک به مقادیر بالاتر  $\omega_D$  و  $\omega_G$  با افزایش انرژی تحریک زیاد می‌شود. معمولاً، نسبت بین شدت باند G و باند D ( $I_G/I_D$ ) می‌تواند برای نشان دادن عیوب ساختاری و مواد کربنی بی‌نظم در مقیاس چند میکرومتر بکار رود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

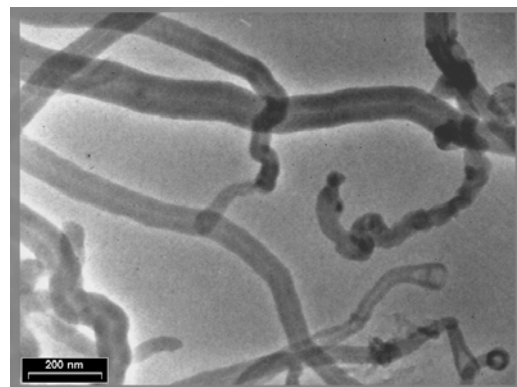
از مجموع بررسی‌های انجام شده در پژوهش حاضر می‌توان به توانا بودن فرآیند رسوب گذاری شیمیایی بخار (CVD) در سنتز نانوتیوب‌های کربنی اشاره کرد، که نسبت به روش‌های دیگر مقرون به صرفه و میزان تولید بالا می‌باشد. نانوتیوب‌های کربنی (CNTs) سنتزی با طول به قطر (Aspect Ratio) مناسب می‌تواند در تمام مواد نانوکامپوزیتی، به عنوان فاز تقویت کننده (Reinforcement) استفاده شود.

#### مراجع

- [1] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, *J. Catal.*, **26**, 1972, 51.  
 [2] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, R.J. Waite, *J. Catal. L.*, **30**, 1973, 86.

کربن حل شده از طریق ذرات نفوذ می‌کند و در انتهای هدف رسوب می‌نماید تا بدنه فیلامان کربنی (Carbon Filament) تشکیل شود. به علت تجزیه گرمای هیدروکربن‌ها، این باور وجود دارد که شیب دمایی در میان ذرات کاتالیزور وجود دارد. از آنجایی که انحلال کربن در فلز به دما وابسته است، ته‌نشینی کربن اضافی در منطقه سردتر پشت ذره اتفاق می‌افتد. بنابراین، امکان رشد فیلامان جامد با قطری مشابه ذره کاتالیزوری فراهم می‌شود.

شکل ۳ تصاویری از نانوتیوب‌ها که به وسیله میکروسکوپ الکترون عبوری گرفته شده را نشان می‌دهد. همان طوری که در شکل دیده می‌شود پودر بدست آمده از تیوب‌های توخالی تشکیل شده است.



شکل ۳: تصاویر TEM از نانوتیوب‌های کربنی بدست آمده از فرآیند CVD بزرگنمایی مختلف.

بررسی نانوتیوب‌های (CNTs) تکی نشان می‌دهد که قطر نانوتیوب‌های بدست آمده  $80 \pm 30 \text{ nm}$  و طولشان در

- 58, 1997, 1707.
- [16] C.H. Kiang, M. Endo, P.M. Ajayan, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1998, 1869.
- [17] M.S. Dresselhaus, M. Endo, "Carbon Nanotubes (CNTs) Synthesis, Structure, Properties and Applications" Springer-Verlag, New York, 2001, 11-25.
- [18] A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, J.M. Bonard, L. Forro, C. Schonenberger, *Nature*, **397**, 1999, 673.
- [19] M. Endo, S. Iijima, M.S. Dresselhaus, "Carbon Nanotubes" Elsevier Science, Oxford, 1996.
- [20] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, *Nature*, **391**, 1998, 62.
- [21] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, **391**, 1998, 59.
- [22] L. Forro C. Schonenberger, "Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications" Springer-Verlag, New York, 2001, 329-355.
- [23] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes" Imperial College Press, London, 1998.
- [24] P.G. Collins, P. Avouris, *Sci. Am.*, **283**, 2000, 62.
- [25] W.Z. Li, J.G. Wen, Y. Tu, Z.F. Ren, *AppL. Phys. A*, **73**, 2001, 259.
- [3] R.T.K. Baker, *Carbon*, **27**, 1989, 315.
- [4] M. Endo, *Chemtech*, **18**, 1988, 568.
- [5] N.M. Rodriguez, A. Chambers, R.T.K. Baker, *Langmuir*, **11**, 1995, 3862.
- [6] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, J.C. Charlier, *Phys. Rev. Lett.*, **8727**, 2001, 275504.
- [7] C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2001, 1115.
- [8] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2002, 1267.
- [9] S. Iijima, *Nature*, **354**, 1991, 56.
- [10] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, **8721**, 2001, 215502.
- [11] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Science*, **297**, 2002, 787.
- [12] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, **363**, 1993, 605.
- [13] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 1993, 603.
- [14] Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, T. Hayashi, *Phys. Rev. B*, **48**, 1993, 1907.
- [15] M. Endo, K. Takeuchi, T. Hiraoka, T. Furuta, T. Kasai, X. Sun, C.H. Kiang, M.S. Dresselhaus, *Jour. Phys. Chem. Solids*,