

PACS numbers: 61.46.Fg, 61.46.Np, 61.48.De, 65.80.-g, 81.05.ub, 81.07.De

Влияние газовой примеси на тепловое расширение углеродных нанотрубок

А. В. Долбин, В. Б. Есельсон, В. Г. Гаврилко, В. Г. Манжелей,
Н. А. Винников, С. Н. Попов, Б. Сундквист*

*Фізико-технічний інститут низьких температур НАН України,
просп. Леніна, 47,
61103 Харків, Україна
*Department of Physics,
Umea University,
SE-90187 Umea, Sweden*

Определен линейный коэффициент радиального теплового расширения системы насыщенных ксеноном углеродных нанотрубок (УНТ) при низких температурах (2,2–75 К). Измерения выполнены с использованием dilatометра с чувствительностью $2 \cdot 10^{-9}$ см. Установлено, что примесь Хе вносит значительный положительный вклад в радиальное тепловое расширение УНТ. Методом термопрограммируемой десорбции были определены температурные интервалы существования десорбционных максимумов при удалении примеси ксенона с различных участков поверхности жгутов закрытых и открытых на концах УНТ.

Визначено лінійний коефіцієнт радіального теплового розширення системи насичених ксеноном вуглецевих нанотрубок (ВНТ) за низьких температур (2,2–75 К). Міряння виконано з використанням дилатометра з чутливістю $2 \cdot 10^{-9}$ см. Встановлено, що домішка Хе призводить до значного позитивного внеску у радіальне теплове розширення ВНТ. За допомогою методи термопрограмованої десорбції визначено температурні інтервали існування десорбційних максимумів при видаленні домішки ксенону з різних ділянок поверхні джгутів закритих і відкритих на кінцях ВНТ.

The linear coefficient of radial thermal expansion of Xe-saturated carbon nanotubes (CNT) at low temperatures (2.2–75 K) is determined. The measurements are made with the dilatometer having sensitivity of $2 \cdot 10^{-9}$ cm. As determined, the Xe impurity makes a significant positive contribution to radial thermal expansion of CNT. The temperature intervals of existence of desorption maximums of Xe impurity located in different sites of closed-end and open-end CNT-bundles surfaces are determined using the method of temperature-programmed desorption.

Ключевые слова: нанотрубки, радиальное тепловое расширение, примесь Хе, термопрограммируемая десорбция, коэффициент линейного теплового расширения.

(Получено 23 ноября 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия в 1991 году углеродных нанотрубок [1] этому новому классу физических объектов посвящено громадное количество экспериментальных и теоретических работ.

Разнообразие типов углеродных нанотрубок и трудности получения их разновидностей в чистом виде и в достаточном для исследования количестве затрудняют установление закономерностей их поведения (смотри, например, работу [2] и содержащуюся в ней библиографию). Одним из наименее изученных свойств углеродных нанотрубок является тепловое расширение. Так, например, тепловое расширение насыщенных Хе жгутов (bundles) однослойных нанотрубок экспериментально не исследовалось вообще. Отметим, что низкотемпературные данные о тепловом расширении представляют наибольшую ценность при изучении динамики нанотрубок. Коэффициенты теплового расширения (КТР) одностенных нанотрубок (SWNT—single wall nanotubes), следующие из теоретических работ [3–8] отличаются не только по порядку величины, но и по знаку.

Уникальная геометрия углеродных нанотрубок позволяет формировать на их основе системы пониженной размерности, представляющие собой одномерные цепи или двумерные поверхности, состоящие из сконденсированных молекул примеси. В последние годы изучению свойств таких систем посвящено огромное количество работ. Кроме того, сорбирование газов в нанотрубках может совершить революцию в технологиях очистки и хранения газов [9], что также является причиной интенсивных исследований в этой области.

Исследованию взаимодействия нанотрубок с атомами Хе посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ [10–19]. Однако среди них нет ни одной экспериментальной работы, которая могла бы дать ответ на вопрос о влиянии примеси Хе на тепловое расширение нанотрубок.

В настоящей работе в интервале температур 2,2–75 К экспериментально определено радиальное тепловое расширение насыщенных Хе жгутов одностенных нанотрубок с закрытыми концами.

2. ОБРАЗЦЫ И ТЕХНИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Исходный чистый порошок нанотрубок

В качестве исходного материала был использован порошок углерод-

ТАБЛИЦА 1. Характеристики порошка одностенных углеродных нанотрубок.

Параметр	Значение
Диаметр	1–2 нм
Длина	5–30 мкм
Относительное количество SWNT в порошке	> 90% массы
Относительное количество аморфного углерода в порошке	< 1,5% массы
Относительное количество кобальтового катализатора в порошке	2,9% массы
Удельная площадь поверхности	> 407 м ² /г
Электропроводность	> 102 См/см

ных нанотрубок фирмы «Chear Tubes» (USA), который содержал более чем 90% одностенных углеродных нанотрубок. В таблице 1 приведены основные характеристики порошка.

Результаты рамановского анализа, проведенного фирмой-производителем, подтверждают, что исходный порошок содержал более 90% массы одностенных углеродных нанотрубок со средним внешним диаметром 1,1 нм. Результаты независимого рентгеноструктурного анализа, проведенного Robert Almairac (Université Montpellier II, France), дают основания предположить, что в образце также содержалось некоторое количество многостенных УНТ. Однако все последующие рассуждения и расчеты в данной работе сделаны на основе предположения, что образец главным образом содержал связки одностенных нанотрубок. Сведениями о распределении нанотрубок по хиральности в используемом порошке мы не располагаем.

Производимые распространенными методами (электродуговым либо лазерным испарением углерода) углеродные нанотрубки объединены в связки, состоящие из 50–150 нанотрубок [20], организованных внутри связки в двумерную (close-packed two-dimensional (2D)) треугольную решетку. На концах SWNT обычно завершаются полусферами фуллеренов (закрытая на концах SWNT называется с-SWNT). Произведенный упомянутыми выше методами продукт наряду с нанотрубками содержит некоторое количество аморфного углерода, фуллеренов и других форм углерода [2, 21–27]. Практически все известные методы очистки нанотрубок связаны с окислительной обработкой (смесью кислоты и окислителя, озоном [28] и т.п.), что приводит к частичному или полному раскрытию торцов нанотрубок, а также образованию дефектов их боковой поверхности.

2.2. Окислительная обработка с целью открытия концов нанотрубок

Для открытия торцов нанотрубок исходный порошок нанотрубок

(весом 0,0705 г) был помещен в капсулу и вакуумирован в течение 8 часов, после чего нагрет до температуры 450°C. При достижении этой температуры капсула на 12 минут была заполнена воздухом при атмосферном давлении. Согласно литературным данным, такая обработка нанотрубок должна привести к открытию торцов более чем 90% нанотрубок [29]. Затем капсула была вновь вакуумирована до давления не хуже 10^{-3} мм рт.ст., нагрета до температуры 750°C и выдержана при данной температуре в условиях динамического вакуумирования в течение одного часа с целью удаления газообразных продуктов окисления нанотрубок. Путем последующего взвешивания было определено, что такая обработка нанотрубок привела к потере около 5% массы образца за счет окисления порошка нанотрубок воздухом. Вес отожженного образца составил 0,0674 г.

2.3. Образец ориентированных давлением УНТ

Образец цилиндрической формы для последующих дилатометрических исследований был спрессован из ориентированных давлением 1,1 ГПа пластин закрытых на концах SWNT (толщина каждой отдельной пластины не превышала 0,4 мм). Высота образца составляла 7,2 мм, диаметр — 10 мм, плотность 1,2 г/см³. Образец был создан при помощи специальной разборной цилиндрической матрицы, предназначенной для прессования порошка нанотрубок при эффективном давлении в пределах 0,5–2 ГПа.

Матрица состояла из внутреннего кольца с цилиндрическим каналом и конической внешней поверхностью, уложенной во внешний цилиндр из закаленной стали, что обеспечило сопротивление внутреннему давлению. Внутреннее кольцо было изготовлено в виде четырех секций. После прессования коническая внутренняя часть матрицы осторожно (чтобы не повредить образец) вынималась из внутреннего кольца, после чего все четыре секции внутреннего кольца можно было разомкнуть с минимальными повреждениями образца. Используемый поршень был изготовлен из нержавеющей стали.

Полученный при помощи такой методики образец должен иметь ярко выраженную анизотропию свойств в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси образца. В направлении, перпендикулярном приложению давления, оси связок нанотрубок в таком образце разупорядочены. Однако, в направлении, параллельном оси образца, его тепловое расширение определяется только радиальной составляющей ориентированных в плоскости связок SWNT.

2.4. Исследование сорбции Хе в образце УНТ

Для получения данных о десорбции газовых примесей из наноугле-

родных материалов был использован разработанный нами лабораторный стенд (см. рис. 1), который позволил осуществить изучение процессов сорбции и десорбции примеси ксенона исследуемым порошком углеродных нанотрубок в температурном интервале 78–200 К.

Во время проведения исследований в ячейку V_1 (см. рис. 1), в которой находился образец нанотрубок, был напущен ксенон под давлением 12 Тор. После этого измерительная ячейка была медленно охлаждена до температуры 78 К, при которой весь ксенон, находившийся в ячейке, был сорбирован порошком нанотрубок, а также сконденсирован на стенках ячейки. Затем температура ячейки ступенчато повышалась (величина температурной ступеньки составляла 5 К), ксенон испарялся с поверхности ячейки, а потом десорбировался с различных участков поверхности жгутов нанотрубок. Испарившийся ксенон конденсировался в объеме V_2 , который охлаждался жидким азотом. После того, как давление в системе V_1 – V_2 при очередном ступенчатом повышении температуры достигало постоянного значения, ячейку с образцом отсоединяли от объема V_2 . Сконденсированный в объеме V_2 ксенон испаряли, измеряли его давление в системе при помощи емкостного преобразователя давления 5, и, зная объ-

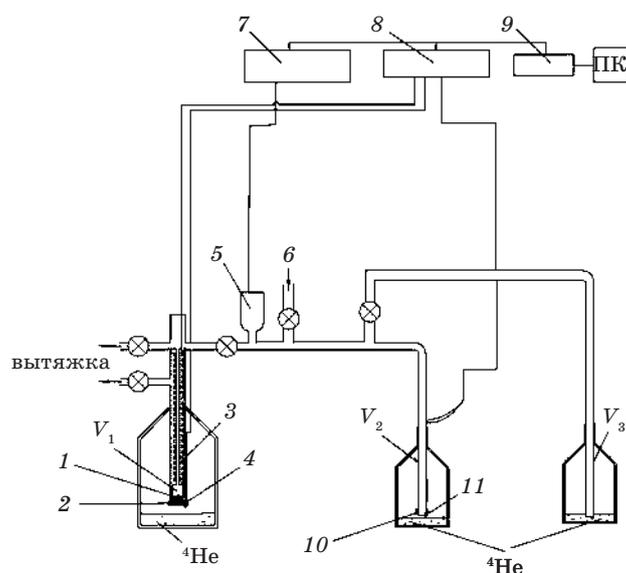


Рис. 1. Схема лабораторного стенда для изучения процессов сорбции–десорбции газов образцами углеродных нанотрубок при низких температурах: 1 — образец; 2, 3, 10 — нагреватели; 4, 11 — температурный сенсор (кремниевый диод ДТ-470); 5 — емкостной преобразователь давления (MKS Baratron 627B); 6 — входной вентиль; 7 — цифровой мультиметр (Keithley 2700); 8 — термоконтроллер (Cryo-Con model 34); 9 — устройство сопряжения с PC (Advantech PCI-1670).

ем системы, определяли количество примеси ксенона, которая была десорбирована из образца при определенном значении температуры.

С целью снижения величины погрешности, обусловленной градиентом температуры вдоль объема V_2 , объемы V_2 и V_3 были минимизированы и выполнены в виде капилляров диаметром 1 мм. После проведения каждого измерения ксенон удалялся из объема V_2 переконденсацией в объем V_3 .

2.5. Исследование теплового расширения УНТ, насыщенных Хе

Исследования радиального теплового расширения образца ориентированных давлением 1,1 ГПа закрытых на концах SWNT (см. п. 2.3) были выполнены на низкотемпературном емкостном dilatометре. Подробно конструкция dilatометра и методика измерений описаны в работе [30]. Экспериментальное исследование КЛТР чистых одностенных углеродных нанотрубок были выполнены ранее (см. работу [31]).

Непосредственно перед началом исследований ячейка с образцом чистых закрытых на концах нанотрубок (который ранее использовался для измерения КЛТР чистых УНТ [31]) была вакуумирована при комнатной температуре в течение 4-х суток, после чего заполнена ксеноном под давлением 760 мм рт.ст. После этого измерительная ячейка dilatометра вместе с образцом, находившимся в атмосфере ксенона, была охлаждена до 90 К. При этой температуре измерительная ячейка была вновь вакуумирована и затем охлаждена до температуры жидкого гелия. При измерениях теплового расширения в ячейке поддерживался вакуум не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Десорбция Хе из УНТ

Исследования процесса сорбции ксенона порошком закрытых и открытых на концах углеродных нанотрубок были выполнены в температурном интервале 78–200 К. Выбор температурной области исследований и примеси был обусловлен следующими соображениями. Именно при низких температурах наиболее ярко сказываются эффекты, которые связаны с взаимодействием газовой примеси с разными участками поверхности углеродных нанотрубок. Ввиду геометрических особенностей связи SWNT имеют предпочтительные с энергетической точки зрения места, в которых сорбция молекул примеси наиболее выгодна.

В ряде работ [19, 32–35] предложены теоретические модели физической сорбции и динамики молекул газовой примеси на поверхности и во внутренних каналах (interstitial channels—IC) связи



Рис. 2. Места возможной сорбции молекул газовой примеси для связки открытых SWNT.

SWNT. Согласно результатам математического моделирования [34], наилучшим с энергетической точки зрения местом сорбции молекул газовой примеси являются внутренние поверхности нанотрубок, а также области между двумя соседними трубками на поверхности связки SWNT (т.е. grooves (G); см. рис. 2). Атом ксенона слишком велик для того, чтобы проникнуть во внутренние каналы связок нанотрубок (IC), которые имеют сравнимую с внутренней поверхностью трубок энергию связи с примесными молекулами [29]. Таким образом, примесь ксенона может сорбироваться внутри нанотрубки (I), в канавке, которая создается двумя соприкасающимися трубками на внешней поверхности связки (G), а также на поверхности отдельных трубок, которые образуют внешнюю поверхность связки (bundle surface site—S) (см. рис. 2).

Система SWNT–примесь ксенона является «модельной» и хорошо изучена многими авторами [10, 12–14, 16].

При помощи описанной выше методики термопрограммируемой десорбции были проведены исследования десорбции ксенона из исходного чистого порошка нанотрубок и образца нанотрубок после открытия их торцов. На рисунке 3 приведены диаграммы температурного распределения количества десорбируемой примеси, приведенные к массе образца.

Из диаграмм рисунка 3 видно, что наибольшее количество ксенона было десорбировано из образца при температуре около 130 К, что, по всей видимости, соответствует удалению ксенона из канавок внешней поверхности жгутов нанотрубок (G) [12], а также, возможно, из внутренних полостей нанотрубок (I), поскольку эти участки поверхности нанотрубок имеют близкие по значению энергии связи (binding energy) с молекулами ксенона [10]. Проникновение ксенона во внутренние полости нанотрубок (I) возможно через дефекты торцов либо боковой поверхности, которые могли иметь ме-

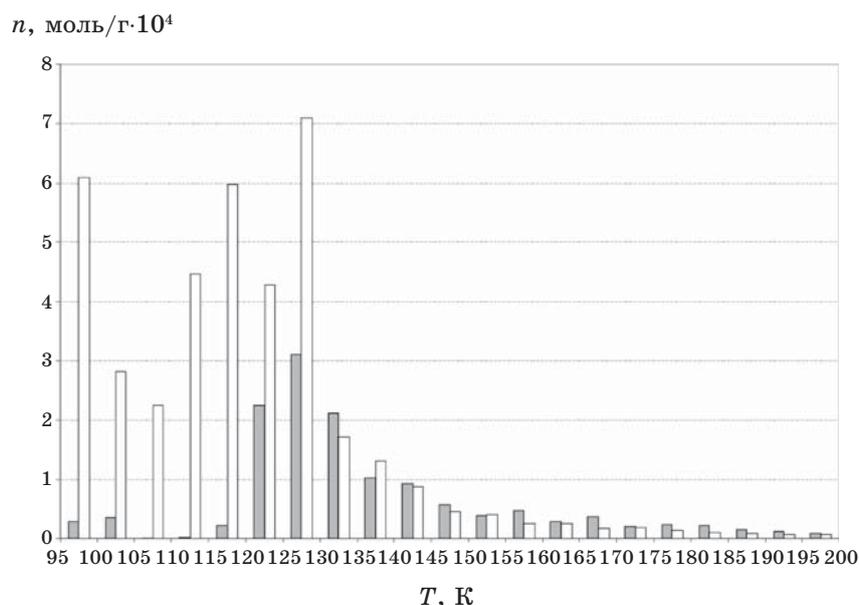


Рис. 3. Температурное распределение количества примеси ксенона (в молях на грамм), десорбированного из порошка закрытых на концах (заполненные столбцы) и открытых (белые столбцы) углеродных нанотрубок.

сто в исходном порошке нанотрубок. В температурном интервале 100–105 К также наблюдался максимум количества десорбированной примеси, который, по всей видимости, обусловлен удалением монослоев (S) и последующих слоев, образуемых молекулами ксенона на внешней поверхности связок нанотрубок.

Произведем простой расчет сорбционной способности нанотрубок. Согласно паспорту на нанотрубки от компании Cheap Tubes, средний диаметр нанотрубок в образце составляет 1,1 нм, средняя длина нанотрубок — 15 мкм, массовая доля нанотрубок в образце составляет 90%. Количество молекул углерода в 1 г порошка нанотрубок —

$$N_c = \frac{mN_A \cdot 90}{\mu_c \cdot 100} = 4,52 \cdot 10^{22}.$$

Рассмотрим отдельную нанотрубку с усредненными параметрами.

Из литературных источников известно, что длина связи С–С в нанотрубке составляет $\sim 1,42 \text{ \AA}$ [36]. Предположим, что хиральность углеродной нанотрубки не влияет на сорбционные свойства. Для создания конкретной геометрической модели, также предположим, что нанотрубка имеет конфигурацию «зигзаг» (zigzag). Тогда, при среднем диаметре нанотрубки 1,1 нм, по окружности укладывается 14 шестигранников, т.е. нанотрубка имеет конфигурацию (14, 0).

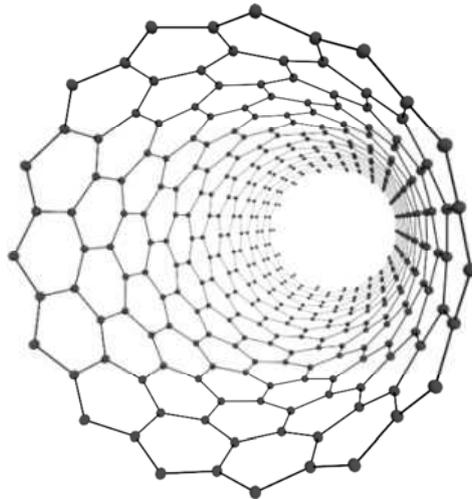


Рис. 4. 3*d*-модель нанотрубки (14,0).

Трехмерная модель нанотрубки (14, 0) представлена на рис. 4.

Рассмотрим структуру графеновой поверхности (рис. 5).

Длина связи С–С (*a*) для нанотрубок известна; выразим остальные параметры через *a*:

$$b = 2a \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) = 2,46 \text{ \AA}, \quad c = \frac{3}{2}a = 2,13 \text{ \AA}.$$

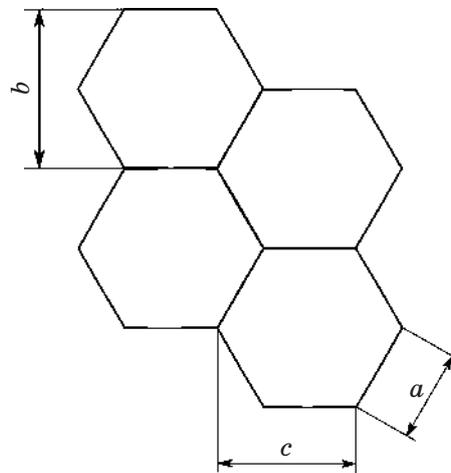


Рис. 5. Структура графеновой поверхности: *a* — длина связи С–С; *b* — поперечный параметр решетки; *c* — продольный параметр решетки.

При такой конфигурации нанотрубок суммарная длина всех нанотрубок в образце будет определяться по формуле:

$$l_{\text{swnt}}^{\Sigma} = \frac{N_C}{2 \cdot 14} c = 3,44 \cdot 10^{21} \text{ \AA}.$$

При этом в расчете не принимаются во внимание атомы углерода, составляющие «шапочки» нанотрубок. При заявленном отношении длины нанотрубок к диаметру ($> 10^4$ раз) ими можно пренебречь.

Из литературных данных известно, что нанотрубки обычно «слипаются» в жгуты (bundles), состоящие из десятков и даже сотен нанотрубок [20]. При этом они образуют треугольную решетку.

Известно, что параметр ГЦК-решетки для твердого Хе составляет $\sim 6,2 \text{ \AA}$ [37], следовательно, расстояние между ближайшими соседями составляет $4,38 \text{ \AA}$. Эту величину можно принять как расстояние между соседними атомами Хе, сорбированного в образце нанотрубок.

Исходя из среднего диаметра нанотрубки, приблизительного количества нанотрубок в связке и расстояния между соседними атомами Хе, сорбированного в образце, было построено схематическое изображение сечения насыщенной Хе связки нанотрубок, состоящей из 121 нанотрубки (рис. 6).

Для расчета сорбционной способности нанотрубок можно ограничиться моделью образца, состоящего из одной связки, длина которой равна суммарной длине всех связок в образце. Длина такого жгута нанотрубок рассчитывается по формуле:

$$l_{\text{bundle}}^{\Sigma} = \frac{l_{\text{swnt}}^{\Sigma}}{n_{\text{swnt per bundle}}} = 2,84 \cdot 10^{19} \text{ \AA},$$

где $n_{\text{swnt per bundle}} = 121$ — количество нанотрубок в связке (bundle).

Количество слоев Хе вдоль связки может быть определено по формуле:

$$n_{\text{slices}}^{\text{Xe}} = \frac{l_{\text{bundle}}^{\Sigma}}{a_{\text{Xe}}} = 6,48 \cdot 10^{18} \text{ \AA},$$

где a_{Xe} — расстояние между ближайшими атомами Хе, сорбированного в УНТ; $a = 4,38 \text{ \AA}$.

Из рисунка 6 легко определить, что в поперечном сечении в желобках (grooves) находится 36 атомов Хе, а на поверхности связки (в монослое) — 57. Число атомов Хе, располагающихся в желобках во всем образце определяется по формуле:

$$n_{\text{Xe}}^{\text{grooves}} = n_{\text{slices}}^{\text{Xe}} n_{\text{groove atom per slice}}^{\text{Xe}} = 2,33 \cdot 10^{20}.$$

Число атомов Хе, располагающихся в монослое во всем образце

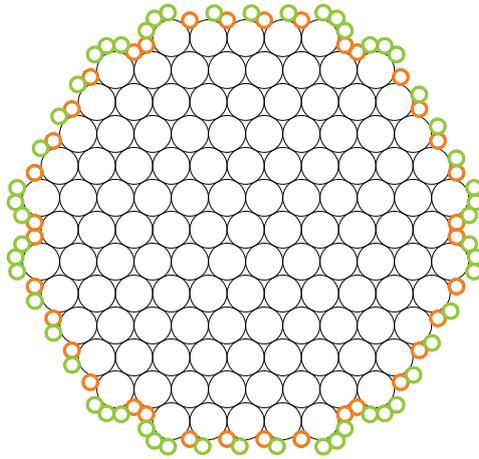


Рис. 6. Сечение связки нанотрубок, насыщенной Хе в желобках и на поверхности.

определяется по формуле:

$$n_{\text{Xe}}^{\text{surface}} = n_{\text{slices}}^{\text{Xe}} n_{\text{surface atom per slice}}^{\text{Xe}} = 3,69 \cdot 10^{20}.$$

Таким образом, мы можем определить суммарное количество газа, способное сорбироваться на поверхности связок и в желобках. Попробуем определить количество сорбированного Хе внутри нанотрубок. На рисунке 7 показан результат трехмерного моделирования Хе во внутренней полости нанотрубки (14, 0).

Как видно из рисунка, в поперечном сечении нанотрубки уместится 4 атома Хе. Расстояние между слоями при такой конфигурации будет составлять:

$$l_{\text{interior slices}}^{\text{Xe}} = a_{\text{Xe}} 2^{\frac{1}{4}} = 3,863 \text{ \AA}.$$

Можно рассчитать предельное количество сорбируемых в нанотрубках атомов Хе:

$$n_{\text{Xe}}^{\text{interior}} = \frac{l_{\text{swnt}}^{\Sigma}}{l_{\text{interior slices}}^{\text{Xe}}} n_{\text{Xe}}^{\text{interior slices}} = 3,74 \cdot 10^{21}.$$

Удельные коэффициенты сорбции образца УНТ для трех случаев сорбции: внутри нанотрубок, в желобках связок нанотрубок и на поверхности связок (монослой) соответственно рассчитаны ниже:

$$k_{\text{interior}}^{\text{Xe}} = \frac{n_{\text{Xe}}^{\text{interior}}}{N_A} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г},$$

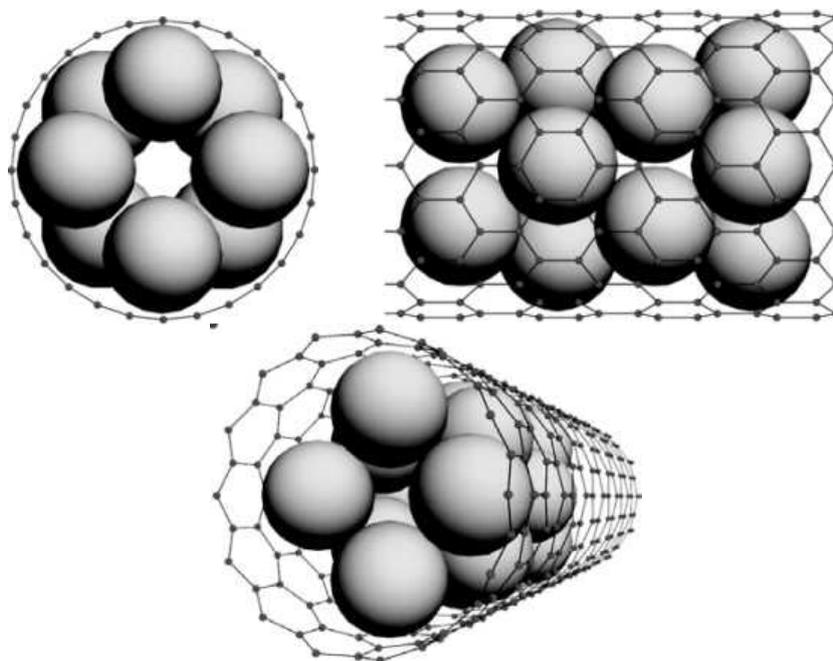


Рис. 7. 3d-модель заполнения внутренней полости нанотрубки (14,0) атомами Хе.

$$k_{\text{surface}}^{\text{Xe}} = \frac{n_{\text{Xe}}^{\text{surface}}}{N_A} = 6,13 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г},$$

$$k_{\text{groove}}^{\text{Xe}} = \frac{n_{\text{Xe}}^{\text{grooves}}}{N_A} = 3,87 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}.$$

Из этого простого расчета видно, что количество Хе, сорбируемого внутри нанотрубок, в 6,2 раза превышает количество Хе, сорбируемого в канавках и на поверхности связок нанотрубок.

По измеренным нами данным при десорбции Хе из образца открытых нанотрубок вышло газа в 4,7 раз больше, чем из образца закрытых нанотрубок (на ед. массы образца). Различие между экспериментальными данными сорбционной способности нанотрубок и упрощенным расчетом мы связываем с тем, что не во все нанотрубки могло помещаться по 4 атома Хе в слое, как предполагается в расчете, с наличием разнообразных примесей и поверхностных дефектов в реальном образце, а также с возможным наличием в образце многостенных УНТ. Кроме того, небольшую погрешность вносит распределение величин жгутов (чем больше жгуты, тем меньше удельная поверхностная сорбция), характер которого нам неизвестен.

3.2. Тепловое расширение УНТ, насыщенных Хе

Полученная температурная зависимость КЛТР образца Хе–SWNT в интервале температур 2,2–75 К представлена на рис. 8, кривая 1.

Резкое увеличение абсолютных значений КЛТР в случае насыщения образца примесью ксенона (кривая 1 по сравнению с кривой 3) обусловлено вкладом примесных молекул ксенона в колебательный спектр системы «жгуты нанотрубок–примесь ксенона». Допирование тяжелыми молекулами ксенона приводит к уменьшению амплитуды и снижению частоты поперечных колебаний цилиндрических графитовых образующих нанотрубок. Поскольку именно поперечные колебания ответственны за отрицательный вклад в тепловое расширение графитовых образующих [38], область проявления отрицательного вклада в тепловое расширение, в случае насыщения связок нанотрубок ксеноном, смещается в область более низких температур по сравнению с чистыми нанотрубками (см. рис. 8, б, кривые 1 и 2 по сравнению с 3). Необходимо также отметить отсутствие гистерезиса температурной зависимости КЛТР при насыщении связок нанотрубок ксеноном.

Представляет интерес наличие пика на температурной зависимости в интервале 50–65 К, что, по всей видимости, объясняется процессом перехода примесных атомов ксенона в положения с меньшей энергией связи с нанотрубками. В работах [18, 39] при помощи моделирования потенциальной энергии (Wang–Landau algorithm) для системы жгутов нанотрубок, насыщенных примесью инертных газов, было предсказано наличие пиков в температурной зависимости теплоемкости в температурном интервале 50–100 К. Авторы работ [18, 39] объясняют существование пиков теплоемкости переходом локализованных в канавках молекул примеси на поверхность жгутов SWNT.

С целью проверки этого предположения была предпринята попытка удалить примесь ксенона с поверхности жгутов нанотрубок. Для этого образец был нагрет до температуры 110 К, при которой, как следует из рис. 3, происходит интенсивная десорбция примеси с поверхности образца, но ещё не начинается удаление ксенона из канавок жгутов нанотрубок (G) и внутренних полостей нанотрубок (I), имеющих дефекты поверхности. Образец был выдержан при температуре 110 К до тех пор, пока десорбированный ксенон не был полностью удален, и в измерительной ячейке при этой температуре установилось давление порядка $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. После этого образец был охлажден до температуры 2,2 К, и измерения теплового расширения были выполнены вновь (см. рис. 8, кривая 2).

Как видно из рисунка, удаление примеси ксенона с поверхности жгутов нанотрубок привело к существенному уменьшению высоты пика значений КЛТР. Однако такое частичное удаление примеси

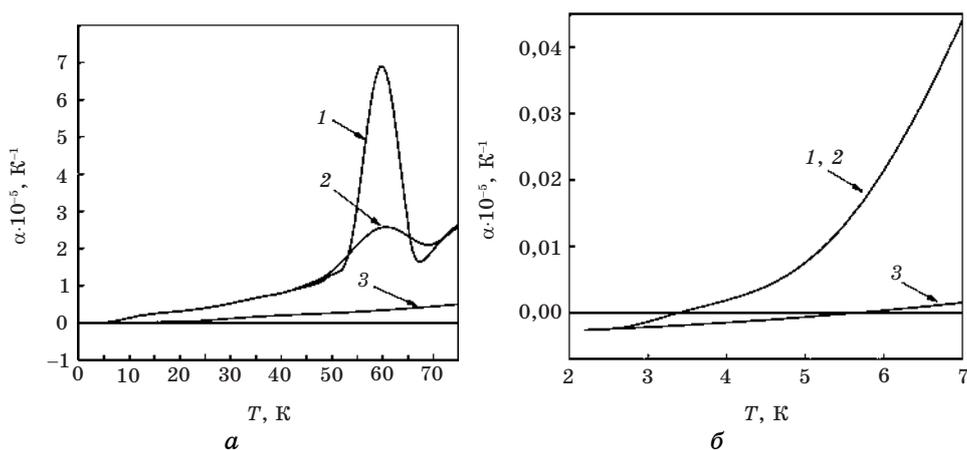


Рис. 8. Коэффициент радиального теплового расширения связок нанотрубок: 1 — насыщенных ксеноном; 2 — после частичного удаления ксенона при $T = 110$ К; 3 — чистых нанотрубок (α_r); а — в температурном интервале 2,2–75 К; б — в температурном интервале 2,2–7 К.

ксенона практически не отразилось на температурной зависимости КЛТР образца вне области пика. Это, по всей видимости, свидетельствует о том, что определяющее влияние на вклад примеси ксенона в тепловое расширение образца SWNT оказывают молекулы примеси, локализованные в канавках жгутов нанотрубок, а также, возможно, во внутренних полостях нанотрубок.

4. ВЫВОДЫ

Применение методики термопрограммируемой десорбции позволило определить температурные интервалы десорбционных максимумов удаления примеси ксенона с различных участков поверхности связок закрытых и открытых на концах одностенных углеродных нанотрубок.

Окислительная обработка и открытие торцов сделали доступными для сорбции ксенона внутренние поверхности нанотрубок, что, в свою очередь, способствовало увеличению сорбционной способности порошка нанотрубок (примерно в 5 раз по сравнению с исходным порошком; см. рис. 3).

Установлено, что примесь Хе вносит значительный положительный вклад в радиальное тепловое расширение УНТ (см. рис. 8, кривые 1, 2 по сравнению с кривой 3). Обнаружен максимум на зависимости радиального КЛТР от температуры образца УНТ, насыщенных ксеноном, который, по всей видимости, является следствием перехода локализованных в канавках атомов примеси на поверх-

ность жгутов SWNT.

Авторы работы выражают признательность Украинскому научно-технологическому центру (УНТЦ) за финансовую поддержку работы (проект № 4266).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, No. 6348: 56 (1991).
2. А. В. Елецкий, *УФН*, **174**, № 11: 1191 (2004).
3. H. Jiang, B. Liu, and Y. Huang, *J. of Engineering Materials and Technology*, **126**, No. 3: 265 (2004).
4. Y. Kwon, S. Berber, and D. Tomaneck, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, No. 1: 015901 (2004).
5. N. M. Prakash, *Determination of Coefficient of Thermal Expansion of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Molecular Dynamics Simulation* (Thesis of Disser. for Master of Science) (The Florida State University: 2005).
6. C. Li and T. Chou, *Phys. Rev. B*, **71**, No. 23: 235414 (2005).
7. N. R. Raravikar, P. Keblinski, A. M. Rao, M. S. Dresselhaus, L. S. Schadler, and P. M. Ajayan, *Phys. Rev. B*, **66**, No. 23: 235424 (2002).
8. P. K. Schelling and P. Keblinski, *Phys. Rev. B*, **68**, No. 3: 035425 (2003).
9. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature (London)*, **386**, No. 6623: 377 (1997).
10. H. Ulbricht, J. Kriebel, G. Moos, and T. Hertel, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, No. 3–4: 252 (2002).
11. A. Kuznetsova, J. T. J. Yates, V. V. Simonyan, J. K. Johnson, C. B. Huffman, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **115**, No. 14: 6691 (2001).
12. A. J. Zambano, S. Talapatra, and A. D. Migone, *Phys. Rev. B*, **64**, No. 7: 075415 (2001).
13. A. Kuznetsova, D. B. Mawhinney, V. Naumenko, J. T. J. Yates, J. Liu, and R. E. Smalley, *Chem. Physics Letters*, **321**, No. 3–4: 292 (2000).
14. A. Kuznetsova, J. T. J. Yates, J. Liu, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **112**, No. 21: 9590 (2000).
15. B. K. Agrawal, S. Agrawal, and S. Singh, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, No. 13: 2085 (2005).
16. V. V. Simonyan, J. K. Johnson, A. Kuznetsova, and J. T. J. Yates, *J. Chem. Phys.*, **114**, No. 9: 4180 (2001).
17. M. M. Calbi, S. M. Gatica, and M. J. Bojan, *J. Chem. Phys.*, **115**, No. 21: 9975 (2001).
18. E. S. Daniel, M. U. Nathan, and W. C. Milton, *Phys. Rev. B*, **77**, No. 20: 205427 (2008).
19. M. T. Cvitas and A. Šiber, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 19: 193401 (2003).
20. P. M. Ajayan and T. W. Ebbesen, *Rep. Prog. Phys.*, **60**, No. 10: 1025 (1997).
21. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, *Science*, **273**, No. 5274: 483 (1996).
22. A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Human, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A*, **67**, No. 1: 29 (1998).

23. A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, and M. J. Heben, *Adv. Mater.*, **11**, No. 16: 1354 (1999).
24. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *УФН*, **163**, No. 2: 33 (1993).
25. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *УФН*, **165**, No. 9: 977 (1995).
26. А. В. Елецкий, *УФН*, **167**, No. 9: 945 (1997).
27. Б. П. Тарасов, Н. Ф. Гольдшлегер, А. П. Моравский, *Успехи химии*, **70**, No. 2: 149 (2001).
28. D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. J. Yates, J. Liu, and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, No. 10: 2383 (2000).
29. D. G. Narehood, J. V. Pearce, P. C. Eklund, P. E. Sokol, R. E. Lechner, J. Pieper, J. R. Copley, and J. C. Cook, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 20: 205409 (2003).
30. A. N. Aleksandrovskii, V. B. Esel'son, V. G. Manzhelii, B. G. Udovichenko, A. V. Soldatov, and B. Sundqvist, *ФНТ*, **23**, № 11: 1256 (1997).
31. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii, N. A. Vinnikov, S. N. Popov, and B. Sundqvist, *ФНТ*, **34**, № 8: 860 (2008).
32. M. W. Cole, V. H. Crespi, G. Stan, C. Ebner, J. M. Hartman, S. Moroni, and M. Boninsegni, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, No. 17: 3883 (2000).
33. A. Šiber, *Phys. Rev. B*, **66**, No. 23: 235414 (2002).
34. G. Stan, M. Bojan, S. Curtarolo, S. M. Gatica, and M. W. Cole, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 3: 2173 (2000).
35. W. Shi and J. K. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, No. 1: 015504 (2003).
36. M. F. Budyka, T. S. Zyubina, A. G. Ryabenko, S. H. Lin, and A. M. Mebel, *Chem. Phys. Lett.*, **407**, No. 4–6: 266 (2005).
37. *Rare Gas Solids* (Eds. M. L. Klein and J. A. Venables) (London: Academic Press: 1977), vol. 2.
38. A. C. Bailey and B. Yates, *J. of Applied Physics*, **41**, No. 13: 5088 (1970).
39. N. M. Urban, S. M. Gatica, M. W. Cole, and J. L. Riccardo, *Phys. Rev. B*, **71**, No. 24: 245410 (2005).