

ФОНОННЫЙ СПЕКТР И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ НАНОТРУБКАМИ В ПУЧКАХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

К. П. Мелетов*

*Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 29 марта 2012 г.

Измерены спектры комбинационного рассеяния света одностенных углеродных нанотрубок при температуре до 730 К и давлении до 7 ГПа и изучено поведение фононных мод и взаимодействие между нанотрубками в пучках. Установлено, что температурный сдвиг колебательной G -моды полностью обратим, в то время как температурный сдвиг радиальных дыхательных мод частично необратим и наблюдается смягчение мод и сужение фононных полос. Температурный сдвиг и смягчение радиальных дыхательных мод наблюдается также при облучении образцов лазером с плотностью мощности 6.5 кВт/мм^2 . Зависимость относительной частоты Ω/Ω_0 для фононных G^+ - и G^- -мод от относительного изменения постоянной треугольной решетки A_0/A пучков нанотрубок, вычисленная с использованием коэффициента температурного расширения и постоянной сжимаемости пучков нанотрубок, показывает, что температурный сдвиг G -моды определяется смягчением S - S -связи в нанотрубках. Увеличение равновесных расстояний между нанотрубками при разрушении случайных ковалентных S - S -связей между нанотрубками в пучках нанотрубок является, на наш взгляд, основной причиной смягчения радиальных дыхательных мод.

1. ВВЕДЕНИЕ

Влияние высокой температуры и давления на структуру и фононный спектр пучков одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) исследовались методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [1–7]. Расширение треугольной решетки пучков ОУНТ при температуре до 950 К, обусловленное ангармонизмом ван-дер-ваальсова взаимодействия, а также радиальное расширение нанотрубок исследовались методом рентгеновской дифракции [1]. Коэффициент температурного расширения нанотрубок в радиальном направлении, $\alpha_R = (-0.15 \pm 0.20) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, чрезвычайно мал, а коэффициент температурного расширения постоянной треугольной решетки пучков, $\alpha_L = (0.75 \pm 0.25) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, относительно велик. Радиальное температурное расширение многостенных углеродных нанотрубок, а также графита в направлении вдоль графеновых слоев очень мало [1]. В то же время изменение расстояния между стенками соседних нанотрубок с температурой опре-

деляется коэффициентом $\alpha_g = 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, что превышает коэффициент температурного расширения графита в направлении, перпендикулярном графеновым слоям, $\alpha_{gr} = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ [1]. Эти особенности температурного поведения связаны как с сильной ковалентной связью между атомами углерода в графеновых слоях и оболочках нанотрубок, так и со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между нанотрубками в пучках и графеновыми слоями в графите [1].

Важную роль в температурном поведении пучков ОУНТ играют адсорбенты, в частности атмосферные газы. Растворение молекулярного кислорода и азота в каналах между нанотрубками в пучках ОУНТ приводит к небольшому увеличению постоянной решетки пучков ОУНТ [8]. Температурные зависимости постоянной решетки пучков ОУНТ при нагреве в вакууме различны для циклов нагрева и охлаждения: после завершения первого температурного цикла параметр решетки уменьшается [2]. В последующих циклах температурные зависимости совпадают, однако повторение эксперимента после выдержки образцов в атмосфере приводит к восстанов-

*E-mail: mele@issp.ac.ru

лению зависимости, характерной для первого цикла. Это связано с десорбцией растворенных в пучках ОУНТ атмосферных газов: растворенный в каналах между нанотрубками молекулярный кислород и азот при нагреве в вакууме удаляются, но при последующей выдержке образцов в атмосфере пучки ОУНТ вновь насыщаются газами [2].

Температурный сдвиг фононных полос для радиальных дыхательных мод (РДМ) и G -моды, обусловленной колебаниями атомов углерода вдоль $C-C$ -связи, исследовался методом КР света при температурах до 800 К в одностенных [3, 5] и двустенных [4] углеродных нанотрубках. Результаты измерений работ [3, 5] и данные расчетов молекулярной динамики для ОУНТ [3] указывают на отрицательный температурный сдвиг фононных мод, обусловленный ослаблением $C-C$ -связи в нанотрубках, а также ослаблением взаимодействия между нанотрубками в пучках ОУНТ вследствие ангармонизма ван-дер-ваальсова взаимодействия. Такая же температурная зависимость фононных мод была получена для двустенных углеродных нанотрубок [4]. Расчеты [3] также указывают на то, что температурное расширение нанотрубок в радиальном направлении незначительно и не вносит какого-либо вклада в сдвиг фононных полос, что согласуется и с данными рентгеноструктурного анализа [1].

Рентгеноструктурные исследования пучков ОУНТ при давлении до 13 ГПа показали, что треугольная решетка в пучках ОУНТ сохраняется, по крайней мере, до давления 10 ГПа, а зависимость постоянной решетки от давления обратима и при сбросе давления исходные параметры восстанавливаются [6]. Изменение параметра A двумерной треугольной решетки пучков ОУНТ с давлением описывается одномерным аналогом уравнения Марнагана:

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{\beta'}{\beta_0} P + 1 \right)^{-1/\beta'}, \quad (1)$$

где $\beta_0 = 43 \pm 4$ ГПа — объемный модуль и $\beta' = 33 \pm 3$ — его производная по давлению [6]. Эти величины близки к рассчитанным из первых принципов данным для объемного модуля сжатия пучков ОУНТ [7].

Важной особенностью углеродных нанотрубок является их способность образовывать пучки, в которых отдельные нанотрубки связаны настолько сильно, что для их разделения необходимы специальные растворители с поверхностно-активными веществами и активация процесса растворения ультразвуком [9]. Численные расчеты показывают, что

ван-дер-ваальсово взаимодействие между нанотрубками в несколько раз сильнее аналогичного взаимодействия между молекулами фуллерена в расчете на эквивалентную длину нанотрубки [10]. Полное взаимодействие между ними велико из-за их значительной длины, что приводит к образованию пучков плотно упакованных в гексагональную решетку нанотрубок.

Другой возможной причиной сильной связи нанотрубок в пучках могут быть случайные ковалентные $C-C$ -связи между соседними нанотрубками [11]. Эти связи образуются из-за большого числа ненасыщенных двойных $C=C$ -связей в нанотрубках, подобно тому, как это происходит в кристаллах фуллерена C_{60} под действием света или при термобарической обработке [12–14]. Численные расчеты *ab initio* предсказывают возможность образования одномерных и двумерных структур, в которых соседние нанотрубки связаны между собой ковалентными связями, при этом некоторые из этих структур стабильнее двумерной гексагональной решетки, образованной нанотрубками в пучках ОУНТ [15]. Образование таких структур предполагает деформацию нанотрубок в поперечном сечении и требует приложения высокого давления [15].

Эксперименты показывают, что при определенных параметрах термобарической обработки происходят необратимые изменения в спектрах КР и структуре пучков ОУНТ, которые могут быть связаны с образованием ковалентных связей между нанотрубками и атомами углерода с sp^3 -координацией [16]. Образование случайных ковалентных связей между нанотрубками в пучках ОУНТ возможно также и под действием света подобно тому, как это происходит при фотополимеризации фуллерена C_{60} . Известно, что термообработка полимеров фуллерена C_{60} при температуре около 550 К приводит к разрушению полимерных связей и необратимым изменениям в кристаллической структуре и спектрах КР материала [17, 18]. Подобные эффекты можно ожидать и при отжиге пучков ОУНТ при высокой температуре, если образование случайных ковалентных связей между нанотрубками действительно имеет место.

В настоящей работе выполнены измерения спектров КР углеродных нанотрубок при температуре до 730 К, давлении до 7 ГПа и интенсивном лазерном облучении с целью изучения фононного спектра и взаимодействия между нанотрубками, а также возможных превращений в пучках ОУНТ. Установлено, что температурный и барический сдвиги колебательной G -моды полностью обратимы, в

то время как температурный сдвиг РДМ частично необратим и при охлаждении наблюдается смягчение мод и сужение фононных полос. Аналогичный эффект наблюдается и при увеличении плотности мощности лазерного излучения до 6.5 кВт/мм². Определена зависимость относительной частоты Ω/Ω_0 для фононных G^+ - и G^- -мод от относительного изменения постоянной треугольной решетки A_0/A пучков ОУНТ в условия сжатия и расширения решетки и показано, что подавляющий вклад в температурный сдвиг G -моды вносит смягчение ковалентных связей в нанотрубках.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Углеродные нанотрубки синтезировались методом дугового разряда в атмосфере гелия при давлении 0.86 бар с использованием катализатора Ni/Y. Весовая доля ОУНТ в очищенном продукте реакции составляла примерно 90 %; при этом основной примесью были микрочастицы графита размером 2–4 мкм, а примесь металлов не превышала 1.5 %. Конечный продукт отжигался в течение 5 ч в вакууме при 900 К и представлял собой пучки ОУНТ в виде чешуек размером до 100 мкм.

Для измерений использовались отдельные чешуйки ОУНТ с характерным размером от 50 до 100 мкм. Спектры КР измерялись с помощью спектрографа Acton Spectra Pro-2500i с охлаждаемым детектором Pixis2K. Для фокусировки лазерного излучения на образец использовался микроскоп Olympus и объектив 50× с рабочим расстоянием 14 мм. Отсечка лазерного излучения проводилась с помощью notch-фильтра с глубиной подавления 10^{-3} в полосе шириной 120 см⁻¹ вблизи $\lambda = 532$ нм. Лазерный луч фокусировался на образце в пятно диаметром около 3 мкм, а мощность лазерного излучения составляла примерно 5 мВт.

Измерения при высоком давлении проводились с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями типа Мао–Белла. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь этилового и метилового спиртов в пропорции 1 : 4. Калибровка давления проводилась по R_1 -линии люминесценции рубина [19]. Измерения при высокой температуре проводились с помощью самодельной оптической ячейки и температурного контроллера Термодат; температура на рабочем столике ячейки поддерживалась с точностью ± 2 °С в диапазоне 50–500 °С.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры КР пучков ОУНТ в областях РДМ и колебательной G -моды при нормальных условиях показаны на рис. 1а. На спектрах не показана D -полоса, интенсивность которой растет с увеличением дефектности образцов графита и углеродных нанотрубок [20, 21]. В наших образцах интенсивность D -полосы составляла не более 1 % от интегральной интенсивности G -полосы, что свидетельствует о достаточно высоком структурном совершенстве ОУНТ [22]. Интенсивная G -полоса отвечает С–С-колебаниям атомов углерода в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси нанотрубки (соответственно G^- -компонента — полоса вблизи 1568 см⁻¹ и G^+ -компонента — полоса около 1591 см⁻¹). Форма G^- -полосы определяется электронными свойствами ОУНТ: симметричный лоренцев контур G^- -полосы указывает на полупроводниковые нанотрубки, в то время как асимметричный контур типа Брейта–Вигнера–Фано свидетельствует о металлических нанотрубках [23]. Наиболее интенсивная полоса в области низких энергий с частотой 170 см⁻¹ отвечает РДМ, с двух сторон от нее расположены спутники с частотами около 179 см⁻¹ и 160 см⁻¹. Частота фононов ω_R , отвечающих полосам РДМ в пучках ОУНТ, обратно пропорциональна диаметру d_t нанотрубки и описывается эмпирической зависимостью типа [23]

$$d_t [\text{нм}] = 234 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1} / (\omega_R [\text{см}^{-1}] - 12 \text{ см}^{-1}). \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2), главный пик 170 см⁻¹ отвечает нанотрубкам диаметром примерно 1.48 нм, а спутники с частотами 160 и 179 см⁻¹ соответствуют нанотрубкам диаметрами примерно 1.58 нм и 1.40 нм. На рис. 1б и 1в показаны спектры КР при нормальных условиях после отжига ОУНТ в течение 30 мин при температурах соответственно 530 и 630 К. После отжига полосы РДМ сдвигаются в сторону меньших энергий и сужаются, при этом сдвиг полос больше для нанотрубок большего диаметра, что приводит к лучшему разрешению полос-спутников. Сдвиг полос увеличивается с температурой отжига и достигает максимума при 630 К. Как видно из рис. 1б и 1в, отжиг образцов не приводит к каким-либо изменениям G -моды и частоты G^- - и G^+ -компонент остаются неизменными в пределах погрешности измерений. Следует отметить, что эти измерения проводились при относительно малой плотности мощности лазерного излучения, составлявшей примерно 0.4 кВт/мм². Увеличение плотности мощности до 1 кВт/мм² не оказыва-

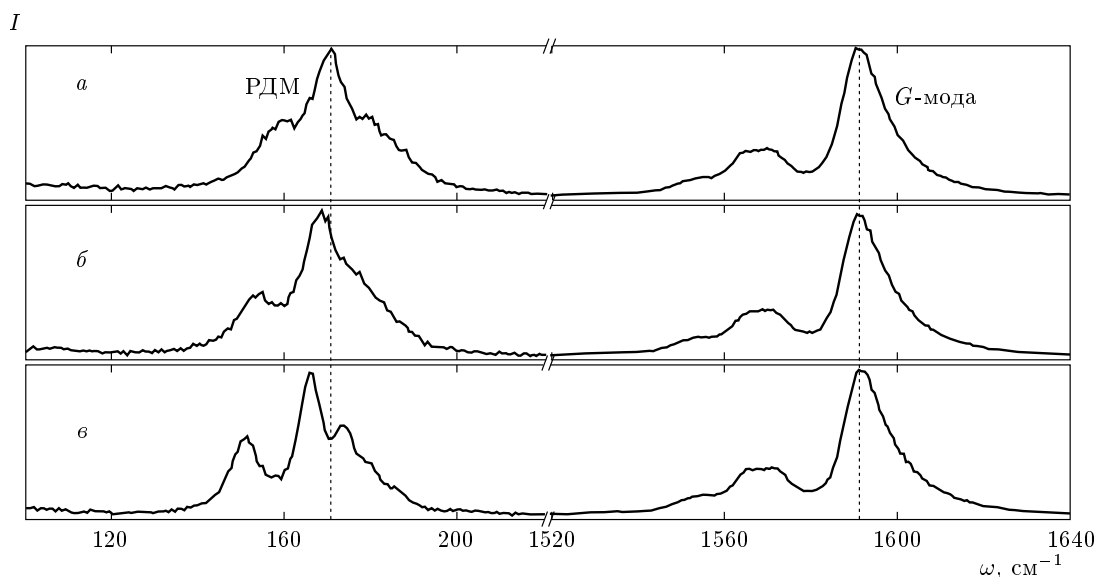


Рис. 1. Спектры КР пучков ОУНТ вблизи РДМ и G -моды: a — исходные ОУНТ; b — ОУНТ после отжига при 530 К; $в$ — ОУНТ после отжига при 630 К. Спектры КР измерены в одном и том же месте образца при нормальных условиях, плотность мощности лазерного излучения 0.4 кВт/мм^2

ет заметного влияния на спектр КР, однако дальнейшее увеличение приводит к уменьшению фоновых частот, особенно заметному при максимальной величине плотности мощности лазерного излучения 6.5 кВт/мм^2 .

Уменьшение плотности мощности до исходного значения 0.4 кВт/мм^2 приводит к восстановлению начального спектра фононов в областях G^- - и G^+ -мод, однако частоты РДМ не восстанавливаются и наблюдается их заметное смягчение. На рис. 2 показаны спектры КР для ОУНТ при различной плотности мощности лазерного излучения от 0.4 до 6.5 кВт/мм^2 , на которых видно смягчение РДМ после уменьшения лазерной мощности до исходного значения. Следует отметить, что изменение спектров наблюдается только внутри пятна лазерного излучения, а в соседних неосвещенных областях изменений нет. Можно предположить, что зависимость спектров КР от плотности мощности лазерного излучения связана с нагревом образца внутри лазерного пятна, и в этом смысле наблюдаемый эффект аналогичен нагреву образцов внутри оптической ячейки.

Температурные зависимости фоновых частот для РДМ, полученные аппроксимацией экспериментальных контуров полос кривой Лоренца, приведены на рис. 3. Измерения проводились в одной и той же точке образца в трех последовательных циклах нагрева–охлаждения, результаты которых обозначены

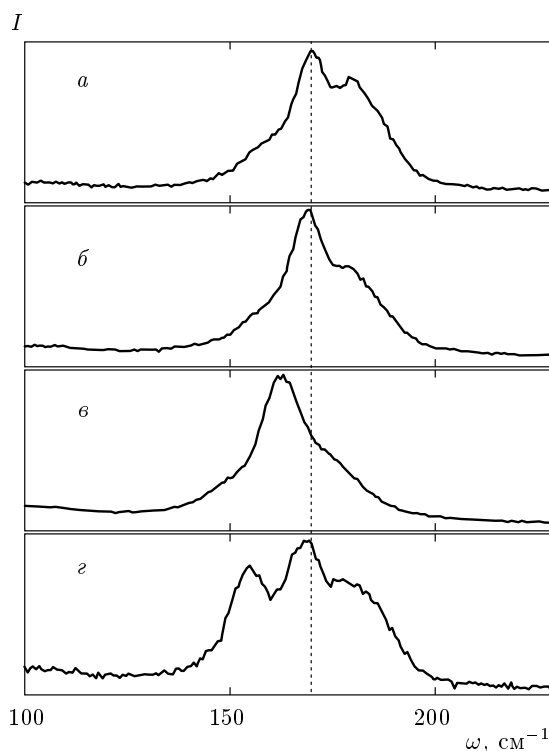


Рис. 2. Спектры КР пучков ОУНТ вблизи РДМ при нормальных условиях в одном и том же месте образца и различной плотности мощности лазерного излучения: a — 0.4 кВт/мм^2 ; b — 1.7 кВт/мм^2 ; $в$ — 6.5 кВт/мм^2 ; $г$ — возврат к 0.4 кВт/мм^2

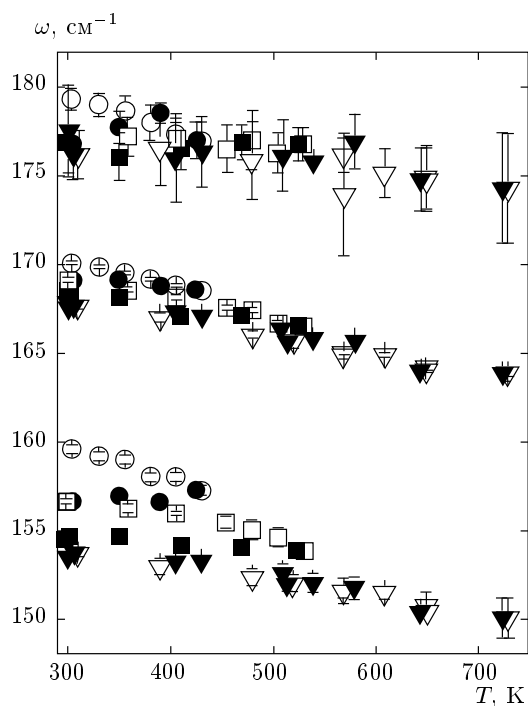


Рис. 3. Температурные зависимости частоты РДМ для пучков ОУНТ; светлые символы — нагрев; темные — охлаждение; кружки — первый цикл отжига (300–430 К); квадраты — второй цикл отжига (300–530 К); треугольники — третий цикл отжига (300–730 К)

ны различными символами. Шаг по температуре составлял 25 К для нагрева и 50 К для охлаждения. Полученные результаты указывают на необратимость температурной зависимости фононных частот и на остаточное смягчение РДМ после охлаждения образцов до исходной температуры. Смягчение мод происходит в первом температурном цикле (300–430 К, кружки), продолжается во втором температурном цикле (300–530 К, квадраты) и лишь в третьем температурном цикле (300–700 К, треугольники) смягчения мод практически нет и температурная зависимость становится обратимой.

Температурные зависимости фононных частот для *G*-моды представлены на рис. 4, на котором они приведены для нагрева и охлаждения в тех же трех циклах. В отличие от случая РДМ, температурные зависимости для *G*-моды обратимы с точностью до погрешности измерений. Следует отметить также, что интенсивность *D*-полосы практически не изменяется после отжига образцов при максимальной температуре 730 К, т. е. дефектность нанотрубок не увеличивается даже после довольно жесткой температурной обработки пучков ОУНТ.

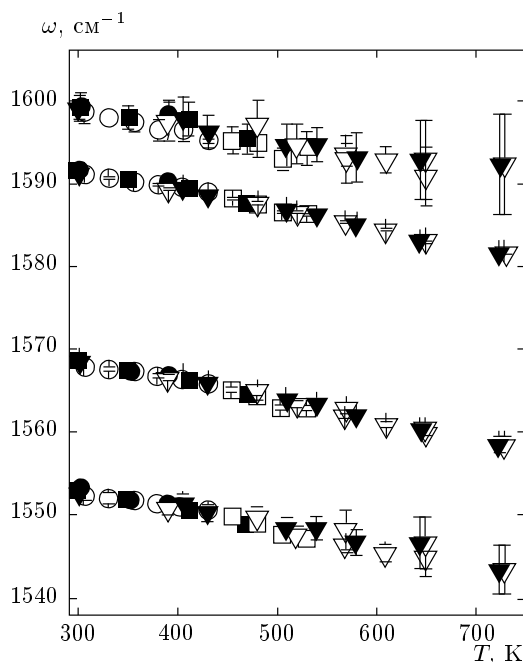


Рис. 4. Температурные зависимости частоты *G*-моды нанотрубок для пучков ОУНТ. Обозначения такие же, как на рис. 3

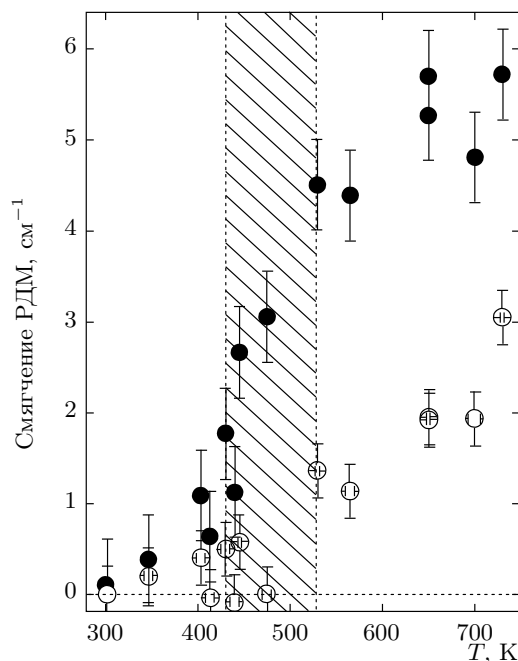


Рис. 5. Зависимости величины смягчения РДМ от температуры отжига пучков ОУНТ для нанотрубок диаметрами 1.48 нм (○) и 1.58 нм (●). Заштрихованная область — температурный интервал, в котором наблюдается резкое смягчение РДМ

Уменьшение частоты РДМ после отжига пучков ОУНТ зависит от температуры: эта зависимость исследовалась в специальной серии измерений на отдельных образцах в каждом цикле отжига. Для этого измерялись спектры КР при нормальных условиях в фиксированной точке образцов до и после их отжига. Отжиг проводился в течение 20 мин при температуре до 730 К, смягчение определялось по разнице частот фононов в двух спектрах. Полученные зависимости приведены на рис. 5 для нанотрубок диаметрами 1.48 и 1.58 нм. Смягчение РДМ мало до температуры отжига 430 К, но быстро возрастает с температурой и достигает насыщения при 530 К. При дальнейшем увеличении температуры отжига смягчение мод увеличивается незначительно, и зависимость имеет квазипороговый характер с порогом в интервале температур 430–530 К. Следует отметить также, что образцы после термообработки достаточно устойчивы на воздухе, поскольку последующие измерения спектров КР при комнатной температуре в течение недели не выявили заметных изменений.

Как показывают численные расчеты молекулярной динамики пучков ОУНТ, влияние ван-дер-ваальсова взаимодействия на фононный спектр нанотрубок уменьшается с увеличением частоты колебаний и становится пренебрежимо малым при частотах более 500 см^{-1} [24]. Это означает, что увеличение расстояний между нанотрубками должно приводить к более заметному уменьшению частоты РДМ для нанотрубок с большим диаметром, имеющих относительно маленькую частоту РДМ, что и наблюдается в наших экспериментах. В то же время, обратимый температурный сдвиг G -моды сопоставим по абсолютной величине со сдвигом полос РДМ, хотя вклад ван-дер-ваальсова взаимодействия для этих фононов пренебрежимо мал [24]. Как мы покажем в дальнейшем, уменьшение частоты G -моды обусловлено в основном смягчением $C-C$ -связей при нагреве нанотрубок.

Чтобы понять, с чем связано необратимое уменьшение частот РДМ при нагреве, рассмотрим возможные механизмы этого явления. Смягчение РДМ при отжиге ОУНТ может быть связано либо с увеличением диаметров нанотрубок, либо с увеличением постоянной треугольной решетки. По данным рентгенодифракционных исследований, диаметр нанотрубок практически не зависит от температуры [1]. Необратимое увеличение диаметров нанотрубок наблюдалось только в специальных условиях: при нагреве пучков ОУНТ примерно до 1800 К в атмосфере водорода происходит сращивание соседних нано-

трубок с удвоением их диаметра [25]. Очевидно, что это не наш случай, так как в наших экспериментах значительно меньше как температура отжига, так и изменение частоты фонона («увеличение» диаметра нанотрубки).

Изменение взаимодействия между нанотрубками может быть следствием удаления растворенных атмосферных газов N_2 и O_2 при отжиге пучков ОУНТ в вакууме [2]. Постоянная A треугольной решетки пучков ОУНТ необратимо уменьшается от 17.1 до 16.9 Å после первого цикла нагрева–охлаждения после удаления растворенных газов, при этом последующие циклы нагрева–охлаждения приводят к обратимому изменению постоянной решетки [2]. Это происходит в температурном интервале 300–600 К, примерно в той же области температур, где проводились и наши измерения спектров КР. Следует, однако, отметить, что уменьшение постоянной решетки пучков ОУНТ должно приводить к усилению взаимодействия между нанотрубками и увеличению частот РДМ, а уменьшение частот РДМ может быть связано с обратным процессом, т. е. с увеличением постоянной решетки. Можно спекулировать на тему о том, что растворенные в пучках ОУНТ молекулы могут усиливать ван-дер-ваальсово взаимодействие между нанотрубками и их удаление приводит к его ослаблению. Поскольку расчетов взаимодействия для этого случая нет, обсуждать это не имеет смысла.

Смягчение РДМ может быть также связано с увеличением расстояний между нанотрубками при разрушении случайных ковалентных $C-C$ -связей между ними. Такие связи могут возникать в процессе роста пучков ОУНТ или при облучении образцов светом подобно тому, как это происходит в кристаллах фуллерена C_{60} [12–14], и они довольно легко разрушаются при отжиге образцов [17, 18]. Квазипороговый характер температурной зависимости смягчения РДМ может быть связан с разрушением таких связей в температурном диапазоне 430–530 К, если они действительно имеются в пучках ОУНТ.

О взаимодействии между нанотрубками в пучках можно судить также и по сдвигу фононной G -моды, который изучался по спектрам КР, измеренным при различной интенсивности лазерного излучения, высокой температуре и высоком давлении. На рис. 6 приведены зависимости частоты G -моды ($\Omega - \Omega_0$) от температуры и от плотности мощности лазерного излучения. Здесь Ω_0 — частота G -моды при комнатной температуре и плотности мощности 0.4 кВт/мм², а Ω — частота этой моды при различных температурах и той же плотности мощности

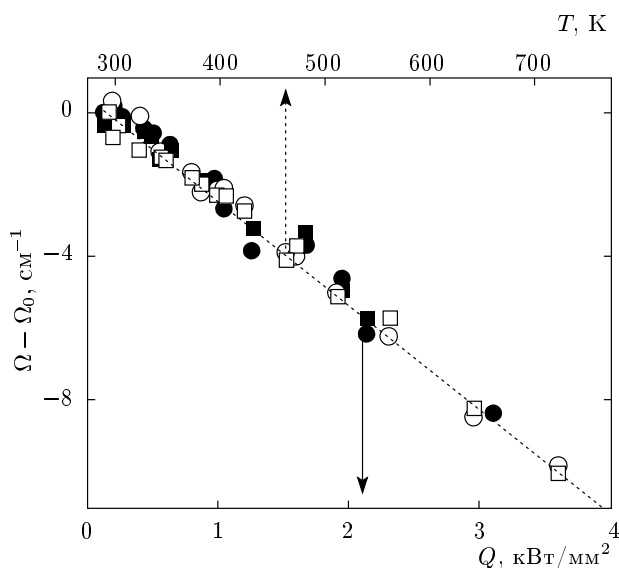


Рис. 6. Зависимости сдвига частоты $\Omega - \Omega_0$ от температуры (светлые символы) и от плотности мощности лазерного излучения (темные символы) для G^- -моды (квадраты) и G^+ -моды (кружки)

лазерного излучения или же при комнатной температуре и различных плотностях мощности лазерного излучения. Видно, что все данные хорошо укладываются на линейную зависимость. Это означает, что увеличение плотности мощности приводит к заметному нагреву образца внутри пятна освещения, а G^+ - и G^- -полосы сдвигаются одинаковым образом при изменении температуры и плотности мощности. Коэффициенты температурного сдвига dE/dT для G^- - и G^+ -полос составляют соответственно -0.0230 ± 0.0007 и -0.0229 ± 0.0002 $\text{см}^{-1}/\text{К}$ и совпадают с точностью до ошибки измерений. Параллельный сдвиг полос означает, что диаметр нанотрубок практически не изменяется с температурой, поскольку с увеличением диаметра частота G^- -полосы возрастает и приближается к частоте G^+ -полосы (в пределе плоского листа графена это одна полоса, отвечающая двукратно вырожденному E_{2g} -колебанию).

На рис. 7 приведены барические зависимости G^+ - и G^- -полос для прямого и обратного ходов давления. Эти зависимости полностью обратимы; на них можно выделить линейные участки до давления 3 ГПа, а при более высоком давлении зависимость переходит в сублинейную. Коэффициенты барического сдвига dE/dP на линейном участке составляют 7.11 ± 0.29 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ для G^- -полосы и 6.65 ± 0.22 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ для G^+ -полосы. Таким обра-

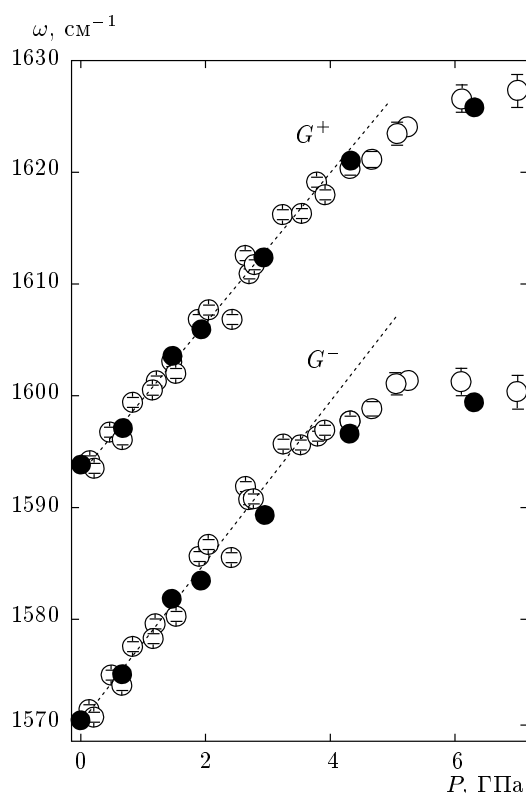


Рис. 7. Барические зависимости частоты G^+ - и G^- -полос нанотрубок в пучках при комнатной температуре: светлые символы — прямой ход давления; темные — обратный ход давления

зом, с ростом давления полосы «сближаются» и точность математического разделения полос уменьшается. Отметим, что в ранних работах [26, 27] наблюдалось уменьшение наклонов барических зависимостей G^+ - и G^- -полос вблизи давления 2 ГПа, однако более точные измерения в широком диапазоне давлений до 40 ГПа дают гладкие сублинейные зависимости во всем диапазоне измерений [28].

Экспериментальные модуль сжатия и коэффициент температурного расширения треугольной решетки пучков ОУНТ [1, 6] позволяют определить зависимости относительного изменения частоты Ω/Ω_0 для G^- - и G^+ -полос от относительного изменения постоянной треугольной решетки A_0/A . Относительное изменение постоянной треугольной решетки A_0/A при сжатии рассчитывалось по формуле (1) с использованием данных работы [6] для модуля сжатия $\beta_0 = 43 \pm 4$ ГПа и его производной по давлению $\beta' = 33 \pm 3$. Относительное изменение постоянной треугольной решетки A_0/A при расширении рассчитывалось с использованием коэффициента температурного расширения $\alpha = (0.75 \pm 0.25) \cdot 10^5$ К^{-1} [1]. На

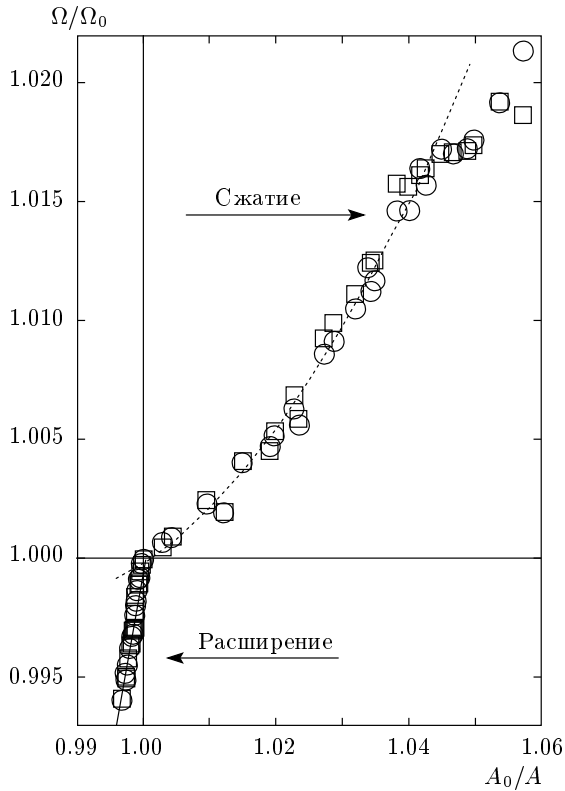


Рис. 8. Зависимость относительной частоты Ω/Ω_0 от постоянной треугольной решетки пучков A_0/A для G^- -моды (квадраты) и G^+ -моды (кружки) в пучках нанотрубок. Левый нижний сегмент — расширение решетки при высокой температуре, верхний правый сегмент — сжатие решетки при высоком давлении

рис. 8 в левом нижнем углу приведена зависимость для расширения решетки (нагрев), а в правом верхнем углу — для ее сжатия (высокое давление). Зависимость Ω/Ω_0 от A_0/A для сжатия решетки является сверхлинейной, как и следует ожидать при доминирующем вкладе ван-дер-ваальсова взаимодействия между нанотрубками. Зависимость Ω/Ω_0 от A_0/A для расширения решетки в относительно маленьком диапазоне полученных экспериментальных данных является линейной. Следует отметить, что в эквивалентном диапазоне данных по сжатию решетки зависимость тоже можно считать линейной, но ее наклон в несколько раз превышает таковой для сжатия решетки. Это несоответствие указывает на значительный вклад смягчения ковалентных C–C-связей в нанотрубках в температурный сдвиг G -моды, который значительно превышает вклад ангармонизма ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Таким образом, совокупность полученных результатов указывают на то, что подавляющий вклад в температурный сдвиг G -моды вносит смягчение ковалентных связей в нанотрубках. Ван-дер-ваальсово взаимодействие играет определяющую роль в барическом сдвиге G -моды и в температурном сдвиге РДМ. Смягчение РДМ после отжига пучков ОУНТ связано, по нашему мнению, с увеличением расстояний между нанотрубками при разрушении случайных ковалентных связей между ними.

Автор выражает благодарность РФФИ (грант № 11-02-00886) и Президиуму РАН (программа П02 «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества») за финансовую поддержку работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira et al., *Phys. Rev. B* **64**, 241402 (2001).
2. Y. Yosida, *The Rigaku J.* **19**, 42 (2002).
3. N. R. Raravikar, P. Koblinski, A. M. Rao et al., *Phys. Rev. B* **66**, 235424 (2002).
4. Z. Zhou, L. Ci, L. Song et al., *Chem. Phys. Lett.* **396**, 372 (2004).
5. H. D. Li, K. T. Yu, Z. L. Lian et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2053 (2000).
6. S. M. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka et al., *Phys. Rev. B* **63**, 205417 (2001).
7. S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **65**, 153407 (2002).
8. A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu et al., *Chem. Phys. Lett.* **336**, 205 (2001).
9. M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman et al., *Science* **297**, 593 (2002).
10. L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee, *Phys. Rev. B* **62**, 13104 (2000).
11. A. Kis, G. Csanyi, J. P. Salvetat et al., *Nature Mater.* **3**, 153 (2004).
12. A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).
13. Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming et al., *Science* **264**, 1570 (1994).
14. M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).

15. T. Yildirim, O. Gülseren, Ç. Kiliç, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **62**, 12648 (2000).
16. V. N. Khabashesku, Z. Gu, J. L. Zimmerman et al., *J. Phys. Chem.* **106**, 11155 (2002).
17. Y. Iwasa, K. Tanoue, T. Mitani, and T. Yagi, *Phys. Rev. B* **58**, 16374 (1998).
18. M. V. Korobov, V. M. Senyavin, A. G. Bogachev et al., *Chem. Phys. Lett.* **381**, 410 (2003).
19. A. Jayaraman, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1013 (1986).
20. F. Tuinstra and J. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
21. R. J. Nemanich and S. A. Solin, *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
22. C. Thomsen and S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214 (2000).
23. U. D. Venkateswaran, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 3345 (2004).
24. M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Adv. Phys.* **49**, 705 (2000).
25. S. L. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund et al., *J. Mater. Res.* **13**, 2405 (1998).
26. U. D. Venkateswaran, E. A. Brandsen, U. Schlecht et al., *Phys. Stat. Sol.* **223**, 225 (2001).
27. S. Karmakar, S. M. Sharma, P. V. Teredesai et al., *New J. Phys.* **5**, 143 (2003).
28. A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde et al., *Phys. Rev. B* **72**, 035409 (2005).