

УДК 620.22-022.532

## ОБРАЗОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РАСТВОРЕ С АЭРОСИЛОМ

© 2016 г. А. П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, А. Е. Кузько, А. В. Кочура, Мьо Мин Тан, Ней Вин Аунг  
Юго–Западный государственный университет,  
ул. 50 лет Октября, д. 94, Курск, 305040, Россия

### Введение

В последние годы появляются все новые методы синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) как в виде одностенных (ОУНТ), так и многостенных (МУНТ) УНТ. Также УНТ обладают уникальными физико–химическими свойствами:

- механическая прочность составляет до 45 ГПа;
- теплопроводность — до 6000 Вт/(м · К);
- плотность тока — 1 ГА/см<sup>2</sup> при очень низком напряжении автоэмиссии — 1–3 В/мкм;
- высокая химическая и механическая стабильность.

Свойства УНТ в значительной степени обусловлены аномально высоким аспектным соотношением  $l/d = 10^6$  [1, 2]. Эти свойства, а также обилие и доступность методов и способов синтеза УНТ в виде как ОУНТ, так и МУНТ должны способствовать их большой востребованности в наиболее быстроразвивающихся областях техники [3]. В частности, в нано-

электронике их можно использовать в качестве холодных полевых эмиттеров, работа которых основана на эмиссионном механизме Фаулера—Нордгейма. Введение 15 % МУНТ в полистириновую матрицу обеспечивает достижение при напряжении 2,2 В/мкм плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup> [4]. Подобные ОУНТ и МУНТ применяют при разработке наноэлектронных устройств типа одноэлектронных и полевых транзисторов, логических элементов и устройств памяти [5]. Особое значение при этом приобретает адгезия, которая для вертикально ориентированных УНТ на подложке усиливается в 2 раза до 1,43 ГПа при воздействии электрического поля [6]. Построение на таких одномерных углеродных структурах нанопроводов, обладающих естественными преимуществами, характеризуется отсутствием джоулевых потерь и оптимальными размерами для наноэлектроники. Физическим ограничением, препятствующим более широкому применению ОУНТ и МУНТ, является выполнимость

Изучены особенности и закономерности процессов самосборки и самоорганизации в диффузионно–ограниченных условиях (методом из капли) водных (деионизированная вода) коллоидных растворов многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с аэросилом под воздействием постоянных электрических полей, варьируемых по величине от 15 до 25 В. В ходе испарения капли в однородном электрическом поле изучены процессы иерархического структурирования и обнаружено формирование линейно–кусочных образований размером 40–120 нм, фрактальных структур — 25–45 нм, а также диффузных структур — 250 нм из «МУНТ — СООН + аэросил + Н<sub>2</sub>О<sub>д.в.</sub>». Проведены исследования структур методами конфокальной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния, атомно–силовой микроскопии, ИК–спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что размеры наблюдаемых микро– и наноструктур уменьшаются по гиперболической зависимости  $d = 1/U$  в приближении  $d \rightarrow 2R$ , а скорость их роста возрастает как  $U^2$ . Доказано, что интенсивное ультразвуковое диспергирование функционализированных «МУНТ — СООН + аэросил + Н<sub>2</sub>О<sub>д.в.</sub>» в коллоидном растворе вызывает появление внутри одностенных углеродных нанотрубок с центрально–осевым расположением так называемых дыхательных мод. Это подтверждается возбуждением линий КРС в коротковолновой области, и обуславливает как существование смешанных типов  $sp^2$ –гибридизации с  $\pi$ – и  $\sigma$ –углеродными связями, так и металлической и полупроводниковой проводимостей, что указывает на большое практическое значение такого структурирования для развития наноэлектроники.

**Ключевые слова:** самоорганизация и самосборка, стабилизированные многостенные углеродные нанотрубки,  $sp^2$ –гибридизация,  $\pi$ – и  $\sigma$ –углеродные связи, управляемое упорядочение углеродных нанотрубок.

**Кузьменко Александр Павлович** — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор Регионального центра нанотехнологий, e–mail: apk3527@mail.ru; **Тет Пьо Наинг** — аспирант кафедры нанотехнологии и инженерной физики, e–mail: thetphyonaing.pkuthar@gmail.com; **Кузько Андрей Евгеньевич** — канд. физ.–мат. наук, доцент, заведующий кафедрой «Нанотехнологии и инженерная физика», e–mail: kuzko@mail.ru; **Кочура Алексей Вячеславович** — канд. физ.–мат. наук, доцент, заместитель директора Регионального центра нанотехнологий, e–mail: akochura@mail.ru; **Мьо Мин Тан** — стажер кафедры «Нанотехнологии и инженерная физика», e–mail: tawywarthar@yandex.ru; **Ней Вин Аунг** — студент кафедры «Нанотехнологии и инженерная физика», e–mail: naywinaung1990few@gmail.com

принципа минимума свободной энергии, который вызывает их неуправляемое структурирование в виде жгутов, клубков, глобул и т. д. [7, 8]. Проблемы неупорядоченного агрегирования [9] решают путем включения ОУНТ и МУНТ в полимерные или металлические матрицы [9] или функционализацией УНТ карбоксильными группами —COOH [10], когда за счет повышения стабильности существования коллоидных растворов УНТ удается реализовать явления самосборки и самоорганизации [11—13].

Ниже приведены результаты исследования влияния электрических полей на процессы самоорганизации МУНТ — COOH + аэросил + H<sub>2</sub>O<sub>д.в.</sub> с разными концентрациями в коллоидных растворах в деионизированной воде (ДВ) с добавлением аэросила.

**Образцы и методы исследований**

Образцами являлись МУНТ (производство Nanocyl, Бельгия), синтезированные CCVD-методом (Catalytic Chemical Vapor Deposition) с нанокатализаторами на основе CoO. На вставке к рис. 1 представлено изображение исследованных МУНТ, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (JEOL JSM LV6610, пространственное разрешение 3 нм). Минимальный диаметр таких МУНТ составил не более 20 нм, МУНТ характеризовались высокой чистотой (до 90 %) и аспектным отношением  $l/d = 10^3$ .

Функционализация МУНТ включала следующие операции: перемешивание в течение 5 ч в ультразвуковой ванне в кислотной среде (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> в соотношении 3 : 1), сопровождаемое разогревом до 42 °С. После охлаждения в раствор в равновесном соотношении добавляли ДВ, проводили фильтрацию, промывку и последующую сушку [12, 13].

Уровень функционализации МУНТ как в исходном, так и в обработанном состоянии определяли по данным ИК-Фурье-спектроскопии (см. рис. 1).

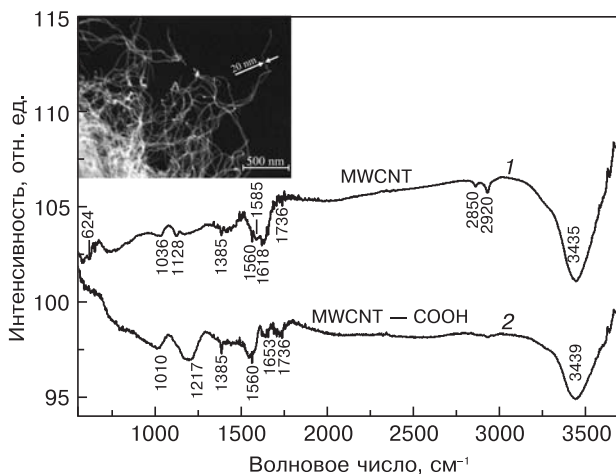


Рис. 1. ИК-Фурье исходных (1) и функционализированных (2) МУНТ. Вставка — СЭМ-изображение исходных МУНТ (диаметр 20 нм)

Fig. 1. IR Fourier spectra of (1) source and (2) functionalized multi-walled carbon nanotubes. Inset: SEM image of source 20 nm diam. multi-walled carbon nanotubes

Съемку образцов выполняли на ИК-спектрометре Nicolet iS50 (фирмы Thermo Fisher Scientific, США), спектральное разрешение до 0,125 см<sup>-1</sup>. После функционализации отмечено изменение на порядок интенсивности всех линий в диапазоне измерений от 624 до 3435 см<sup>-1</sup>. Возникал также сдвиг отдельных линий валентных колебаний для линии 3435 см<sup>-1</sup> сдвиг составил 4 см<sup>-1</sup> (О—Н, —ОН); для 1618 см<sup>-1</sup> — 37 см<sup>-1</sup>; для 1585 см<sup>-1</sup> — 25 см<sup>-1</sup> (ароматического кольца —C=C— и —C—C соответственно), а также для 1036 см<sup>-1</sup> — 8 см<sup>-1</sup> (растягивающие вибрационные С—О). Наблюдали исчезновение колебаний на линиях 2920, 2850, 1128 и 624 см<sup>-1</sup>, а также возникновение новых колебаний 1385 см<sup>-1</sup> (симметричных в COO<sup>-</sup>) и 1217 см<sup>-1</sup> (растягивающих вибрационных С—О). Обнаруженные изменения в ИК-Фурье-спектрах указывали на функционализацию МУНТ [1] с образованием комплексов МУНТ — COOH, вызывающих повышение стабильности коллоидных растворов (КР) МУНТ в несколько раз по сравнению с данными работы [10].

Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС) измеряли на рамановском микроспектрометре Omega Scope™ (длина волны 532 нм, спектральное разрешение 0,8 см<sup>-1</sup>). В спектрах КРС наблюдали линии D = 1336+1353 см<sup>-1</sup> и G = 1567+1600 см<sup>-1</sup>, с интенсивностями, характерными для МУНТ (I<sub>D</sub> > I<sub>G</sub>). Интенсивность I<sub>D</sub> линии D для МУНТ — COOH по сравнению с ее первоначальным значением для МУНТ возросла, тогда как интенсивность I<sub>G</sub> линии G не изменилась. После функционализации дефектность структур, характеризуемая отношением I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, составила ~1,4, а для МУНТ в исходном состоянии ~1,2.

Из комплексов МУНТ — COOH путем последовательно проводимых ультразвукового перемешивания и диспергирования создавали КР, включающий МУНТ — COOH + аэросил + H<sub>2</sub>O<sub>д.в.</sub> Перемешивание и диспергирование выполняли на ультразвуковом технологическом аппарате серии «Волна» УЗТА-0,4/22-ОМ (частота ультразвуковых колебаний 22 кГц, мощность — не более 20 Вт, время воздействия — до 55 мин с интервалом через 5 мин непрерывной обработки). Подготовленный по описанной методике КР сохранял стабильность как в процессе измерений, так и до настоящего времени (почти 2 года), тогда как обычно это время не превышает нескольких месяцев.

Методом из капли КР наносили в межэлектродный промежуток (100, 500, 1000 и 1500 мкм) печатной платы, изготовленной фотолитографией на подложке из ситалла с магнетронной пленкой из меди, хрома или золота (рис. 2, а) [10—12]. На электроды от источника питания подавали постоянное напряжение (варьируемое от 15 до 25 В). На микрофотографиях (рис. 2, б и в) видны катод и анод с расстоянием между ними 1500 мкм, обозначенные «+» и «-» соответственно.

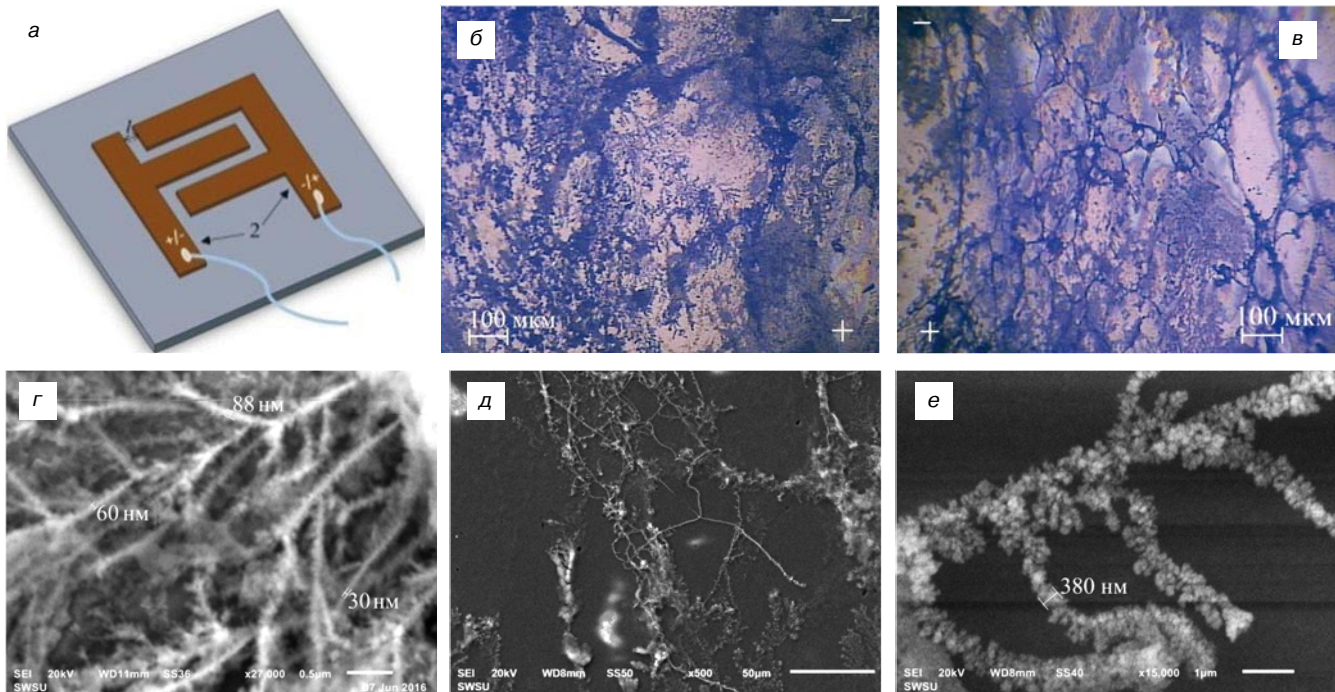


Рис. 2. Изображения микросхемы (а) и КМ– (б, в) и СЭМ–изображения (г–е) в осадке из КР (МУНТ — СООН + аэросил +  $H_2O_{D_1}$ ) на ситале (б–е): б, в — образование ЛКО, ФС и ДС при  $U = 19$  В и 19,5 В соответственно; г — ФС и ЛКО при  $U = 19$  В; д, е — ЛКО и ДС при  $U = 19,5$  В

Fig. 2. (a) integrated circuit image, (б and в) confocal microscopy image and (г–е) SEM image of MWCNT — COOH + aerosil +  $H_2O_{D_1}$  colloidal solution residue on sital (б–е): (б and в) development of piecewise linear formations, fractal structures and diffuse structures at  $U = 19$  and 19.5 V, respectively; (г) fractal structures and piecewise linear formations at  $U = 19$  V; (д and е) piecewise linear formations and diffuse structures at  $U = 19.5$  V

Перестройку на микро- и наноструктурном уровнях, возникающую в электрическом поле при испарении капли КР, изучали с помощью конфокальной микроскопии (КМ) с числовой апертурой 0,46, атомно-силового микроскопа (АСМ) AIST-NT, интегрированного в рамановский микроспектрометр OmegaScore и СЭМ. По отдельным видеофраймам изучена динамика частиц (частота следования кадров 30 Гц, разрешение  $704 \times 576$  пкс). Установлено, что движение частиц в КР направлено от отрицательного электрода к положительному, по аналогии с результатами работ [11–14].

### Результаты и их обсуждение

Возникающие в электрическом поле образования были условно систематизированы на фрактальные структуры (ФС), диффузные структуры (ДС) и линейно-кусочные образования (ЛКО), типичные изображения которых представлены на рис. 2, б и в. Четких границ формирования тех или иных структур нельзя выявить. По данным СЭМ, отмечено одновременное формирование ФС и ЛКО из КР при напряжении  $U = 19$  В (см. рис. 2, г–е). Однако из этого же раствора при  $U = 19,5$  В (см. рис. 2, д и е) наряду с ЛКО уже наблюдали образование ДС и ЛКО (см. рис. 2, б и в). На рис. 2, б представлено КМ–изображение ФС дендритного вида, возникающее из КР при  $U = 19$  В. Образование ЛКО проиллюстрировано СЭМ–изображением для КР

при  $U = 19$  В (см. рис. 2, г). Анализ рис. 2, г показал, что минимальный диаметр отдельных структур, образующих ЛКО из КР, составлял порядка  $D = 30$  нм. Если предположить, что ЛКО сформированы из отдельных МУНТ — СООН с минимальным диаметром МУНТ  $d = 20$  нм (см. рис. 1, вставка), то общее число МУНТ в составе ЛКО по толщине могло достигать  $S/s \sim D^2/d^2 \sim 12$  (где  $S, s$  — площади кластера и наночастицы соответственно), т. е. ЛКО представляет собой «типичный жгут» в соответствии с терминологией работы [7].

Разнообразие структурных образований из МУНТ — СООН иллюстрирует рис. 3. АСМ–изображения фрагментов ЛКО из КР при  $U = 19$  В (см. рис. 3, а) и  $U = 19,5$  В (см. рис. 3, б) демонстрируют, что они выстроены из МУНТ — СООН размером от 40 до 120 нм (см. рис. 3, в), обладают заметной частичной изогнутостью и построены только из отдельных агломератов. Диаметр каждого такого агломерата был одинаковым и лежал в диапазоне от 25 до 45 нм (см. рис. 3, д, вставка). Такие объединения были отнесены к ЛКО с длиной до 450 нм, т. е. совпадали с преобладающей длиной ЛКО, согласно СЭМ–изображению (см. рис. 2, г). Отметим, что ранее уже наблюдались ЛКО из МУНТ — СООН в КР серной и азотной кислот, но без электрического поля, когда их диаметр достигал  $d = 550$  нм, а длина была кратной  $d$  и достигала нескольких микрометров [12, 13]. Наряду с областями с ЛКО, с помощью АСМ обнаружено формирование кластеров сферической

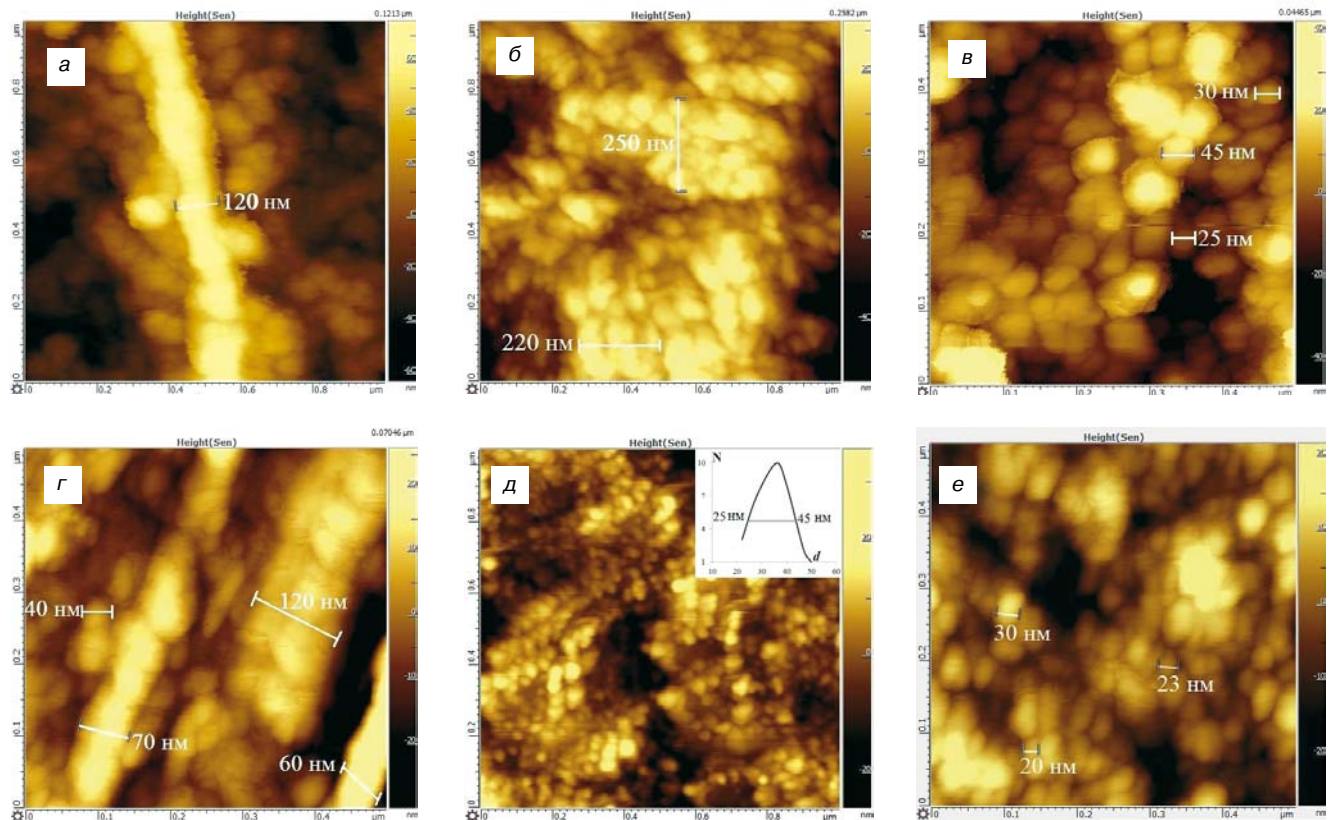


Рис. 3. АСМ-изображения структурных образований из МУНТ — СООН при  $U = 19$  В: а–в — из КР ЛКО, ДС и ФС соответственно; г–е — при  $U = 19,5$  В ЛКО, ЛКО и ФС, ДС соответственно. Вставка — гранулометрическое распределение

Fig. 3. AFM images of large MWCNT — COOH formations: (а–в) colloidal solution of piecewise linear formations, diffuse structures and fractal structures, respectively, at  $U = 19$  V; (г–е) piecewise linear formations, piecewise linear formations + diffuse structures and fractal structures, respectively, at  $U = 19.5$  V

формы диаметром порядка 220 нм (см. рис. 3, б и е), которые состоят из отдельных МУНТ — СООН. Такие структуры могут быть отнесены к «клубкам» из запутанных углеродных трубок [7].

Перестройка химической структуры в описываемых ФС, ДС и ЛКО по изменениям в спектре КРС, наблюдаемым в осадках КР, была изучена с помощью микроспектрометра с пространственным разрешением 500 нм. Формирование той или иной структуры в условиях равновесия между атомами углерода с  $sp^2$ -гибридизацией сопровождается ростом либо  $\pi$ -связанных углеродных протяженных кластеров (размером до нескольких десятков мкм), либо

$\sigma$ -связанных графитовых структур, как это показано в работах [11–13]. Возникновение в спектрах КРС линий  $D = 1336 \div 1353 \text{ см}^{-1}$  («дефектная мода» с симметрией А-типа) и  $G = 1567 \div 1600 \text{ см}^{-1}$  (тангенциальные колебания) подтверждало их принадлежность МУНТ — СООН (рис. 4). Для исследуемых МУНТ характерен повышенный уровень дефектности, так как  $I_D$  и  $I_{2D} > I_G$ , а ширина линий  $> 50 \text{ см}^{-1}$  [15].

Наибольшая интенсивность характерных линий ( $I_D$  и  $I_G$ ) наблюдалась у ФС: в области ДС она оказалась в 4 раза ниже, а в области ЛКО интенсивность этих линий снижалась на порядок (см. рис. 4). В целом значение отношения  $I_D/I_G$ , определяющее уровень дефектности комплексов «МУНТ — СООН + аэросил +  $\text{H}_2\text{O}_{\text{д.в.}}$ », оказалось наименьшим у ЛКО (1,17), а для ФС и ДС оно возрастало до 1,18 и 1,15 соответственно (таблица). На это же указывали отношение  $I_{2D}/I_G$  ( $I_{2D}$  — линия двухфотонного неупругого рассеяния), а также ширина полос по уровню 0,5 для  $I_D$ ,  $I_G$  и  $I_{2D}$ , которые связаны с остаточными поверхностными напряжениями в комплексах «МУНТ — СООН» (см. таблицу). Повышение дефектности в них, по сравнению с ЛКО, заметно сокращало область гомогенности:  $L = 4,4(I_G/I_D)$ . Ее величина составила для: ЛКО ~ 3,76 нм, ФС ~ 3,73 нм, ДС ~ 3,82 нм, тогда как диаметр исследуемых МУНТ — 20 нм. Эти данные по гомогенности  $L$  совпали с расчетами областей

**Уровень дефектности и остаточных поверхностных напряжений при электрическом воздействии в ЛКО, ДС, ФС по данным КРС [Defect concentration and residual surface stress in biased piecewise linear formations, diffuse structures and fractal structures as per Raman spectroscopy data]**

Образец	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$	$\Delta I_{D,0.5}$	$\Delta I_{G,0.5}$	$\Delta I_{2D,0.5}$	$L, \text{ нм}$
ЛКО	1,17	0,88	50	51	62	3,76
ДС	1,15	0,63	50	51	62	3,82
ФС	1,18	0,76	50	62	62	3,73

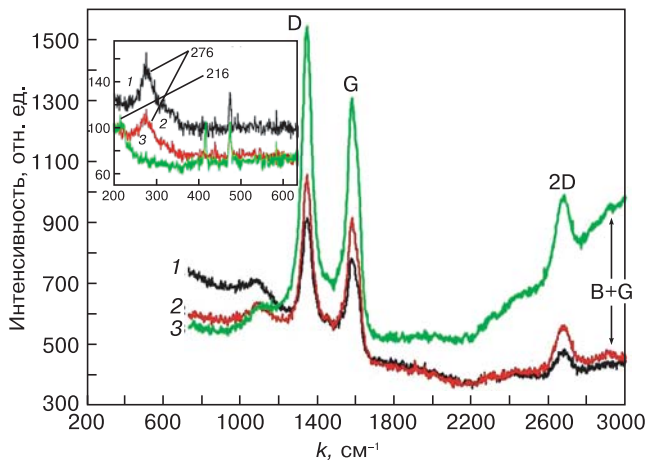


Рис. 4. Спектры КРС–структур ЛКО (1), ДС (2) и ФС (3), образованных из МУНТ — СООН + аэросил + H<sub>2</sub>O<sub>д.в.</sub>. Вставка — область РДМ

Fig. 4. Raman spectra of (1) piecewise linear formations, (2) diffuse structures and (3) fractal structures from MWCNT — СООН + aerosil + H<sub>2</sub>O<sub>Dl</sub>. Inset: radial breathing mode zone

когерентного рассеяния (**ОКР**) по рентгеновским дифрактограммам (GBC ЕММА, ускоряющее напряжение — 60 кВ, ток — 80 мА, диапазон углов сканирования  $2\theta = 20 \div 120^\circ$ , CuK $\alpha$ -излучение). Оценки ОКР

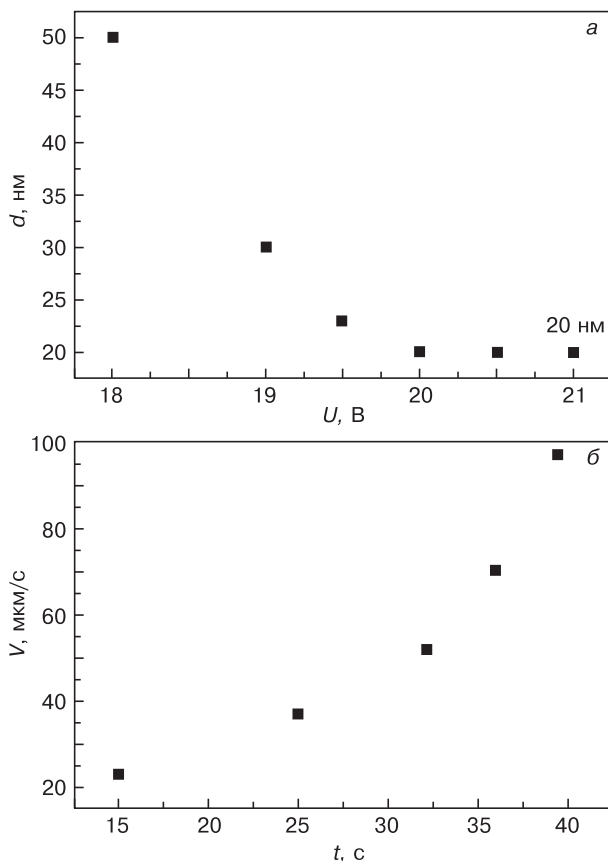


Рис. 5. Зависимости размера (а) и скорости роста (б) наноструктур от амплитуды постоянного напряжения по АСМ–изображениям и данным видеоконтроля при U = 19,5 В соответственно

Fig. 5. (a) size and (b) growth rate of nanostructures as a function of direct voltage as per AFM imaging and video control data at U = 19.5 V, respectively

с учетом условия Дебая—Шерпера ( $L = 0,9\lambda/(\beta\cos\theta)$ ) для МУНТ и «МУНТ — СООН» составили 3,12 и 3,5 нм соответственно. Здесь  $\lambda = 0,1541$  нм — длина волны рентгеновского CuK $\alpha$ -излучения;  $\beta$  — интенсивность пика на половине его высоты;  $\theta$  — нулевое положение пика.

Возникновение G–линии, отвечающей за нарушения симметрии сворачивания графенового листа в виде вырождений колебаний в зависимости от их ориентации вдоль (G<sup>+</sup> — LO) и перпендикулярно (G<sup>-</sup> — TO) оси трубки, присуще только для ОУНТ, что проявилось для ДС и ЛКО (см. рис. 4). Их интенсивности отвечали условию  $I_{G^-} > I_{G^+}$ , которое указывало на наличие изгибов в МУНТ, подтвержденное данными АСМ (см. рис. 3, а).

В низкочастотной области, в которой для ОУНТ характерны возбуждения радиальных «дыхательных» мод (**РДМ**) в диапазоне от 100 до 600 см<sup>-1</sup>, для всех изучаемых структур из МУНТ (ФС, ДС и ЛКО) были обнаружены возбуждения, которые для них нетипичны (см. рис. 4, вставка).

Анализ полученных АСМ–изображений, подобных представленным на рис. 3, показал, что с ростом электрического напряжения размеры структур (d), образующих ФС, ДС и ЛКО, уменьшались (рис. 5, а). В то же время скорости движения частиц (V), по данным видеоконтроля, возрастали с повышением амплитуды постоянного напряжения при U = 19,5 В (см. рис. 5, б). Зависимости d<sub>s</sub>(U) и V(U) носили явно нелинейный характер. Однако для каждого значения U в промежутке между электродами скорость образования ЛКС изменялась скачком, сохраняя постоянство (см. рис. 5, а) в течение некоторого времени.

Фактически в рассматриваемых условиях комплексы «МУНТ — СООН + аэросил + H<sub>2</sub>O<sub>д.в.</sub> между электродами под действием электрического поля поляризуются [16]. Согласно работам [11, 17], уравнение динамики, описывающее движение этих комплексов в капле, дополненное электрической силой, действующей на поляризованные комплексы КР с одинаковым зарядом ( $q_i = q_j = q$ ), в электрическом поле —  $F_q = qE$  принимает вид

$$m \frac{dv_i}{dt} = m \left( \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{v}(\nabla \mathbf{V}) \right) - \sum_{i \neq j}^N \nabla U(R_{ij}) + \mathbf{F}_s(R_s) + \mathbf{F}_L(R_L) - 6\pi\eta(\mathbf{v}_i - \mathbf{V}) + \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_q. \quad (1)$$

Здесь  $m[(\partial \mathbf{V}/\partial t) + \mathbf{v}(\nabla \mathbf{V})]$  — силы взаимодействия, учитывающие изменение объема капли ( $\mathbf{V}$ );  $U(R_{ij})$  — потенциал межчастичного взаимодействия ( $q_i, q_j$  на расстоянии  $R_{ij}$ ) в соответствии с теоретической моделью Дерягина—Ландау—Фервея—Овербика;  $F_L(R_L), F_s(R_s)$  — силы взаимодействия с подложкой и межфазной границей «жидкость—воздух» соответственно;  $6\pi\eta(\mathbf{v}_i - \mathbf{V})$  — стоксова сила вязкого

трения;  $F_B$  — случайная сила броуновского движения гауссова вида.

Сравнительный анализ влияния всех представленных в уравнении (1) сил затрудняет аналитическое решение, которое в работе [17] было проведено только численно. В соответствии с данными рис. 5, при анализе процессов формирования ФС, ДС и ЛКО уравнение (1) может быть сведено к учету только самой значимой силы  $F_q$ . Наряду с ней, за счет межчастичного взаимодействия поляризованных частиц КР, следует учесть кулоновскую силу  $F_C = q_i q_j / (4\pi\epsilon_1\epsilon_0 R^2)$ . Именно за счет нее в электрическом поле поляризованные комплексы КР объединяются (коагулируют) в устойчивые структуры, как это видно из рис. 3. Для описания движения таких образований в электрическом поле воспользуемся выводами работы [13]. Согласно работе [13], в этом случае на них действует электрофоретическая сила:

$$F_{ЭФС} = 2\pi\epsilon_1 \text{Re}\{K(\omega)\} R^3 \nabla E^2, \quad (2)$$

где  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость среды ( $\epsilon_1 = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$ ) и частиц, соответственно;  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  — диэлектрическая проводимость среды и частиц соответственно;  $\omega$  — частота переменного электрического поля;  $\text{Re}\{K(\omega)\} = [(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)] + \{3(\epsilon_1\sigma_2 - \epsilon_2\sigma_1)/[\tau_{\text{MW}}(\sigma_2 + 2\sigma_1)^2(1 + \omega^2\tau_{\text{MW}}^2)]\}$  — реальная часть функции Клаузиуса—Моссотти;  $E$  — напряженности электрического поля;  $R$  — радиус частицы;  $\tau_{\text{MW}} = (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)/(\sigma_2 + 2\sigma_1)$  — время перезарядки частиц (релаксации зарядов Максвелла—Вагнера) в переменных электрических полях. В постоянных электрических полях ( $\omega = 0$ )  $K(\omega) = 1$ , и уравнение (1) упрощается:

$$F_{ЭФ} = 2\pi\epsilon_1 R^3 \nabla E^2. \quad (3)$$

Для равновесности состояния наноструктур в виде ЛКО или ФС при их формировании из КР в электрическом поле, по-видимому, должно выполняться равенство

$$F_{ЭФ} = F_q = q^2 / (4\pi\epsilon_1\epsilon_0 R^2) = qE.$$

Для заполнения  $N$  комплексами КР с радиусом  $R$  промежутка между электродами ( $Z$ ) будет выполнено равенство  $Z = 2NR$ . Изменение размеров комплексов «МУНТ — СООН» в зависимости от прикладываемого напряжения  $d = f(U)$  с учетом того, что  $E = U/Z$ , может быть получено из уравнения (3). Изменения  $\max(\nabla E^2)$  при  $d \rightarrow 2R$  будет подчиняться гиперболической зависимости  $d = 1/U$ , что соответствует экспериментальным данным (см. рис. 5, а). Минимальный размер структур (см. рис. 2 и 3) приближается к диаметру МУНТ  $d = 2R = 20$  нм (см. на рис. 1, вставка).

Если исходить из того, что движение частиц происходит преимущественно под действием электро-

форетической силы (2), то из уравнения движения  $F_{ЭФ} = m dv/dt$  при постоянной напряженности поля можно получить эмпирическую зависимость

$$V(U) = \frac{3}{2}(\rho)^{-1}\epsilon_1 E^2 \int dt = v_0 + BE^2, \quad (4)$$

где  $v_0$  — начальная скорость, зависящая от диффузии и конвекции частиц в изучаемом КР;  $\rho$  — плотность углеродных частиц;  $B$  — постоянная, учитывающая  $\rho$ ;  $\epsilon_1$  — диэлектрическая проницаемость жидкой фазы КР;  $Z$  — межэлектродное расстояние, которое составляло 100, 500, 1000 или 1500 мкм;  $t$  — время испарения капли раствора (3,5 мин).

В геометрии перпендикулярного падения и рассеяния излучения в спектре КРС были обнаружены линии в области РДМ, характерные только для ОУНТ на ЛКО и ДС — 276 см<sup>-1</sup>, на ФС — 216 см<sup>-1</sup> (см. рис. 4, вставка). Это соответствовало наличию ОУНТ внутри МУНТ, которые должны были ориентироваться только перпендикулярно к подложке. Таким образом, вся конструкция из МУНТ с вложенной ОУНТ должна была быть вертикальной к подложке. Ранее внутри МУНТ были зарегистрированы ОУНТ методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [18] и КРС [19, 20]. Они обладали очень малым диаметром (0,4 нм), были ориентированы только вдоль оси многостенной трубки и расположены на ее конце. Расчетные оценки диаметров наблюдаемых нами ОУНТ по возникающим линиям на основании соотношения  $d \sim 285 \text{ см}^{-1}/\omega$  [21] для ЛКО и ДС составили ~1 нм, а для ФС — ~1,4 нм.

При энергии возбуждения 2,33 эВ (532 нм), с учетом таблицы Катауры [22] и данных КРС в РДМ-области (см. рис. 4, вставка), линия 276 см<sup>-1</sup> отвечает ОУНТ с хиральностью (10, 1) с углом  $0 < \theta < 30^\circ$ . Таким образом, ЛКО (см. рис. 3, а и г) и ДС (см. рис. 3, б и е) обладают смешанной проводимостью: 1/3 — металлическая и 2/3 — полупроводниковая. Об этом также свидетельствует возникновение изгибов в ЛКО (рис. 3, а), которому соответствуют смешанные типы  $sp^2$ -гибридизации с  $\pi$ -связанными углеродными протяженными кластерами (размером до нескольких десятков мкм в виде ЛКО) или с  $\sigma$ -связанными ДС-структурами. Возбуждение колебаний в ФС (см. рис. 3, в и д) на линии 216 см<sup>-1</sup>, согласно этой классификации, характеризуется хиральностью (9,7).

### Заключение

В очищенных и функционализированных «МУНТ — СООН + аэросил + H<sub>2</sub>O<sub>д.в.</sub>» в результате самосборки и/или самоорганизации отмечено формирование в виде ДС, ФС или ЛКО, размеры которых уменьшаются как  $1/U$ , а скорость их роста возрастает как  $U^2$ . Установлено, что «МУНТ — СООН + аэросил + H<sub>2</sub>O<sub>д.в.</sub>» в электрическом поле управляемо ориентируются. Показано, что интенсивное ультразвуковое диспергирование комплексов в виде «МУНТ

—  $\text{COOH} + \text{аэросил} + \text{H}_2\text{O}_{\text{д.в}}$ » вызывает появление внутри ОУНТ с центрально-осевым расположением, что подтверждено возбуждениями КРС в коротковолновой области — РДМ. Многообразие возникающих структур в постоянном электрическом поле обусловлено как существованием смешанных типов  $sp^2$ -гибридизации с  $\pi$ - и  $\sigma$ -углеродными связями, так и металлической и полупроводниковой проводимостями, что, само по себе, указывает на большое практическое значение такого структурирования с учетом перспектив развития наноэлектроники.

#### Библиографический список

1. **Lehman, J. H.** Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes / J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier // *Carbon*. – 2011. – V. 49, iss. 8. – P. 2581–2602. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.028
2. **Prasek, J.** Methods for carbon nanotubes synthesis — review / J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 15872–15884. DOI: 10.1039/C1JM12254A
3. **De Volder, M. F. L.** Carbon nanotubes: Present and future commercial applications / M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart // *Science*. – 2013. – V. 339, iss. 6119. – P. 535–539. DOI: 10.1126/science.1222453
4. **Sameera, I.** High emission currents and low threshold fields in multi-wall carbon nanotube–polymer composites in the vertical configuration / I. Sameera, R. Bhatia, V. Prasad, R. Menon // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111, iss. 4 – P. 044307(5). DOI: 10.1063/1.3685754
5. **Yuchi Che.** Review of carbon nanotube nanoelectronics and macroelectronics / Yuchi Che, Haitian Chen, Hui Gui, Jia Liu, Bilu Liu, Chongwu Zhou // *Semicond. Sci. Technol.* – 2014. V. 29, N 7. – P. 073001(17). DOI: 10.1088/0268-1242/29/7/073001
6. **Агеев, О. А.** Исследование адгезии вертикально ориентированных углеродных нанотрубок к подложке методом атомно-силовой микроскопии / О. А. Агеев, Ю. Ф. Блинов, М. В. Ильина, О. И. Ильин, В. А. Смирнов, О. Г. Цуканова // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, вып. 2. – P. 301–306.
7. **Сергеев, Г. Б.** Размерные эффекты в нанохимии / Г. Б. Сергеев // *Российский химический журнал*. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 22–29.
8. **Воробьева, А. И.** Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок / А. И. Воробьева // *УФН*. – 2010. – Т. 180, № 3. – С. 265–288. DOI: 10.3367/UFNr.0180.201003d.0265
9. **Reinert, L.** Dispersion analysis of carbon nanotubes, carbon onions, and nanodiamonds for their application as reinforcement phase in nickel metal matrix composites / L. Reinert, M. Zeiger, S. Suárez, V. Presser, F. Mücklich // *Royal Society of Chemistry Adv.* – 2015. – V. 5, iss. 115. – P. 95149–95159. DOI: 10.1039/c5ra14310a
10. **Van Thu Le.** Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds / Van Thu Le, Cao

Long Ngo, Quoc Trung Le, Trinh Tung Ngo, Duc Nghia Nguyen, Minh Thanh Vu // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* – 2013. – V. 4, N 3. – P. 035017(5pp). DOI: 10.1088/2043–6262/4/3/035017

11. **Kuz'menko, A. P.** 3D fractalization over natural colloidal microinclusions / A. P. Kuz'menko, Ch. N. Aung, V. V. Rodionov // *Tech. Phys.* – 2015. – V. 60, iss. 6. – P. 903–910. DOI: 10.1134/S1063784215060146

12. **Кузьменко, А. П.** Процессы самоорганизации в углерод-содержащих коллоидных системах / А. П. Кузьменко, Тет Пью Наинг, Мью Мин Тан, М. Б. Добромислов, Чан Ньен Аунг // *Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер. Техника и технологии*. – 2015. – № 3(16). – С. 38–50.

13. **Kuzmenko, A. P.** Self-assembly and self-organization processes of carbon nanotubes in the colloidal systems / A. P. Kuzmenko, Thet Phyo Naing, Myo Min Than, Chan Nyein Aung, M. B. Dobromyslov, S. G. Emelyanov, L. M. Chervyakov // *J. Nano- and Electron. Phys.* – 2015. – V. 7, N 4. – P. 04014(3p).

14. **Velev, O. D.** On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields / O. D. Velev, K. H. Bhatt // *Soft Matter*. – 2006. – V. 2, iss. 9. – P. 738–750. DOI: 10.1039/b605052b

15. **Krupke, R.** Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes / R. Krupke, F. Hennrich, H. von Löhneysen, M. M. Kappes // *Science*. – 2003. – V. 301, iss. 5631. – P. 344–347. DOI: 10.1126/science.1086534

16. **Ma Shao-Jie.** Mechanism of carbon nanotubes aligning along applied electric field / Ma Shao-Jie, Guo Wan-Lin // *Chinese Phys. Lett.* – 2008. – V. 25, N 1. – P. 270–273. DOI: 10.1088/0256-307X/25/1/073

17. **Andreeva, L. V.** Driving forces of the solute self-organization in an evaporating liquid microdroplet / L. V. Andreeva, A. V. Koshkin, P. V. Lebedev-Stepanov, A. N. Petrov, M. V. Alfimov // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2007. – V. 300, iss. 3. – P. 300–306. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.02.001

18. **Qin, L.-C.** The smallest carbon nanotubes / Lu-Chang Qin, Xinluo Zhao, Kaori Hirahara, Yoshiyuki Miyamoto, Yoshinori Ando, Sumio Iijima // *Nature*. – 2000. – V. 408, iss. 6808. – P. 50. DOI: 10.1038/35040699

19. **Dresselhaus, M. S.** Perspectives on carbon nanotubes and grapheme Raman spectroscopy / M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, N 3. – P. 751–758. DOI: 10.1021/nl904286r

20. **Zhao, X.** Characteristic Raman spectra of multiwalled carbon nanotubes / X. Zhao, Y. Ando, L.-C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito // *Physica B: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 323, iss. 1. – P. 265–266. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00986-9

21. **Thomsen, C.** Raman scattering in carbon nanotubes / C. Thomsen, S. Reich // *Light Scattering in Solid IX. Topics in Applied Physics*. V. 108. – Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2006. P. 115–234. DOI: 10.1007/978-3-540-34436-0\_3

22. **Maultzsch, J.** Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment / J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, C. Thomsen // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 72, iss. 20. – P. 205438(1)–205438(16). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.205438

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания №16.2814.2017/ПЧ (Проект № 39.13) и соглашения № 14.577.21.0181 (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0181).*

## Hierarchical structures of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aerosol solution

A. P. Kuzmenko<sup>1</sup>, Thet Phyo Naing<sup>1</sup>, A. E. Kuzko<sup>1</sup>, A. V. Kochura<sup>1</sup>, Myo Min Than<sup>1</sup>, Nay Win Aung<sup>1</sup><sup>1</sup>Southwest State University, 94 50 let Oktyabrya Str., Kursk 305040, Russia

**Abstract.** The features and regularities of self-assembly and self-organization processes in the diffusion-limited conditions (method of drops) of aqueous (deionized water) colloidal solutions of multi-walled carbon nanotubes with aerosil under the influence of constant electric fields with a value varying of direct current voltage from 15 to 25 V have been studied. During droplet evaporation in an electric field, the processes of hierarchical structuring have been studied and the formation of linear piecewise with the sizes of 40–120 nm, fractal structures 25–45 nm and diffusion structures 250 nm from MWCNT – COOH + aerosil + H<sub>2</sub>O<sub>D</sub> have been observed. These structures have been analyzed by methods of confocal microscopy, X-ray powder diffraction, Raman scattering, atomic force microscopy, FT-IR spectroscopy and scanning electron microscopy. The size of micro- and nanostructures in hyperbolic dependence of  $d = 1/U$  in the approximation  $d \rightarrow 2R$ , and their growth rate increases as  $U^2$  have been observed. Intensive ultrasonic dispersion proves to produce a centrally-axial arrangement located SWCNT after ultrasonic dispersing of functionalized MWCNT – COOH + aerosil + H<sub>2</sub>O<sub>D</sub> colloidal solution, as confirmed by excitation of Raman lines in the low-wavelength region, the so-called breathing mode, resulting in the existence of mixed types  $sp^2$ -hybridization with  $\pi$ - and  $\sigma$ -carbon bonds, as well as metallic and semiconducting conductivity, which indicates great practical importance of this structuring for the development of nanoelectronics.

**Keywords:** self-organization and self-assembly, stabilized multi-walled carbon nanotubes,  $sp^2$ -hybridization,  $\pi$ - and  $\sigma$ -carbon bonds, controlled ordering of carbon nanotubes

## References

- Lehman J. H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K. E., Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 8, pp. 2581–2602. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.028
- Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis — review. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 15872–15884. DOI: 10.1039/C1JM12254A
- De Volder M. F. L., Tawfik S. H., Baughman R. H., Hart A. J. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science*, 2013, vol. 339, no. 6119, pp. 535–539. DOI: 10.1126/science.1222453
- Sameera I., Bhatia R., Prasad V., Menon R. High emission currents and low threshold fields in multi-wall carbon nanotube-polymer composites in the vertical configuration. *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 111, no. 4, p. 044307(5). DOI: 10.1063/1.3685754
- Yuchi Che, Haitian Chen, Hui Gui, Jia Liu, Bilu Liu and Chongwu Zhou. Review of carbon nanotube nanoelectronics and macroelectronics. *Semicond. Sci. Technol.*, 2014, vol. 29, no. 7, p. 073001(17). DOI: 10.1088/0268-1242/29/7/073001
- Ageev O. A., Blinov Y. F., Il'ina M. V., Il'in O. I., Smirnov V. A., Tsukanova O. G. Study of adhesion of vertically aligned carbon nanotubes to a substrate by atomic-force microscopy. *Phys. Solid State*, 2016, vol. 58, no. 2, pp. 309–314. DOI: 10.1134/S1063783416020037
- Sergeev G. B. Dimensional effects in nanochemistry. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal = Russian Journal of General Chemistry*, 2002, vol. XLVI, no. 5, pp. 22–29. (In Russ.)
- Vorob'eva A. I. Equipment and techniques for carbon nanotube research. *Phys. Usp.*, 2010, vol. 53, no. 3, pp. 257–277. DOI: 10.3367/UFNe.0180.201003d.0265
- Reinert L., Zeiger M., Suárez S., Presser V., Mücklich F. Dispersion analysis of carbon nanotubes, carbon onions, and nanodiamonds for their application as reinforcement phase in nickel metal matrix composites. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, no. 115, pp. 95149–95159. DOI: 10.1039/c5ra14310a
- Van Thu Le, Cao Long Ngo, Quoc Trung Le, Trinh Tung Ngo, Duc Nghia Nguyen, Minh Thanh Vu. Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, vol. 4, no. 3, p. 035017 (5pp). DOI: 10.1088/2043-6262/4/3/035017
- Kuz'menko A. P., Aung Ch. N., Rodionov V. V. 3D fractalization over natural colloidal microinclusions. *Tech. Phys.*, 2015, vol. 60, no. 6, pp. 903–910. DOI: 10.1134/S1063784215060146
- Kuzmenko A. P., Thet Phyo Naing, Myo Min Than, Dovolamislov M. B., Chan Nyein Aung. Process of self-organization in carbon containing colloidal solution. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Technics and Technologies*, 2015, no. 3, pp. 38–50. (In Russ.)
- Kuzmenko A. P., Thet Phyo Naing, Myo Min Than, Chan Nyein Aung, Dobromyslov M. B., Emelyanov S. G., Chervyakov L. M. Self-assembly and self-organization processes of carbon nanotubes in the colloidal systems. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04014(3pp).
- Velev O. D., Bhatt K. H. On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields. *Soft Matter*, 2006, vol. 2, no. 9, pp. 738–750. DOI: 10.1039/b605052b
- Krupke R., Hennrich F., von Löhneysen H., Kappes M. M. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2003, vol. 301, no. 5631, pp. 344–347. DOI: 10.1126/science.1086534
- Ma Shao-Jie, Guo Wan-Lin. Mechanism of carbon nanotubes aligning along applied electric field. *Chinese Phys. Lett.*, 2008, vol. 25, no. 1, pp. 270–273. DOI: 10.1088/0256-307X/25/1/073
- Andreeva L. V., Koshkin A. V., Lebedev-Stepanov P. V., Petrov A. N., Alfimov M. V. Driving forces of the solute self-organization in an evaporating liquid microdroplet. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 2007, vol. 300, no. 3, pp. 300–306. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.02.001
- Lu-Chang Qin, Xinluo Zhao, Kaori Hirahara, Yoshiyuki Miyamoto, Yoshinori Ando, Sumio Iijima. The smallest carbon nanotubes. *Nature*, 2000, vol. 408, no. 6808, p. 50. DOI: 10.1038/35040699
- Dresselhaus M. S., Jorio A., Hofmann M., Dresselhaus G., Saito R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 751–758. DOI: 10.1021/nl904286r
- Zhao X., Ando Y., Qin L.-C., Kataura H., Maniwa Y., Saito R. Characteristic Raman spectra of multiwalled carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*, 2002, vol. 323, no. 1, pp. 265–266. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00986-9
- Thomsen C., Reich S. Raman Scattering in Carbon Nanotubes. In: *Light Scattering in Solid IX. Topics in Applied Physics*, vol. 108. Berlin; Heidelberg: Springer, 2006. Pp. 115–234. DOI: 10.1007/978-3-540-34436-0\_3
- Maultzsch J., Telg H., Reich S., Thomsen C. Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment. *Phys. Rev. B.*, 2005, vol. 72, no. 20, pp. 205438(1)–205438(16). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.205438

## Information about authors:

**Alexander P. Kuzmenko<sup>1</sup>** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of Department of Engineering Physics and Nanotechnology (apk3527@mail.ru); **Thet Phyo Naing<sup>1</sup>** — PostGraduated Student (thetphyonaing.pkuthar@gmail.com); **Andrey E. Kuzko<sup>1</sup>** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Chief Department of Engineering Physics and Nanotechnology (kuzko@mail.ru); **Alexey V. Kochura** — Ph. D., A. P., Vice-Director of the Regional center of nanotechnology, (akochura@mail.ru); **Myo Min Than** — Researcher (tawywarthar@yandex.ru); **Nay Win Aung** — Student (naywinaung1990few@gmail.com)

**Acknowledgements.** The work was performed with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the basic part of State Assignment No. 16.2814.2017/PCh (Project No. 39.13) and Agreement No. 14.577.21.0181 (unique ID RFMEFI57715X0181).