

*На правах рукописи*



**Тет Пьо Наинг**

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В КАПЛЕ КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ БЕЗ-  
И С ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Курск – 2017

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»  
Региональный центр нанотехнологий и кафедра нанотехнологий и инженерной физики

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Кузьменко Александр Павлович**

**Официальные оппоненты:** **Буга Сергей Геннадьевич**, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физических свойств наноструктур Технологического института сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (г. Москва);

**Заводинский Виктор Григорьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Хабаровск)

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (г. Воронеж)

Защита диссертации состоится «1» февраля 2018 г. в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.105.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Юго-Западный государственный университет» по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на официальном сайте ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»  
<https://www.swsu.ru>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 212.105.04,

к.ф.-м.н., доцент,



Рослякова Людмила Ивановна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности**

Мир углеродных материалов оказался в зоне пристального внимания, так как при переходе в нано диапазон обнаружил массу новых квантово-размерных физико-химических эффектов. Особенно большие ожидания были связаны с исследованиями и разработками в области углеродных нанотрубок (УНТ), фуллерена и графена, и ожиданиями открытия новых структур, что подтверждается неизменно высокими рейтингами публикационной активности, всплеск которой начался с 2004 года, то есть с момента открытия графена. В значительной степени это обусловлено и тем, что эти углеродные структуры оказались естественным образом связанными с явлениями самоорганизации и самосборки, которые рассматриваются как безальтернативная основа в разработке новых поколений, как электронной техники, так и наноструктурированных материалов. Стремительность смены поколений в электронике демонстрирует динамика сокращения размеров области переходов в транзисторах, создаваемых на основе УНТ, начиная с 10 нм в 2012 году и уже 5 нм – в 2017 году. При этом впечатляет и широта применимости углеродных наноструктурированных материалов, начиная от использования УНТ в качестве зондов, построение на их основе перспективных источников энергии и вплоть до использования в здравоохранении.

**Существующий уровень разработанности темы исследования** свидетельствует об их большом общенаучном и прикладном значении, обусловленным самым широким разнообразием аллотропных форм углеродных структур, что подчеркивает актуальность необходимости установления закономерностей протекания процессов самосборки и/или самоорганизации, в частности, как многостенных (МУНТ), так и одностенных (ОУНТ), с целью их упорядоченного ориентирования под влиянием электрических воздействий.

### **Цель диссертационной работы**

Целью работы является установление закономерностей протекания процессов самосборки и/или самоорганизации в капле коллоидной системы (метод из капли) многостенных и одностенных углеродных нанотрубок без воздействия и под влиянием электрических полей, определение режимов и параметров их упорядоченного ориентирования.

**Объект исследования** – многостенные и одностенные углеродные нанотрубки.

**Предмет исследования** – процессы структурирования МУНТ и ОУНТ в коллоидных системах без- и в постоянном электрическом поле.

**Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:**

1. Разработать методики и способы функционализации многостенных и одностенных углеродных нанотрубок, добиться их стабильного существования в коллоидных системах.

2. Отработать методики получения тонких пленок из функционализированных многостенных и одностенных углеродных нанотрубок методом из капли коллоидной системы.

3. Экспериментально методами комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной, атомно-силовой и конфокальной микроскопии исследовать микро- и наноструктуры, формируемые без внешних воздействий в процессе самосборки и/или самоорганизации из функционализированных многостенных и одностенных углеродных нанотрубок в капле коллоидной системы.

4. С привлечением наноинструментальных методов изучить структурные изменения в высыхающей капле (аналог микро реактора) из коллоидной системы функционализированных многостенных углеродных нанотрубок, возникающие в виде микро- и наноструктур (самосборки и/или самоорганизации) под воздействием постоянного электрического поля.

5. На основании установленных закономерностей и условий формирования, самоорганизующихся микро- и наноструктур в капле коллоидной системы из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок, построить качественную физическую модель.

6. Получить под действием постоянных электрических полей упорядоченные самоорганизованные микро- и наноструктуры из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок.

**Методология и методы исследования.** Для достижения поставленной цели и решения указанных задач были применены методы: ИК-Фурье спектроскопия (ИК), конфокальная (КМ), ультрафиолетовая спектроскопия (УФС), атомно- силовая (АСМ), сканирующая электронная микроскопии (СЭМ), энергодисперсионный

анализ (ЭДА), рентгенофазовый анализ (РФА), и рамановская микроспектрометрия (комбинационное рассеяние света – КРС).

### **Научная новизна работы**

1. Установлены закономерности и особенности протекания процессов самосборки и/или самоорганизации в капле коллоидной системы и многостенных или одностенных углеродных нанотрубок на твердофазных подложках с разной структурой, шероховатостью и электропроводностью микро- и наноразмерных структур в зависимости от концентрации, электрического напряжения, температуры и свойств жидкофазного растворителя.

2. Обнаружено формирование гигантских «бензольных колец» и структур линейных из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых интенсивному ультразвуковому диспергированию, установлено, что скорость роста сторон колец линейно зависела от времени диспергирования, а длина структур линейныхратно уменьшалась.

3. Методом комбинационного рассеяния света доказано, что в результате интенсивного ультразвукового диспергирования внутри функционализированных многостенных возникают одностенные углеродные нанотрубки с хиральностью, соответствующей металлической и полупроводниковой проводимости.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты наноинструментальных исследований микро- и наноструктур, возникающих при самосборке и/или самоорганизации функционализированных многостенных и одностенных углеродных нанотрубок в микро реакторе, в виде высыхающей капли.

2. Закономерности и особенности микро и наноструктурирования функционализированных многостенных и одностенных углеродных нанотрубок в высыхающей капле коллоидной системы на подложках с разной структурой, шероховатостью и электропроводностью.

3. Качественная физическая модель формирования в постоянном электрическом поле в капле коллоидной системы из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок при самосборке и/или самоорганизации микро- и наноструктур типа фракталов, кластеров и линейных образований, основанная на флуктуационном механизме их роста, согласно которой размеры линейных структур уменьшаются  $\sim 1/U$ , а скорость их роста, изменяется скачкообразно, принимая ряд дискретных значений, описываемых зависимостью  $\sim U^2$ .

### **Теоретическая значимость работы.**

Предложена физическая модель структурирования при самосборке и/или самоорганизации функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в коллоидной системе, основанная на флуктуационном механизме, согласно которой размеры линейных структур уменьшаются  $\sim 1/U$ , а скорость их роста, изменяется скачкообразно, принимая ряд дискретных значений, описываемых зависимостью  $\sim U^2$ .

### **Практическая значимость работы.**

Результаты исследований закономерностей и особенностей процессов упорядочения стабилизированных и функционализированных многостенных и одностенных углеродных нанотрубок в зависимости от концентрации, электрического напряжения, температуры и свойств жидкофазного растворителя могут быть востребованы при создании новых функциональных материалов или электронных элементов, как с их использованием, так и на их основе, в частности, нанопроводов, способных обеспечивать работу микро- и наноэлектроники.

**Достоверность результатов**, изложенных в диссертационной работе, обеспечена воспроизводимостью результатов, использованием современных методов исследования (КМ, АСМ, СЭМ, ЭДА, РФА, ИК, УФС, КРС) методов и методик на представительной выборке экспериментальных данных по исследованиям МУНТ и ОУНТ, как собственного изготовления, так и промышленных отечественных и зарубежных производителей, полученных апробированными методами, построением физической модели основанной на действии в диффузионно-ограниченных условиях коллоидной системы из МУНТ или ОУНТ сил концентрационно-конвекционной и гравитационно-капиллярной природы, адекватно соответствующей экспериментальным данным по их упорядочению при внешних электрических воздействиях.

**Апробация и внедрение результатов работы:** Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: «Математика и ее приложения в современной науке и практике», Курск, 2015; 2-ая Международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноматериалов и структур», Курск, 2015; XIII Междунар. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» Курск, 2016; 3-ья Международная научно-практическая конференция «Физика и технология

наноматериалов и структур», Курск, 2017, III International conference on Modern Problems in Physics of surfaces and nanostructure, Ярославль, 2017.

**Реализация результатов работы** могут быть востребованы при создании новых функциональных материалов или электронных элементов в НИИ, занимающихся их конструированием, в учебном процессе при подготовке специалистов в области наноматериаловедения, физики и химии.

**Публикации.** Основное содержание работы отражено в 10 публикациях, общим объемом 4.25 п.л., авторский объем 0.97 п.л., в том числе – в четырех статьях в рецензируемых научных журналах (2 – Scopus, 2 – Перечень ВАК), в шести материалах и тезисах конференций.

**Личный вклад автора.** Автором были разработаны методики стабилизации и функционализации многостенных и одностенных углеродных нанотрубок, проведены все наноразмерные исследования созданных коллоидных систем, микро- и наноструктур, возникающих при испарении капли в свободном состоянии и в процессе их структурирования в постоянном электрическом поле, проведен систематизированный анализ полученных экспериментальных данных, по результатам которых с участием научного руководителя были обсуждены и подготовлены материалы для опубликования в открытой печати. Основные результаты диссертации получены лично автором.

**Соответствие паспорту научной специальности** Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» по следующим пунктам паспорта специальности: по п.1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»; по п.2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы»; по п.6 «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами».

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из списка сокращений и обозначений, введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации

составляет 168 страниц, включая 55 рисунков и 10 таблиц. Список цитируемой литературы включает 221 наименование.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, и практическая значимость работы.

В **главе 1** приводится литературный обзор по теме диссертации, в котором проанализирована физическая природа аллотропности, характерной для углеродных структур, описаны физические механизмы обуславливающие формирование ОУНТ и МУНТ на графеновой основе, в систематизированном виде рассмотрены существующие и применяемые методы формирования УНТ, проанализированы причины аномальности различных свойств УНТ.

В **главе 2** проведен детальный анализ и продемонстрированы возможности, и применимость методов, включающих КМ, АСМ, СЭМ, ЭДА, РФА, ИК, УФС, КРС, при наноразмерных исследованиях на всех стадиях, начиная с получения методом каталитического синтеза МУНТ, характеристики МУНТ и ОУНТ, отечественных и зарубежных изготовителей, после обработки МУНТ и ОУНТ и приготовления из них коллоидной системы (КС), а также структурирования (в диффузионно-ограниченных условиях при нанесении методом из капли) при внешних тепловых и постоянных электрических воздействиях.



Рис. 1. – СЭМ-изображения исходных МУНТ: слева – МУНТ I, справа – МУНТ II

На рис. 1 приведено СЭМ изображение в исходном состоянии, синтезированных нами на установке CVDomna – МУНТ I и бельгийского изготовления – МУНТ II, с диаметрами – 20 нм и 11 нм, соответственно. Особое внимание уделено описанию способов и методов функционализации и стабилизации как МУНТ, так и ОУНТ (Рис. 2) в коллоидных системах в растворителях с разными кислотностями и концентрациями, что позволило получить коллоидную систему,



отличающуюся от существующих аналогов рекордно высокой стабильностью существования, составившую более 2 лет при наилучшем показателе в 3 месяца по последним данным, их характеристика методами РФА и КРС. Это обстоятельство стало решающим фактором, позволившим провести все запланированные исследования с высокой повторяемостью. Из комплексов МУНТ путем последовательно проводимых ультразвукового перемешивания и диспергирования создавались два типа КС либо МУНТ + H<sub>2</sub>O<sub>дион.</sub> – КС I, либо МУНТ + NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>дион.</sub> – КС II.

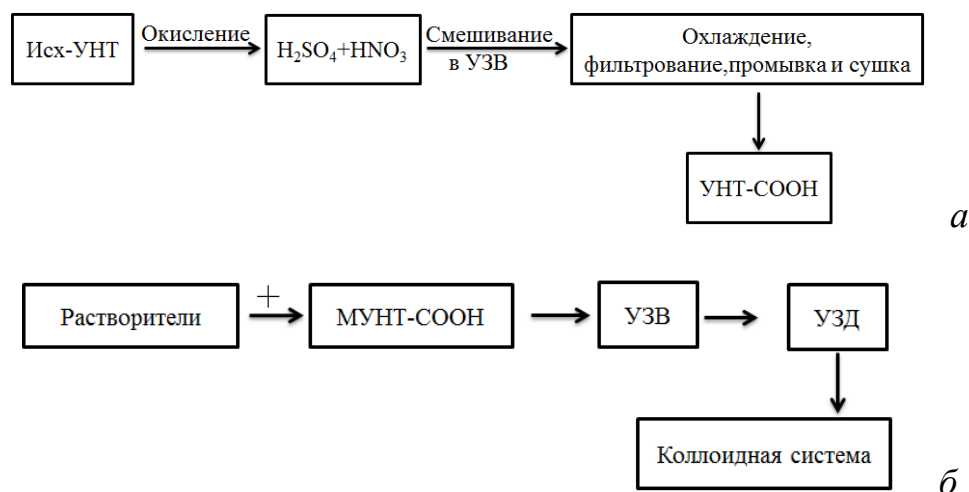


Рис. 2. – Функционализация (а) и стабилизация (б) УНТ

Спектр КРС обоих типов МУНТ I и МУНТ II в исходном состоянии был представлен двумя линиями  $D - 1336$  и  $1337 \text{ см}^{-1}$ , и  $G - 1567$  и  $1572 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. При этом в соответствии с критерием оценки качества МУНТ:  $K_{\text{МУНТ}} = I_D/I_G$  величина  $K_{\text{МУНТ}}$  для МУНТ I составила 1.11, а у МУНТ II – 1.23, что свидетельствует об их низком качестве. В зависимости от реакции функционализации гомогенность исследуемых МУНТ –  $L_{\text{гом}} = 4.4 I_G/I_D$  (нм) для МУНТ II в исходном состоянии составила – 3.58, после обработки МУНТ II-  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  – 3.43, МУНТ II-  $\text{HCl}$  – 3.64, МУНТ II-  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  – 3.1 нм, что согласуется с расчетными размерами областей рентгеновской когерентности  $L_{\text{ког}}$ , рассчитанных по уравнению Дебая-Шеррера:  $L_{\text{ког}} = 0.9\lambda/(\beta \cos\theta)$  для МУНТ I и МУНТ II как в исходном состоянии, так и после функционализации. В ОУНТ в отличие от МУНТ в спектре КРС обнаруживаются, так называемые, радиальные дыхательные колебания (RBM). В спектре КРС МУНТ после их функционализации и стабилизации, впервые, были зарегистрированы колебания в области RBM.

В главе 3 центральное место занимают исследования микро- и наноструктурированных после испарения капли (СПИК) как в свободном состоянии, так и при нагревании или под действием постоянного электрического поля. В свободном состоянии обнаружено формирование гигантских «бензольных колец» – БК ( $H_2SO_4+HNO_3$ ) для 5 % в водном растворе КС – 0.04 мг/мл ~ 10 мкм (рис. 3, а). Размеры сторон БК возрастали с уменьшением концентрации МУНТ I или МУНТ II ( $H_2SO_4+HNO_3$ ) для 5 %, составив в водном растворе КС – 0.25 мг/мл ~ 7 мкм, а для 0.04 мг/мл ~ 17 мкм, также отмечено уменьшение размеров БК при росте времени УЗД: с 17 мкм для 5 мин до 10 мкм – 55 мин. Для СЛ (рис. 3, б) наблюдалось параллельное выстраивание элементов с одинаковыми размерами кратными 2, что, согласуется с выводами [1] о разламывании исходных МУНТ при кавитации в УЗД. Определенные из рис. 3, б размеры СЛ, сформированные из кластеров МУНТ (отмечены буквами – А, Б, В, Г, Д), равны: А ~ 48, Б ~ 24, В ~ 12, Г ~ 6, Д ~ 3 мкм. Эти размеры, действительно, кратны 2, то есть, построены из самоподобных элементов [2]. Формирование СФ (Рис. 3, в) в СПИК КС с МУНТ происходило в растворе толуола только при термоактивации, начиная с температуры 313 К. Характерно, что длина ветвей СФ при дальнейшем нагревании не изменялась, а их толщина становилась меньше (Ср. рис. 3, в и з). Однако уже при 343 К СФ разрушались, отдельные фрагменты МУНТ укрупнялись, а пространство между ними заполнялось сильно гофрированной поверхностью (Рис. 3, з).

Структуры в СПИК, образованные в электрическом поле СПИК, были условно так же систематизированы на: структуры фрактальные – СФ (рис. 3, в и рис. 3, з), структуры кластерные – СК, с размерами менее 30 нм, структуры линейные – СЛ, сформированные из УНТ в форме кристаллических кластеров, как ранее наблюдалось без электрического поля (рис. 3, б).

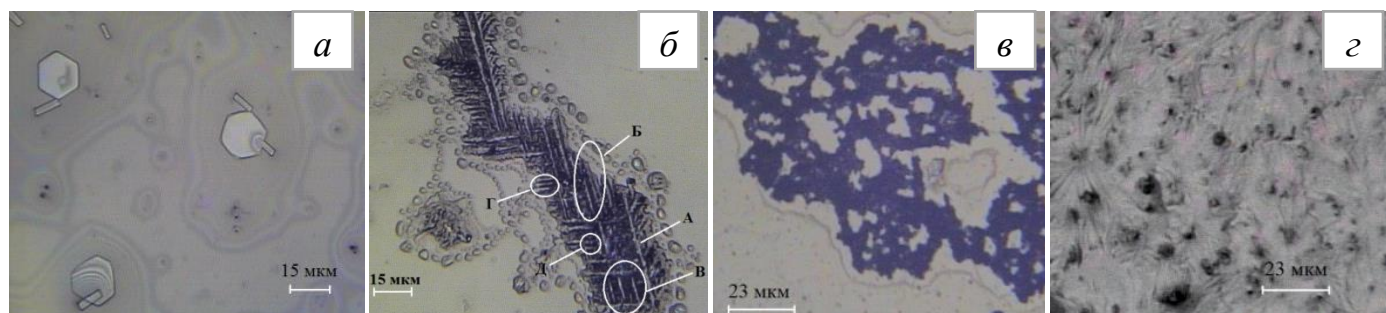


Рис. 3. – Структурирование МУНТ I и МУНТ II КС в СПИК: а – и б – ( $H_2SO_4+HNO_3$ ) 5 % в  $H_2O$  0.04 мг/мл с УЗД 55 мин; толуол + МУНТ I и МУНТ II: в – 313 К, з – 343 К

В спектрах КРС от СПИК ( $\lambda = 532$  нм, поляризация параллельна плоскости падения, локализацией излучения не более 500 нм) на отдельных элементах, из которых строятся СФ, БК, СК или СЛ, наблюдались линии  $D - 1336 - 1353$   $\text{см}^{-1}$  и  $G - 1567 - 1600$   $\text{см}^{-1}$ , характерные для УНТ. Выявлено различие интенсивности линий, представленных в табл. 1, от элемента, в составе наблюдаемого СЛ (Рис. 3, б), полученные при возбуждении с параллельной ( $E_{\parallel}$ ) и перпендикулярной ( $E_{\perp}$ ) поляризациями ( $P = \alpha E$ ), как на линиях  $D$  и  $G$ , так и в области RBM –  $200 \div 600$   $\text{см}^{-1}$ , где это отличие достигало 8 раз на линии  $227$   $\text{см}^{-1}$ . Расчетные размеры диаметров ОУНТ по линиям RBM для МУНТ в соответствии с соотношением:  $d_i = 227 \text{ см}^{-1} \times \text{нм} / \omega_{\text{RBM}}$  составили 0.98 до 0.39 нм для соответствующих линий  $227$  и  $580$   $\text{см}^{-1}$ , что согласуется с данными [3]. Различие между МУНТ I и МУНТ II на линиях  $1701$   $\text{см}^{-1}$  (I) и  $1736$   $\text{см}^{-1}$  (II), соответствующие растягивающим модам карбоксильных групп ( $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{COOH}$ ) подтверждено ИК-Фурье анализом. По спектрам поглощения КС, измеренным на спектрофотометра в Shimadzu UV-1800 в ультрафиолетовой области, наблюдались 2 частоты плазмонных резонансов –  $\omega_{\text{ГР}}$  ( $\omega = 2\pi\nu$ ). Для всех концентраций МУНТ  $\alpha(\lambda)$  наблюдалась особенность на  $\lambda^{\text{МУНТ}} = 148 \pm 12$  нм, соответствующая разрешенному межзонному переходу ( $\alpha(\lambda) \sim \omega^{1/2}$ ):  $\alpha(\omega) = \text{const}(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ . Ширина запрещенной зоны ( $E_g = hc/\lambda^{\text{МУНТ}}$ ) рассчитанная при экстраполяции спектра поглощения  $\alpha(\lambda)$  на  $\lambda^{\text{МУНТ}}$  составила  $-E_g = 6.6$  эВ, что по порядку величины согласуется с данными [4].

Табл. 1. – Линии в спектре КРС при возбуждении излучением параллельной ( $E_{\parallel}$ ) и перпендикулярной ( $E_{\perp}$ ) поляризаций

Поляризация	Частота $k, \text{см}^{-1}$ / Иот. ед.							
	RBM						$D$ и $G$	
$E_{\parallel}$	227 / 569	269 / 408	442 / 369	471 / 630	558 / 356	580 / 385	1352 / 454	1578 / 433
$E_{\perp}$		269 / 455	447 / 446	471 / 611	550 / 442	580 / 405	1352 / 722	1585 / 618

КС I и КС II наносились методом из капли (объем не более 1 мкл) в межэлектродный промежуток (100, 500, 1000 и 1500 мкм) печатной платы с двумя электродами, на которые от источника питания (АТН-1351) подавалось постоянное напряжение (варьируемое от 10 до 50 В). Процесс образования СЛ, СК и СФ (По изображениям КМ, АСМ и СЭМ рис. 4, а – г) возникал при начальной концентрации

КС I и КС II 0.2 – 0.8 мг/мл. Начальная высота капли ( $h_0$ ) составляла 500 мкм. Процесс испарения капли протекал со скоростью  $V = 5$  мкм/с в течение  $t = 180$  с и сопровождался линейным уменьшением высоты:  $h = h_0 - Vt$  вплоть до остаточной высоты – 120 мкм. Формирование описываемых структур в электрическом поле начиналось на 5-ой секунде после начала испарения и завершалось через  $\sim 180$  с. На рис. 4, а приведено изображение СЛ на 13-ой сек, выделенное на вставке. Отмечено четко направленное движение УНТ от « $\leftarrow$ » к « $\rightarrow$ » (Видеозапись 30 Гц, 704×576 пкс). Ранее в таком виде были исследованы только углеродсодержащих микро- и наноматериалы [5].

Перестройка химической структуры в электрическом поле была изучена по изменениям спектрах КРС (Рис. 5), на котором соответствующие линии проиллюстрированы КМ изображениями. Величина критерия оценки качества для СЛ, СФ и СК для комплексов из КС I и КС II в виде  $K_{\text{МУНТ}} = I_D/I_G$ , сокращение областей гомогенности ( $L_{\text{ГОМ}} = 4.4(I_G/I_D)$ ) представлены в табл. 2, которые оказались близкими к  $L_{\text{КОГ.}} \sim 3.12$  и 3.5 нм, соответственно. В области  $G$  линии обнаружены возбуждения  $G_1(G^+) - 1584$  и  $1588 \text{ см}^{-1}$  и  $G_2(D') - 1620$  и  $1606 \text{ см}^{-1}$ , а также  $G^- - 1526 \text{ см}^{-1}$  (Вставка II к рис. 5), соответствующие поперечным –  $G^-$  и продольным  $G^+$  колебаниям относительно оси МУНТ, наблюдаемые впервые, что подтверждает взаимно-перпендикулярную ориентацию МУНТ в СЛ и СК. Нетипичные для спектра КРС МУНТ возбуждения в низкочастотной RBM области ( $100 - 360 \text{ см}^{-1}$ ), характерны только для ОУНТ [3] наблюдались для частиц, осажденных непосредственно на электродах –  $193, 235$  и  $272 \text{ см}^{-1}$ , а также для СК и СЛ  $-280 \text{ см}^{-1}$ , тогда как для СФ они отсутствовали (Вставка I к рис. 5), расчеты их диаметров по которым ( $d_i = 227 \text{ см}^{-1} \times \text{нм} / \omega_{\text{RBM}}$ ) составили для СЛ –  $\sim 1$  нм, а для СК и ОУНТ на электродах от  $\sim 1$  до 1.5 нм.

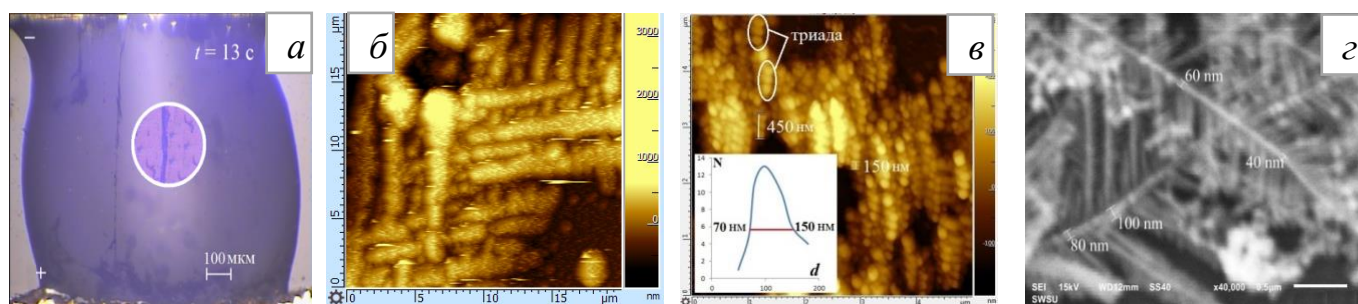


Рис. 4. – Изображения СПИК на ситалле МУНТ в КС II в поле: КМ СЛ – а; АСМ СЛ ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ) 5 % в  $\text{H}_2\text{O}$  0.04 мг/мл с УЗД 55 мин – б; АСМ СФ и СЛ из КС I  $U = 16$  В – в; СЭМ изображения МУНТ КС I при  $U = 20$  В – г

Табл. 2. – Уровень дефектности и гомогенности для СЛ, СК и СФ в КС I и КС II в электрическом поле по данным КРС

Тип структуры	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$	$\Delta I_{D 0.5}$	$\Delta I_{G 0.5}$	$\Delta I_{2D 0.5}$	$L_{\text{ГОМ}}$ , нм
СЛ	1.2	2.5	55	43	69	3.7
СФ	1.3	1.2	67	63	69	3.4
СК	1.4	1.5	59	63	69	3.1

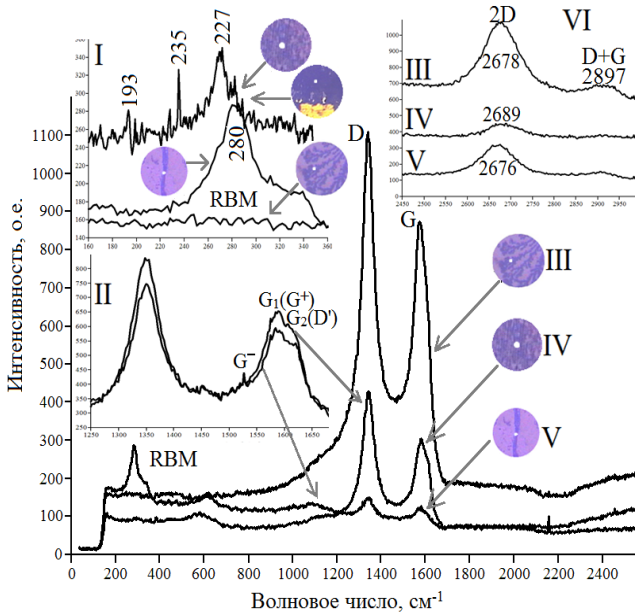


Рис. 5. – Комбинационное рассеяние света на СЛ (V), СК (IV) и СФ (III), образованных из МУНТ. КРС в RBM области с фотографиями структур (I). КРС в области линий  $G^-$ ,  $G_1(G^+)$ ,  $G_2(D')$  (II). КРС на частотах выше  $2200 \text{ см}^{-1}$  (VI) для структур III, IV, V

**Глава 4** построена на детализированном анализе динамического поведения БК, СЛ, СК и СФ, возникающих в СПИК в процессе и после испарения КС. Так, установлено, что размеры БК и СЛ в СПИК их длины (образующая БК стороны –  $a$  и длина элемента СЛ –  $L_{\text{СЛ}}$ ) с увеличением времени УЗД –  $t_{\text{УЗД}}$  вплоть до 50 мин растут для всех МУНТ – СООН. При этом вплоть до  $t_{\text{УЗД}} = 30$  мин хорошо выполняется равенства:  $a \sim kt_{\text{УЗД}}$  и  $L_{\text{СЛ}} = kt_{\text{УЗД}}$  [5], тогда как  $L_{\text{СФ}}$  для СФ из этих же КС с МУНТ напротив убывала. Анализ зависимостей  $a$  или  $L_{\text{СЛ}}$  от концентрации показал, что они сокращались с увеличением концентрации МУНТ в КС, а для СФ – наоборот росли. Формирование указанных структур, согласно [1], должно подчиняться взаимодействию ван дер Ваальса. На рис. 3, б и рис. 4, б отчетливо видна взаимно перпендикулярная ориентация СЛ, что позволяет рассчитать энергии для параллельной ( $E_{\parallel}$ ) и перпендикулярной ( $E_{\perp}$ ) их ориентаций:  $E_{\parallel} \sim -A_{\text{H}}L_{\text{СЛ}}\sqrt{d}/(24\sqrt{H^3})$  для  $H \geq H_c = 3.4 \text{ \AA}$  и  $E_{\perp} \sim -A_{\text{H}}d/(12H)$  для  $H < d$ , где  $L_{\text{СЛ}}$  – длина, а  $d$  – диаметр СЛ,  $H$  – расстояние между МУНТ, а  $H_c$  – толщина углеродного слоя. Для оценочных расчетов  $E_{\parallel}$  и  $E_{\perp}$ , следуя [1], примем значение  $A_{\text{H}}$  (постоянная Гамакера) равным взаимодействию МУНТ с поверхностью  $\sim 3.8 \text{ эВ}$ . Для СЛ всех размеров

(от ~ десятков мкм до ~ десятков нм) оценка энергии  $E_{\parallel}$  изменяется от  $E_{\parallel\max} \sim 9.3$  до  $E_{\parallel\min} \sim 0.003$  эВ. Тогда как для  $E_{\perp} - E_{\perp\max}$  и  $E_{\perp\min}$  оказываются примерно равными  $E_{\perp\max} = E_{\perp\min} \sim 0.16$  эВ. То есть, в отличие от [1], если  $E_{\parallel}$  изменяется от уровня ковалентной связи, до ван дер Ваальса, то  $E_{\perp}$  на всех длинах СЛ остаются ван дер Ваальсовыми. Это объясняет формирование структур с взаимно-перпендикулярной ориентаций в СЛ и БК с аномально большими размерами – до 20 мкм. Критерий качества МУНТ  $K = I_D/I_G$  для БК и СЛ близки к единице:  $I_D/I_G \leq 1$ , тогда как для СФ  $I_D/I_G > 1$ . С учетом особенностей в спектре КРС у этих структур (Рис. 5, вставка II), и влияние высокой концентрации МУНТ в КС и  $t_{УЗД}$ , можно предположить, что формирование БК и СЛ обусловлено валентным состоянием с  $sp^3$  – гибридизацией, когда возможен рост  $\pi$ -связанных графитовых структур до размеров в десятки мкм. При условии же  $I_D/I_G > 1$  формирование структур обеспечивается преимущественно атомами углерода в валентном состоянии с  $sp^2$  – гибридизацией из  $\sigma$ -связанных графитовых структур, типа малоразмерных СФ, которые состоят из кластеров, в виде запутанных скоплений МУНТ.

В электрическом поле, описанное равновесное состояние нарушается. Комплексы МУНТ в КС I и КС II между электродами под действием электрического поля (напряженность  $E = U/Z$ , где  $Z$  – расстояние от электрода до УНТ) приобретают анизотропию в виде продольной –  $\alpha_{\parallel}$  и поперечной поляризации –  $\alpha_{\perp}$ , возникает крутящий момент:  $M = EP_y = (1/2)E^2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\sin 2\theta$  и упорядоченное перемещение от «–» к «+» с формированием описываемых структур в СПИК. Здесь  $\theta$  задается ориентацией ОУНТ относительно  $E$ . Высокая стабильность КС I и КС II, вероятнее всего, вызвана интенсивной обработкой при УЗД, в условиях которой МУНТ дробятся вплоть до  $l \sim d$ , вплоть до  $l/d \sim 1$ . В такой ситуации  $\alpha_{\parallel} \sim \alpha_{\perp}$  и  $M = 0$ . Влияние электрического поля становится сопоставимым с тепловыми движениями комплексов МУНТ. Формируются СФ и СК из МУНТ (Рис. 3, в), и как типичные проявления самоорганизации, фрактальные структуры из них.

Влияние  $U$  на комплексы МУНТ с большим аспектным отношением ( $l \gg d$ ) носит иной характер. Они могут частично выравниваться из, как правило, запутанных состояний. За счет их однонаправленного движение от «–» к «+» формируются СЛ (Рис. 4, а). Когда же ( $l > d$ ), то возникает как однонаправленное движение от «–» к «+», так и происходит из первичных СФ формирование СЛ в виде, показанном на рис 4, в и г. Размеры СЛ –  $L_{СЛ}$  из видеоизображений,



полученных на КМ, с ростом  $U$  сокращались (Рис. 6, а), при увеличении скорости их роста (Рис. 6, б). Зависимости  $L_{\text{СЛ}}(U)$  и  $V(U)$  были явно нелинейными. При некоторых значениях  $U$  величина скорости образования СЛ изменялась скачком, после чего сохраняла постоянство (Рис. 6, в) в течение некоторого времени по аналогии с бифуркациями. С учетом термодинамического условия  $dS/dt \leq (dS/dt)_{\text{кр}}$  (через энтропийный фактор) в нашем случае включение флуктуационного механизма спонтанного роста скорости  $V(U)$  может быть связано с изменением концентрации КС –  $C$ , которое возникает как вследствие испарения капли КС –  $(dC/dt)_h > 0$ , так и образования структур СЛ –  $(dC/dt)_c < 0$ . Тогда при  $(dC/dt)_c = (dC/dt)_h$  имеет место равновесное состояние в КС и в этом случае  $V(U) = \text{const}$ . При условии  $(dC/dt)_c < (dC/dt)_h$  возникает скачок скорости, то есть включается флуктуационный механизм. Изменение интервала  $V(U) = \text{const}$  и скачка скоростей вызвано как уменьшением  $C$ , так и приближением растущей СЛ к электроду, когда нарастает роль кулоновской силы.

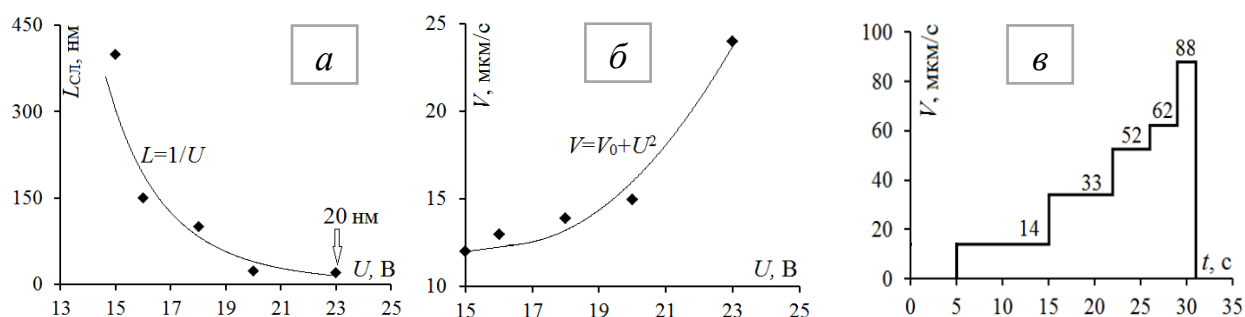


Рис. 6. – Зависимость размера (а), скорости роста (б) для МУНТ в КС I и динамика изменения скорости ( $U = 19$  В) для МУНТ в КС II (в)

Для МУНТ с большой длиной  $l/d \gg 1$ , когда  $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$ , значимым становится  $M$ . Поляризованные комплексы МУНТ обладают близкими зарядами ( $q_i \sim q_j \sim q$ ), тогда для их выстраивания по направлению от «-» к «+» кулоновская сила ( $F_q = qE$ ) и электрофоретическая сила –  $F_{\text{ef}} = 2\pi\epsilon_1 R^3 \nabla E^2$  [6], должны быть уравновешены. Изменения  $L_{\text{СЛ}}$  близки к гиперболической зависимости  $L_{\text{СЛ}} = 1/E$  (Рис. 6, а) в приближении  $d \rightarrow 2R$  в соответствии с (Рис. 4, з). Доминирующее влияние сил электрической природы ( $F_q$  и  $F_{\text{ef}}$ ) приводит к формированию комплексов МУНТ объединенных в устойчивые электронейтральные структуры – триады (Рис. 4, в). Из уравнения движения  $mdv/dt = F_{\text{ef}}$  получена зависимость  $V(U)$ :  $V(E) = 3/2 (\rho)^{-1} \epsilon_1 E^2 [dt = V_0 + BE^2$ , где учтены  $V_0$  – начальная скорость из-за диффузии и конвекции частиц в КС,  $B$  – постоянная, учитывающая  $\rho$  – плотность ОУНТ и МУНТ ( $\sim 2.2$  г/см<sup>2</sup>),  $\epsilon_1$  –

диэлектрическая проницаемость жидкой фазы КС ( $\sim 81$ ),  $Z$  – межэлектродное расстояние (100, 500, 1000 или 1500 мкм), влияющее на  $t$  – время испарения капли раствора (для  $Z = 1500$  мкм –  $t = 180$  с).

Для ОУНТ (Вставка I к рис. 5) при энергии возбуждения 2.33 эВ в RBM по таблицам Катауры был определен тип их проводимости и хиральность. Так, ОУНТ ( $280 \text{ см}^{-1}$ ) в СЛ отвечает хиральность (8, 4) с углом  $0 < \theta < 30^\circ$  и смешанная проводимость:  $1/3$  – металлическая и  $2/3$  – полупроводниковая. Также как и линии ( $193$ ,  $235$  и  $272 \text{ см}^{-1}$ ) в СК и в осадках на электродах соответствуют хиральности (11,7), (12,1) и (9,3), соответственно. Темный контраст в СЭМ изображении СЛ, характерный для изогнутых МУНТ, соответствует полупроводниковой проводимости. Металлическая проводимость подтверждена и тангенциальными возбуждениями  $G^-$ ,  $G_1(G^+)$  и  $G_2(D')$  (Вставка II к рис. 5), для СЛ и СК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были:

1. Установлены закономерности протекания процессов самосборки и/или самоорганизации в капле коллоидной системы (метод из капли), многостенных и одностенных углеродных нанотрубок без воздействия и под влиянием электрических полей, определены режимы и параметры их упорядоченного ориентирования.

2. Разработаны методика и способ функционализации многостенных и одностенных углеродных нанотрубок, что позволило добиться их стабильного существования в коллоидных системах в течение рекордного времени – более 2 лет, тогда как наилучший результат в мире составляет 3 месяца.

3. Получены тонкие пленки из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок методом из капли коллоидной системы, в которых наблюдалось формирование гигантских «бензольных колец», структур линейных, фрактальных и кластерных.

4. Методами комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной, атомно-силовой и конфокальной микроскопии проведена характеристика как исходных углеродных нанотрубок, коллоидных систем из функционализированных многостенных и одностенных углеродных нанотрубок, так и структур, возникающих после их испарения, что позволило исследовать микро- и наноструктурирование без внешних



воздействий в процессе самосборки и/или самоорганизации в микро-реакторе в виде капли.

5. По данным комбинационного рассеяния света в области радиальных дыхательных мод внутри функционализированных многостенных углеродных нанотрубок обнаружено возникновение одностенных углеродных нанотрубок с хиральностью, соответствующей металлической и полупроводниковой проводимости.

6. Наноинструментальными методами при воздействиях постоянного электрического поля на коллоидную систему из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок изучены их структурные изменения, находящихся в испаряющейся капле, а также микро- и наноструктурирование в процессе самосборки и/или самоорганизации.

7. Установлены закономерности и условия формирования и предложена качественная физическая модель описания формирования самоорганизующихся микро- и наноструктур в капле коллоидной системы из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в процессах самосборки и/или самоорганизации структур типа фракталов, кластеров и линейных образований, основанная на флуктуационном механизме, согласно которой размеры линейных структур уменьшаются  $\sim 1/U$ , а скорость их роста, изменяется скачкообразно, принимая ряд дискретных значений, описываемых зависимостью  $\sim U^2$ .

**Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:**

**(статьи в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК и Scopus):**

1. Кузьменко, А. П. Процессы самоорганизации в углеродсодержащих коллоидных системах [Текст] / А. П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, Мьо Мин Тан, М. Б. Добромислов, Чан Ньен Аунг // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника и технологии, 2015. – С. 38 – 50.

2. Кузьменко, А. П. Образование иерархических структур из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в растворе с аэросилом [Текст] / А. П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, А. Е. Кузько, А. В. Кочура, Мьо Мин Тан, Ней Вин Аунг // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 269 – 276.

3. Kuzmenko, A. P. Self-assembly and self organization Processes of carbon nanotubes in the colloidal systems [Text] / A. P. Kuzmenko, Thet Phyو Naing, Myo Min Than,

Chan Nyein Aung, M. B. Dobromysilov // Journal of Nano- and Electronic Physics, 2015. – Vol. – 7. – № 4. part 1. – pp. 04014(1) – 04014(3).

4. Kuzmenko, A. P. Structure of Carbon Nanotubes In Colloidal Solutions Under The Influence of a constant electric field [Text] / A. P. Kuzmenko, Thet Phyo Naing, A. E. Kuzko, Myo Min Than, A. V. Kutsenko, M. B. Dobromysilov // Journal of Nano- and Electronic Physics, 2016. – Vol. – 8. – №3. – pp. 03035 (3pp).

**(публикации в других изданиях):**

5. Кузьменко, А. П. Самоорганизация углеродных нанотрубок в коллоидных системах [Текст] / А. П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, Мьо Мин Тан, М. Б. Добромислов // Сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» – Курск, 2015. – Т. 1. – С. 241 – 246.

6. Кузьменко, А. П. СВЧ–поглощение железорудных и цементных композитов с микровключениями углеродных нанотрубок [Текст] / А. П. Кузьменко, В. В. Родионов, Тет Пьо Наинг, Мьо Мин Тан // Сборник научных трудов XII-ой Международной научно-практической конференции «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации» – Курск, 2015. – Т. 2. – С. 320 – 323.

7. Чухаева, И. В. Явления самоорганизации в наносистемах–физические фракталы [Текст] / И. В. Чухаева, Нау Динт, Тет Пьо Наинг // Сборник научных статей Международной научно-практической конференции(15-17апреля 2015 г.) «М 34 Математика и ее приложения в современной науке и практике» / редкол. Е.А. Бойцова (отв.ред.) [и др.]; Юго-Западный гос. ун-т., ЗАО «Университетская книга», Курск, 2015, – С. 167 – 181.

8. Кузьменко, А. П., Структурирование углеродных нанотрубок в коллоидных растворах под влиянием постоянного электрического поля [Текст] / А. П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, А. Е. Кузько, Мьо Мин Тан, А. В. Куценко // Труды XIII международной конференции «Перспективные технологии для материаловедения» – Курск, 2016. – Т. 1. – С. 338 – 343.

9. Кузьменко, А. П. Особенности структурирования в электрическом поле функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в растворе с аэросилом [Текст] / А. П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, А. Е. Кузько, Мьо Мин Тан, Ней Вин Аунг // Сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции (23-25 мая 2017 года); Юго-Зап. гос. ун-т., в 2-х томах «Физика и

технология наноматериалов и структур» – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2017, – С. 75 – 81.

10. Кузьменко, А. П., Изучение процессов наноструктурирования углеродных нанотрубок в растворе с аэросилом в электрическом поле [Текст] / А. П. Кузьменко, Тет Пью Наинг, Мью Мин Тан // III International conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures, Yaroslavl Demidov State University, 2017. – С. 68.

### **Цитированная литература**

[1]. Yan Yan Huang, Eugene Terentjev M. / Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties // Polymers. – 2012. – №4. – С. 275-295.

[2]. Олемский А.И., Флат А.Я. Использование концепции фракталов в физике конденсированной среды // УФН. – 1993. – №163., Выпуск 12. – С. 1-50.

[3]. Christian Thomsen, Stephanie Reich. / Raman Scattering in Carbon Nanotubes // Springer-Verlag Berlin Heidelberg: M. Cardona, R. Merlin (Eds.): Light Scattering in Solid IX, Topics Appl. Physics. – 2007. – №108. – С. 115 – 234.

[4]. Tan Kim Han, Leo Bey Fen, Ng Meng Nee, Roslina Ahmad, Mohd Rafie Johan / Optical Studies on Multiwalled Carbon Nanotubes Via Modified Wolff- Kishner Reduction Process // Advanced Materials Research. – 2011. – №194-196. – С. 618–624.

[5]. Кузьменко А. П., Чан Ньен Аунг, Родионов В. В. / 3D-фрактализация на естественных коллоидных микровключениях // ЖТФ. – 2015. – №85., Вып. 6. – С. 118 – 125.

[6]. Orlin Velez D., Ketan Bhatt H. / On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields // Soft Matter. – 2006. – №2. – С. 738 – 750.

Подписано в печать 28.11.2017г. Формат 60×84/16. Печать офсетная.

Усл. печ.л. 1.0, Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в издательстве ЮЗГУ.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94