

Влияние электрических полей на процессы самоорганизации в ультрадисперсном растворе многостенных углеродных нанотрубок

© А.П. Кузьменко, Тет Пьо Хаинг, А.Е. Кузько, Мьо Мин Тан

Юго-Западный государственный университет,
305040 Курск, Россия
e-mail: apk3527@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 апреля 2017 г.

В окончательной редакции 14 июня 2018 г.

Принято к публикации 4 августа 2019 г.

Представлены результаты исследований влияния электрического поля на процессы упорядочения в осадках ультрадисперсных растворов из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок. Особенности и закономерности процессов самосборки и/или самоорганизации, приводящие к формированию структур в виде линейных, фрактальных и кластерных структур, изучены методами конфокальной (с видеозаписью), атомно-силовой и электронной сканирующей и просвечивающей микроскопий, ИР-Фурье спектроскопии, комбинационного (рамановского) рассеяния света и рентгенофазового анализа. Установлено, что размеры фрактальных структур уменьшаются обратно пропорционально напряженности электрического поля, а скорость их роста квадратично возрастает с ростом напряженности. Внутри линейных и кластерных структур обнаружены и охарактеризованы по хиральности одностенные углеродные трубки, обладающие металлической и полупроводниковой проводимостями.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, ультразвуковая функционализация, самосборка и самоорганизация, постоянное электрическое поле, динамика фракталов.

DOI: 10.21883/JTF.2020.02.48821.2009

Введение

Доступность методов синтеза одностенных (SWCNT) и многостенных (MWCNT) углеродных нанотрубок (CNT), которые, в силу пониженной размерности, проявляют эффекты и свойства квантовой природы, казалось бы, должны были привести к массовой их востребованности в *h-tech*-областях и, в частности, в нано- и микроэлектронике [1,2]. Однако на этом пути возникло физическое ограничение, обусловленное необычайно высоким уровнем поверхностной энергии CNT, что не только затрудняет манипулирование ими и приводит к структурированию в виде жгутов, клубков, глобул и т.д., но и требует необходимой для их стабилизации либо многостадийной обработки [3], либо введения SWCNT и MWCNT в полимерные [4,5] или металлические матрицы [6,7]. Исследование CNT в настоящее время хорошо обеспечено аппаратно [8–10], в том числе при воздействии как электрических [11–17], так и магнитных полей [4] и различных излучений [18–20]. Наиболее эффективная стабилизация CNT, без которой невозможно их непосредственное применение, в частности для формирования электронных элементов и нанопроводов, достигнута функционализацией карбоксильными группами — COOH [21,22], при которой их агрегирование не наблюдалось 3.5 месяца [23]. Высокая устойчивость углеродных структур, выделенных после разрушения HF кремниевых каркасов природного минерала шунгита, была достигнута после их интенсивной ультразвуковой обработки, что позволило изучить процессы их нанострук-

турирования в постоянном электрическом поле [24], доказать возможность формирования на этой основе нанопроводов (патент РФ № 2533330 от 15.04.2013) и дать им качественное объяснение на основе явлений самосборки и самоорганизации [25,26].

В настоящей работе с привлечением наноинструментальных методов изучено влияние электрического поля на процессы самосборки и самоорганизации функционализированных MWCNT с разными концентрациями в растворе деионизированной воды (H₂O) после интенсивной ультразвуковой обработки (SDS).

Методы и результаты исследования

Исследованы MWCNT (производство Nanocyl, Бельгия), синтезированные CCVD-методом с нанокатализаторами на основе Co. Чистота MWCNT была на уровне 90%. На вставке к рис. 1 представлено их изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе (SEM) (JEOL JSM LV6610, 3 nm). Диаметр MWCNT $d \leq 20$ nm, длина l достигала до нескольких μm , а аспектное отношение l/d не превышало 10^3 .

Функционализация MWCNT проводилась перемешиванием в течение 5 h в ультразвуковой ванне в кислотной среде (H₂SO₄ и HNO₃ в соотношении 3 : 1), возникающий при этом разогрев был не более 42°C. Охлажденный раствор в равновесном соотношении разбавлялся H₂O, подвергался фильтрованию, промывке и дегидратации [21–23]. Уровень функционализации

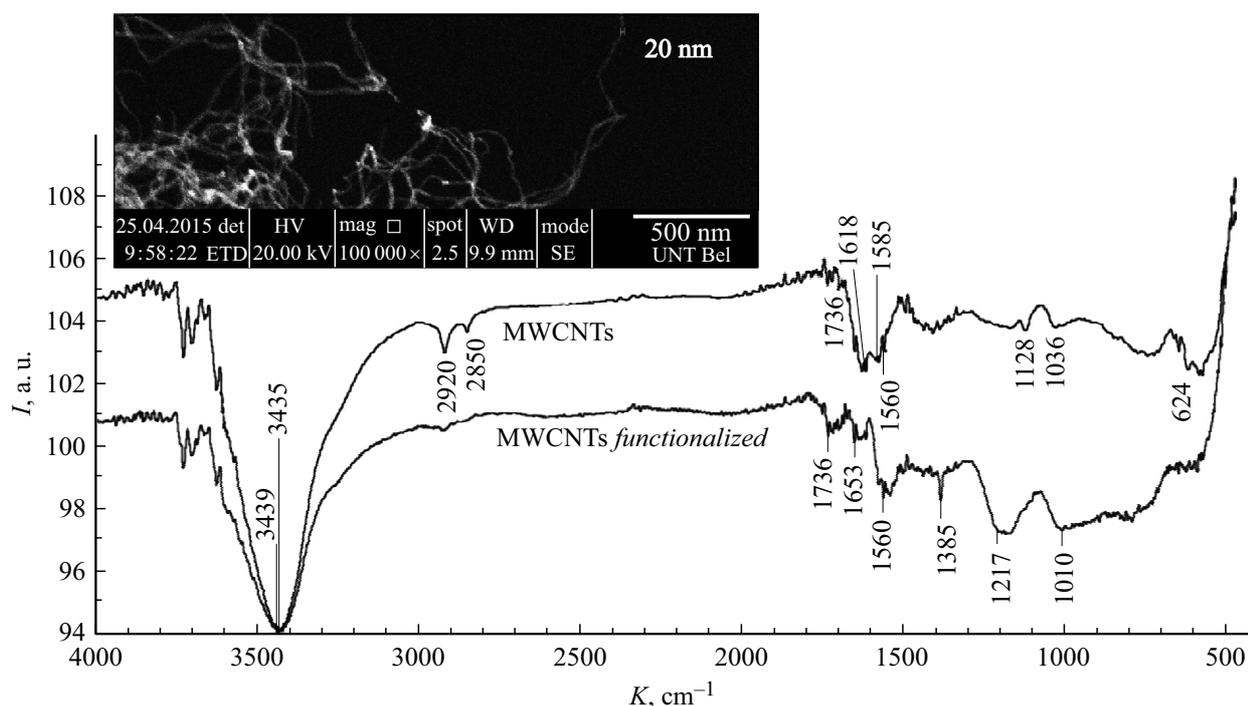


Рис. 1. ИК-Фурье исходных и функционализированных MWCNT. На вставке показано SEM-изображение исходных MWCNT (диаметр 20 nm).

MWCNT как в исходном, так и обработанном состоянии в SDS определен по данным IR-Фурье анализа (Nicolet iS50, 0.125 cm^{-1}) (рис. 1) в диапазоне измерений ($500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$) появлением карбоксильной группы в виде несимметричных и симметричных колебаний для COO^- : ν_{as} — 1653 и ν_{s} — 1385 cm^{-1} и растягивающих вибрационных $\text{C}\text{--}\text{O}$ — 1217 cm^{-1} , а также исчезновением CH_2 -линий ν_{s} — 2020 и ν_{s} — 2850 cm^{-1} . Отмечен заметный рост интенсивности и сдвиг отдельных линий валентных колебаний ($\text{O}\text{--}\text{H}$, $\text{--}\text{OH}$) — 3435 cm^{-1} на 4 cm^{-1} , растягивающих мод карбоксильных групп ($\text{--}\text{C}=\text{O}$) — 1736 cm^{-1} и ароматического колец ($\text{--}\text{C}=\text{C}\text{--}$) — 1618 на 37 cm^{-1} и ($\text{--}\text{C}=\text{C}$) — 1585 cm^{-1} на 25 cm^{-1} и растягивающих вибрационных колебаний ($\text{C}\text{--}\text{O}$) — 1036 cm^{-1} на 8 cm^{-1} . Обнаруженные изменения в IR-спектрах соответствовали функционализации MWCNT и согласовывались с выводами [3,21–23].

Из полученных комплексов MWCNT путем последовательно проводимых ультразвукового перемешивания и диспергирования создавались два типа SDS — либо $\text{MWCNT} + \text{H}_2\text{O} \text{--} \text{SDSI}$, либо $\text{MWCNT} + \text{NaCl}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \text{--} \text{SDSII}$. По данным конфокальной микроскопии размеры структур в осадках, возникающих после испарения SDS, уменьшались по зависимости, близкой к экспоненциальной: $D = D_0 \exp(-kt)$, где D_0 — начальный размер $\sim 3.5 \mu\text{m}$. Здесь k — временная характеристика диспергатора, а t — время ультразвуковой обработки. В SDSII стабиль-

ность сохраняется уже в течение почти трех лет в отличие от [23].

В спектрах комбинационного (рамановского) рассеяния света (RS) (OmegaScope™ рамановский микроспектрометр, 532 nm , 0.8 cm^{-1}) как без, так и с электрическим полем были обнаружены линии $D = 1336\text{--}1353 \text{ cm}^{-1}$ („дефектная мода“ с симметрией A-типа) и $G = 1567\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ (тангенциальные колебания) с характерным для MWCNT распределением интенсивности ($I_D > I_G$), как это можно видеть на рис. 2. Интенсивность I_D линии D для функционализированных MWCNT по сравнению с ее первоначальной величиной возросла, тогда как интенсивность I_G линии G не изменялась. Отношение I_D/I_G , характеризующее дефектность структур MWCNT, в исходном состоянии ~ 1.2 , а после функционализации выросло до ~ 1.4 . Рост дефектности MWCNT, очевидно, обусловлен интенсивной ультразвуковой обработкой. Полное время ультразвукового диспергирования доходило до 6 h, что превышало обычно применяемое [21–23]. Можно предположить, что рост времени стабильного существования растворов MWCNT в наших условиях обусловлен именно этим обстоятельством.

Приготовленные SDSI и SDSII наносились методом из капли (объем не более $1 \mu\text{l}$) в межэлектродный промежуток ($L = 100, 500, 1000$ и $1500 \mu\text{m}$) печатной платы, изготовленной методом фотолитографии, на подложках из ситалла, кварца или монокристаллического кремния. Пленочные электроды формировались методом магнетронного распыления из Cu, Cr или Au [24,26].

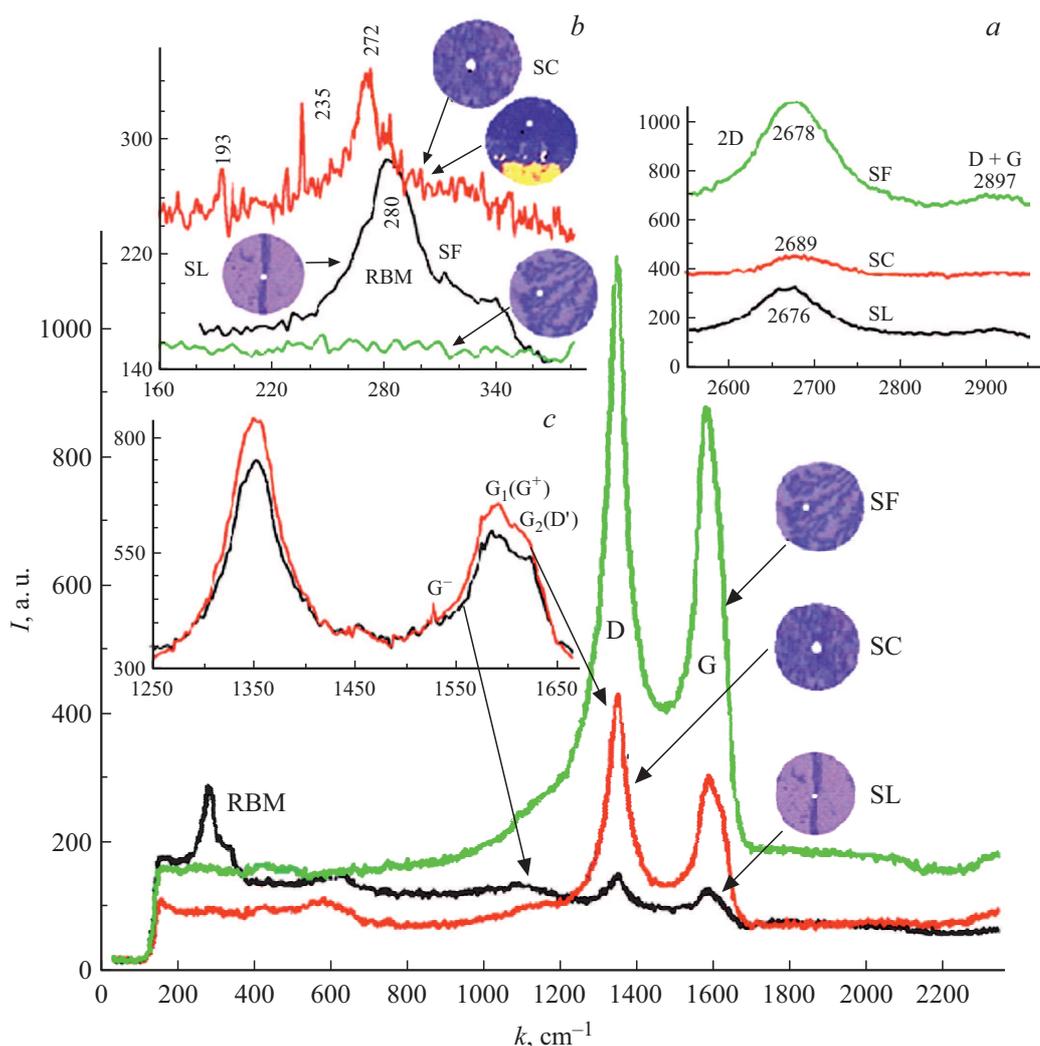


Рис. 2. Комбинационное рассеяние света на линейных образованиях (SL), фрактальных кластерах (SC) и фрактальных структурах (SF), образованных из MWCNT. RS на частотах выше 2200 cm^{-1} (a) для структур SF, SC, SL, в RBM области (b) с фотографиями структур, на линиях G^- , $G_1(G^+)$, $G_2(D')$ (c).

На электроды от стабилизированного источника питания (ATH-1351) подавалось постоянное напряжение — U , варьируемое от 10 до 50 V, что позволяло варьировать напряженность электрического поля $E = U/L$ в широких пределах — от $7 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^5\text{ V/m}$. Для $L = 1500\text{ }\mu\text{m}$ и начальной концентрации SDS в диапазоне $0.2\text{--}0.8\text{ mg/ml}$ исходная высота капли (h_0) составляла $500\text{ }\mu\text{m}$, а время испарения капли по визуальному контролю составило $t = 180\text{ s}$. Процесс образования нано- и микроструктур начинался после 5 s. Остаточная высота составила $120\text{ }\mu\text{m}$. В линейном приближении расчетная скорость испарения капли составила: $V = (h - h_0)/(t - t_0) \sim 2.2\text{ }\mu\text{m/s}$.

Типичные изображения микро- и наноструктур, возникающих в электрическом поле ($E = U/L$) при испарении капли SDS, были получены с помощью конфокального микроскопа (рис. 3, a, b), SEM (рис. 3, c, d) и атомно-силового микроскопа (AFM) (AIST-NT) (рис. 4, a-c).

Движение частиц в SDS обоих типов в электрическом поле в процессе испарения анализировалось по видеозаписям (30 Hz, $704 \times 576\text{ px}$) по аналогии с [24,25]. Катод и анод обозначены „-“ и „+“. Расстояние между ними $1500\text{ }\mu\text{m}$. В отсутствие поля MWCNT хаотично агрегировались, на краях капли из них возникали пиннинговые границы из кластеров, а в центральной области формировались фрагменты линейных и фрактальных структур, показанные на вставке к рис. 3, a, c. Ситуация изменялась под воздействием поля. Рост структур из MWCNT был строго ориентированным от „-“ к „+“. Упорядочение по полю можно видеть на конфокальном и SEM-изображениях (рис. 3, b — $U = 21\text{ V}$ и d — $U = 21\text{ V}$). Направленный рост линейных и фрактальных структур из MWCNT был изучен по видеозаписям, как это демонстрирует фрейм реально-временного видеозаписи на 13-й s (рис. 3, b). После завершения процесса на 180-й s в центре капли возникали структуры,

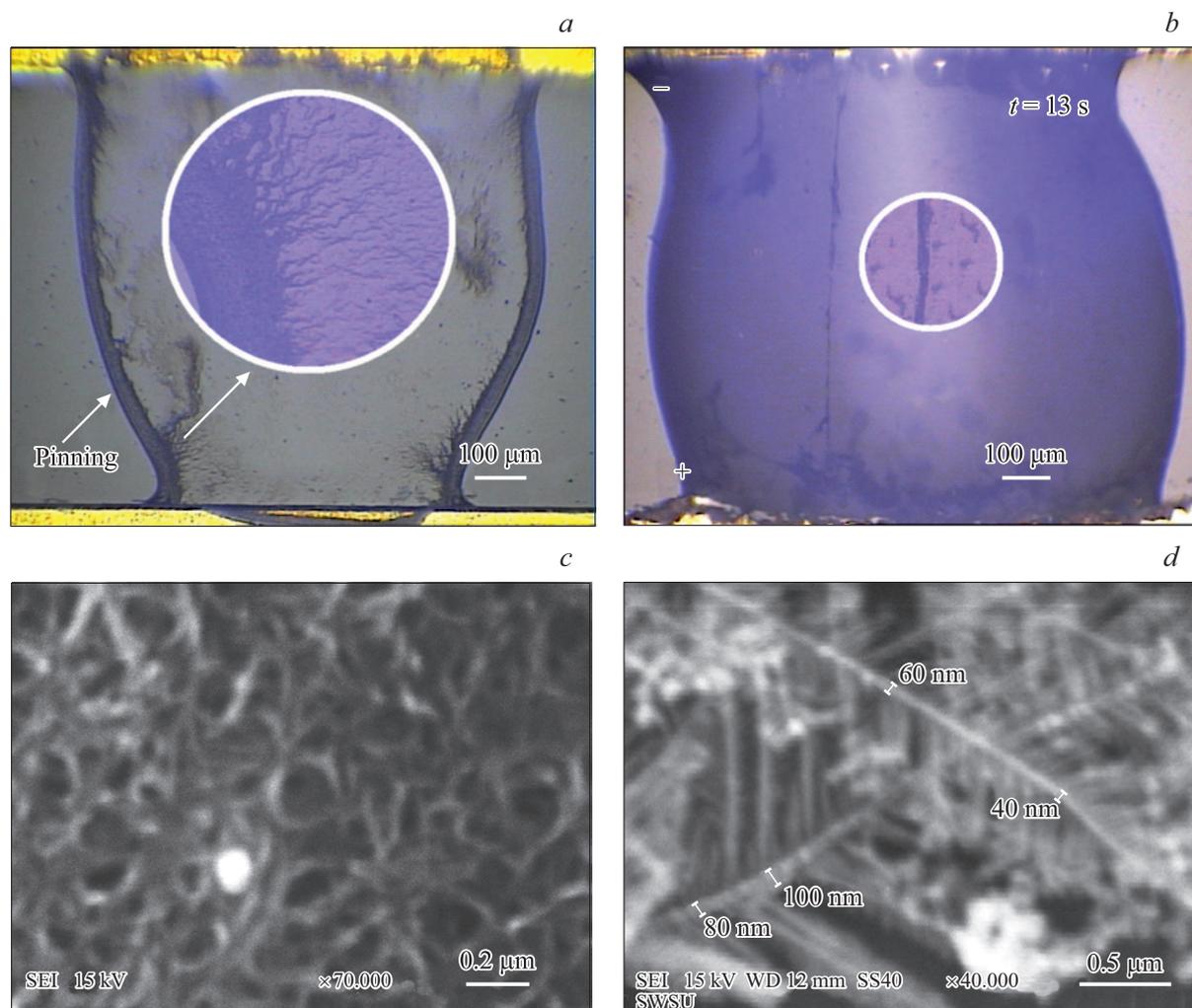


Рис. 3. Конфокальное и SEM-изображения в осадке MWCNT на ситалле: без поля (*a*, *c*); линейные структуры (*b*, *d*) из SDS II при $U = 21$ V и SDS I при $U = 20$ V.

приведенные на SEM-изображении на рис. 3, *d* при увеличении в $4 \cdot 10^4$ раз.

Анализ микро- и наноструктурной перестройки, происходящей в электрическом поле при испарении капли как с SDS I, так и с SDS II, (рис. 3) и (рис. 4) позволил их условно подразделить на структуры фрактальные (SF), кластерные (SC) и линейные (SL). Четких пространственно-временных границ в образовании той или иной описываемой структуры в зависимости от U (в диапазоне от 10 до 50 V) не установлено. Однако, как правило, первыми формировались линейные структуры и лишь через 60–90 с отмечено формирование структур фрактального типа. Формирование фрактальных и линейных структур начиналось только с отрицательного электрода, а кластерные структуры возникали вблизи положительного электрода. При минимальной концентрации исследуемых растворов (0.2 mg/ml), начиная с $U = 35$ V, было зарегистрировано протекание тока, который на 90 с от начала испарения достигал максимума — 5.5 mA, когда высота капли уменьшалась

наполовину: $h = 1/2h_0$. Затем ток плавно уменьшался почти до нуля при полном высыхании капли. Обнаружена тенденция резкого роста длины фрактальных структур при уменьшении концентрации функционализированных MWCNT. Так, их размеры составили при концентрации 0.31 mg/ml — 6 μ m, 0.24 mg/ml — 9 μ m, 0.2 mg/ml — 16 μ m.

Минимальные размеры частиц, образующих кластерные и фрактальные структуры, оказались близкими к ~ 20 nm, т. е. соответствовали минимальному диаметру MWCNT (см. вставка к рис. 1). Диапазон изменения характерных размеров всех типов описываемых структур был определен по данным гранулометрического анализа AFM изображений. Типичное такое распределение приведено на вставке к рис. 4, *b* для структур из SDSI при $U = 16$ V. Минимальный диаметр отдельных линейных структур из обоих растворов составлял порядка $D = 70$ nm, а их длина достигала от нескольких десятков до сотен μ m. Расчетное число MWCNT в составе линейной структуры по толщине варьировалось

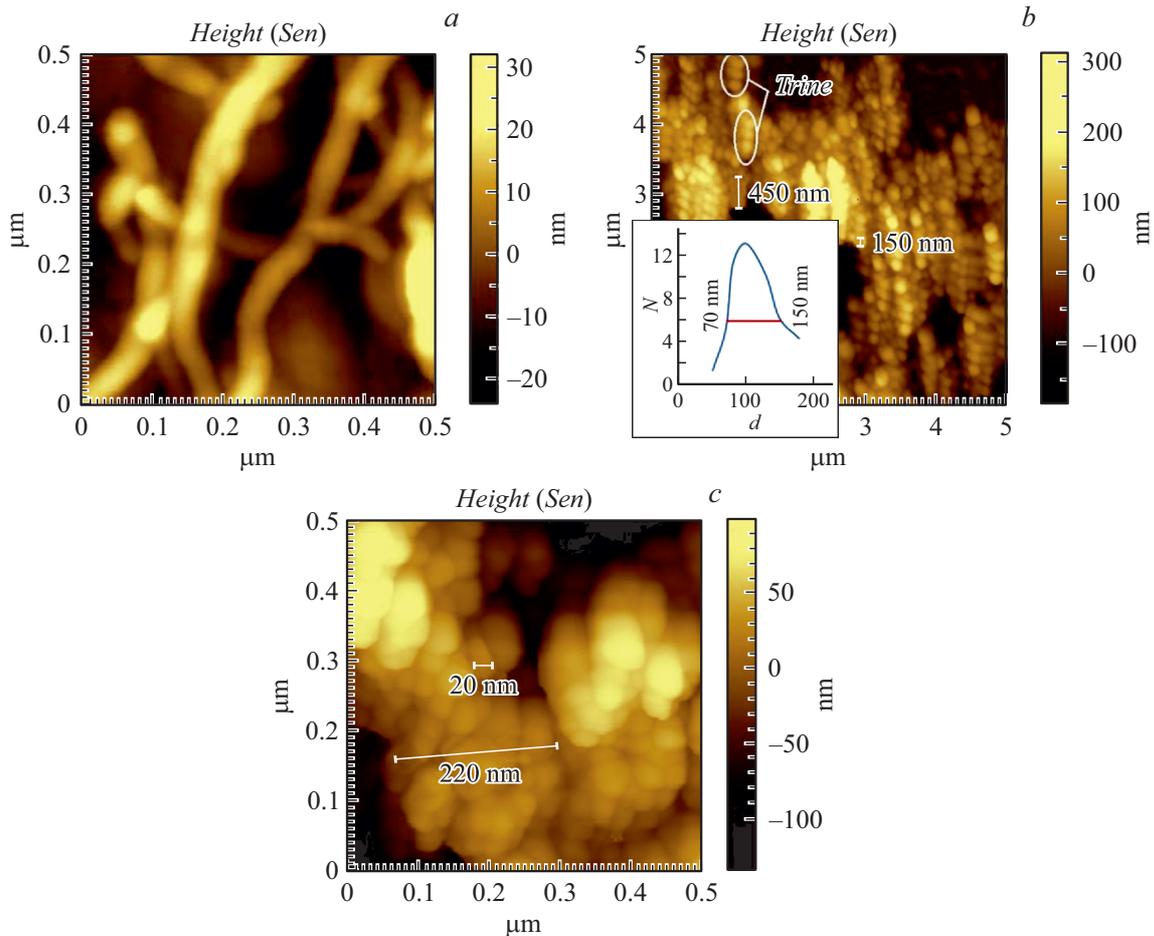


Рис. 4. ACM изображения: линейные SDS II $U = 20$ V (a) и фрактальные и линейные структуры из SDS I $U = 16$ V (b); кластерные структуры из SDS I $U = 20$ V (c).

от ~ 12 до 25. То есть структуры линейного типа представляли собой „жгуты“. Распределения размеров структурных образований по данным AFM и SEM хорошо согласовывались (рис. 3, d и рис. 4, b, c). В SDSI формирование фракталов и кластеров из MWCNT начиналось с $U = 10$ V и продолжалось вплоть до $U = 20$ V. Структуры линейного типа возникали, начиная только с напряжения 16 V. Более детальный анализ AFM изображений этих структур (рис. 4, b), формируемых в SDSI при 16 V, показал, что они прямолинейны и содержали, как правило, только три отдельных агломерата, названные нами „триада“, одинакового диаметра от 70 до 150 nm. Таким образом, наибольшая длина такой структуры доходила до 450 nm. Подобные структуры можно видеть и на SEM-изображениях (рис. 3, d). AFM изображения (рис. 4, b, c) в электрическом поле помимо областей линейных (рис. 4, b) имели участки со структурами в виде кластеров сферической формы, диаметр которых составил $\sim D_{220}$ nm (рис. 4, c). Количество входящих в них MWCNT (с диаметром ~ 20 nm) достигало $D^3/d^3 \sim 1300$.

Влияние электрического поля на процессы структурирования при испарении капли с комплексами MWCNT в

SDSI и SDSII было проанализировано по видеозаписям. Было установлено, что с ростом U длина фрактальных структур — L_{SF} сокращалась по гиперболической зависимости — $L_{SF} \sim 1/U$ вплоть до 20 nm, т.е. до диаметра MWCNT (рис. 5, a), а скорость их роста, наоборот, увеличивалась квадратично $V_{SF} \sim U^2$. Величина скорости формирования фрактальных структур изменялась скачком, сохраняя постоянство в течение некоторого времени, как это видно на рис. 5, c. Так, вплоть до 15-й s рост фрактальной структуры происходил со скоростью $V_{SF} = 14 \mu\text{m/s}$. Затем V_{SF} скачком увеличивалась до $33 \mu\text{m/s}$ и не изменялась до 22-й s, и так далее. Зависимость $V_{SF}(U)$ имела также нелинейный характер (рис. 5, b). Скорость прорастания линейных структур была на 2–3 порядка выше. Фактически за время менее 1 s линейная структура прорастала от места возникновения до „+“ электрода.

Анализ химических структур кластерных, фрактальных и линейных образований в электрическом поле был проведен методом рамановского рассеяния света RS с разрешением не более 500 nm. На рис. 2 со вставками a — с линией 2D, b — в области радиальной дыхательной моды (RBM — radial breathing

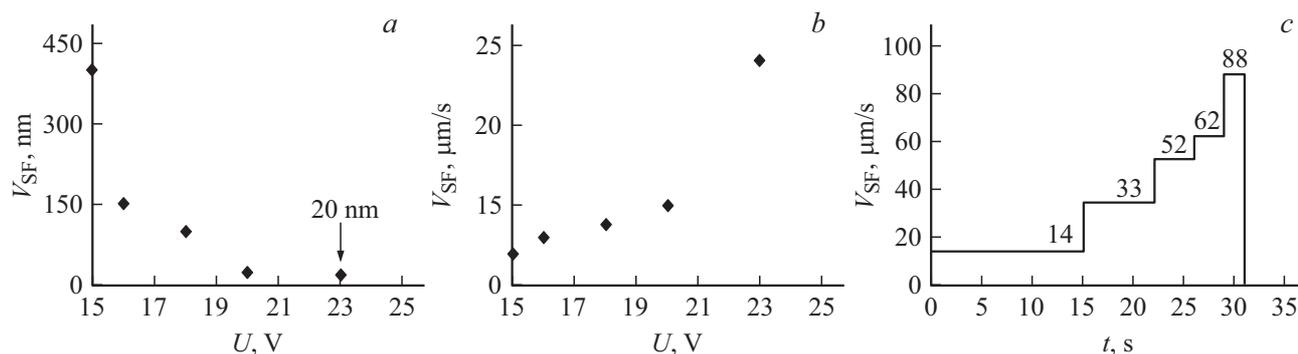


Рис. 5. Зависимость размера (a), скорости роста (b) для MWCNT в SD SI и динамика изменения скорости ($U = 19$ V) для MWCNT в SDS II (c).

Уровень дефектности, гомогенности, частоты RBM и диаметры SWCNT по RS функционализированных MWCNT в составе линейных, фрактальных и кластерных структур в электрическом поле

Тип структуры	RBM, cm^{-1}	d , nm	K_{MWCNT}	I_{2D}/I_G	L_{gom} , nm
Линейные	280	0.9	1.2	2.5	3.7
Фрактальные	—	—	1.3	1.2	3.4
Кластерные	193, 235, 272	1.2, 1, 0.8	1.4	1.5	3.1M

mode), c — в области линий D и G представлены спектры RS именно от указанных структур и показаны фрагменты их конфокальных изображений, обозначенные SL, SC и SF. Светлой точкой в каждом изображении отмечено положение области измерения RS.

Для всех исследуемых MWCNT интенсивности линий I_D , I_{2D} и I_G (I_{2D} — линия двухфотонного неупругого рассеяния на вставке a к рис. 2) с шириной не менее 50 cm^{-1} по уровню 0.5 (см. таблицу), выполнялось условие I_D и $I_{2D} > I_G$. Это свидетельствовало о повышенном уровне их дефектности из-за остаточных поверхностных напряжений в комплексах MWCNT после интенсивной ультразвуковой обработки. Наибольшая интенсивность линий I_D и I_G отмечена в структурах типа фракталов, для кластерных она была в 4 раза ниже, а для линейных снижалась на порядок. Согласно рис. 2, при ранжировании этих структур в SDSII в следующем порядке: SL, SC и SF, так называемый коэффициент дефектности ($K_{\text{MWCNT}} = I_D/I_G$) возрастал, а отношение I_{2D}/I_G убывало, что согласуется с выводами [27]. В таблицу в такой же последовательности внесены убывающие расчетные значения гомогенности ($L_g = 4.4(I_G/I_D)$). Обнаружена сопоставимость представленных в таблице размеров гомогенности и областей когерентности — L_c для функционализированных MWCNT. Ее расчетная величина из уравнения Дебая–Шерера ($L_c = 0.9\lambda/(\beta \cos \theta)$ при $\beta = 0.9$ по наиболее характерной линии (002) — $2\theta = 25.92$ на рентгеновской дифрактограмме) (GBC EMMA, 60 kV, 80 mA, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, CuK_α) для этих MWCNT составила $\sim 3.5 \text{ nm}$.

В окрестности линии G интенсивность для линейных и фрактальных структур была наибольшая (вставка c

на рис. 2). Возбуждались линии $G_1(G^+)$ — 1584 и 1588 cm^{-1} и $G_2(D')$ — 1620 и 1606 cm^{-1} , а также G^- — (1526 cm^{-1}). Линии G^- и G^+ соответствуют продольным колебаниям атомов во внешней оболочке относительно оси MWCNT и указывают на различие их проводимости [28]. Линия G^- характерна для MWCNT с металлической проводимостью, возникала только для структур линейных, а вот G^+ , отвечающая за полупроводниковую проводимость, имела место на структурах как линейных, так и кластерных. Особенностью представленного спектра RS стало одновременное возбуждение совокупности всех возможных тангенциальных колебаний $G^-, G_1(G^+), G_2(D')$, что ранее, по нашим данным, не наблюдалось.

На вставке b к рис. 2, с конфокальными изображениями показаны нетипичные для MWCNT колебания в низкочастотной области спектра RS — радиальные дыхательные моды (RBM), которые характерны только для SWCNT [29]. Были обнаружены линии $193, 235$ и 272 cm^{-1} для структур кластерных, осажденных непосредственно на „+“ электроде, и для структур линейных — линия 280 cm^{-1} . Отличительной особенностью было отсутствие этих возбуждений на структурах фрактальных. Возникновение SWCNT на концах и по оси MWCNT было подтверждено ранее методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [30] и по данным RS [31]. Оценки диаметров наблюдаемых нами SWCNT по колебаниям RBM из эмпирического выражения $d_i = 227 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}/\omega_{\text{RBM}}$ составили для структур линейных $\sim 0.9 \text{ nm}$, а для кластерных структур на „+“ электроде их значения представлены в таблице и лежали от ~ 0.8 до 1.2 nm ,

что отчасти коррелирует с большими размерами и самих этих структур из MWCNT (рис. 4, *c*).

По таблицам Катауры [31] с учетом энергии используемого излучения 2.33 eV была определена хиральность обнаруженных SWCNT. Линии 280 cm^{-1} отвечала SWCNT с хиральностью (8,4) с углом $0 < \theta < 30^\circ$. То есть структуры линейные обладали смешанной проводимостью: $1/3$ — металлической и $2/3$ — полупроводниковой. Аналогично линии 193, 235 и 272 cm^{-1} характеризовались хиральностями (11,7), (12,1) и (9,3) соответственно и также обладали смешанной проводимостью. Именно наличием металлической проводимости для этих структур обусловлены тангенциальные возбуждения G^- , $G_1(G^+)$ и $G_2(D')$ (вставка *c* к рис. 2) за счет колебаний смежных атомов углерода в решетке трубок вдоль и перпендикулярно их оси при неизменной поляризации излучения. Интенсивности линий I_G^- , I_G^+ и I_{G_2} (вставка *c* на рис. 2) удовлетворяли условиям: $I_G^- \ll I_G^+$ и $I_{G_2} < I_G^+$, что также указывало на наличие полупроводникового типа проводимости, а возбуждение линии G^- на частично металлический тип их проводимости [28].

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, в настоящее время активно изучаются материалы, содержащие включения CNT, при электрических и других воздействиях [4,9,12–16], также как и процессы структурирования самих MWCNT и SWCNT в этих условиях [10,11,24,25,32–35]. Отметим, что в таких исследованиях важной является пространственно-временная взаимосвязь структурных изменений CNT с внешними воздействиями. Обобщенно, описание процесса структурирования происходило по сценарию, имеющему аналогию с описанным ранее в [7,24,35]. Микрочастицы из агломерированных функционализированных MWCNT или их наноразмерных частей объединялись в структуры, кластерные на поверхности электрода „+“, одновременно с этим начинали расти структуры фрактальные и линейные с электрода „–“. То есть фактически имела место их самоорганизация по стандартной схеме „агрегаты“ до 300 nm — кластеры (SC) \Rightarrow „жесткие“ агломераты микронных размеров — фракталы (SF) \Rightarrow „мягкие“ агломераты до десятков μm — линейные структуры (SL). Источниками энергии для формирования этих самоорганизованных структур, очевидно, могли выступать энергия электрического поля и тепловая энергия, выделяемая в процессе испарения капли с растворенными MWCNT.

Диффузионная модель испарения капли Дж.К. Максвелла, которая была ранее применена [24,25] для анализа процессов структурирования анионных и катионных микро- и нановключений в минеральных водах, применительно к исследуемым в электрическом поле раствора SDSI и SDSII, должна быть дополнена силами электрической природы. Число Рэлея $\text{Mg} = D_{\text{dr}} \Delta T (\alpha \eta)^{-1} d \sigma / dT$,

определяемое динамической вязкостью η , температуропроводностью α и поверхностным натяжением воды σ , с учетом крайне малого изменения температур $\Delta T \sim 10^{-1}^\circ\text{C}$ между поверхностью капли и подложкой при испарении, удовлетворяет условию $\text{Mg} \ll 1$. То есть конвективные движения исключены. Однако на радиально-осевое распределение MWCNT, зависевшее ранее только от гидродинамических потоков (Рэлея–Бенара, Марангони и компенсационных, согласно [26]), накладывалось сильное влияние электрических сил. В соответствии с опытными данными [14,32] в результате достигается разделение CNT с учетом характерных для них металлической и полупроводниковой проводимостей, наличие которых в нашем случае было также подтверждено спектрами RS (рис. 2). В отличие от углеродных образцов в [24] функционализированные MWCNT [25,36] в электрическом поле дополнительно отрицательно поляризовались с образованием „эффективного дипольного момента“.

С учетом того что при RS интенсивность рассеянного излучения (I) под углом ψ к направлению падающего поляризованного (I_0) описывается законом Малюса: $I = I_0 \cos^4(\psi)$, для, как правило, разупорядоченных CNT рассеяние света вызвано характерными для них колебаниями — тангенциальным I_G и продольным I_D . Картина изменяется при взаимодействии с поляризованными в электрическом поле MWCNT. Например, для G-моды можно записать распределение N нанотрубок, ориентирующихся под углом χ — $N(\chi)$ относительно вертикальной — I_\perp и горизонтальной — I_\parallel поляризаций падающего света [31]:

$$I_\perp = I_0 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} N(\chi) \cos^4(\psi - \chi) d\chi, \quad (1)$$

$$I_\parallel = I_0 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} N(\chi) \cos^2(\psi - \chi) \sin^2(\psi - \chi) d\chi. \quad (2)$$

В нашем случае поляризация падающего излучения I_0 всегда была одинаковой. Поэтому I_\perp и I_\parallel могли изменяться только за счет ориентации самой MWCNT, что обуславливало появление колебаний относительно ее продольной оси: α_\perp — с поперечной и α_\parallel — продольной поляризациями. Эти возбуждения в области RBM для трубок типа „зигзаг“ — $(n, 0)$ будут больше, чем для трубок типа „кресло“ — (n, n) . Поперечная поляризация оказывается линейно зависимой: $\alpha_\perp \sim I$, тогда как продольная $\alpha_\parallel \sim I^2$ [35]. Хиральности обнаруженных SWCNT были смешанного типа (n, m) : линейные структуры — (8, 4), кластерные структуры — (9, 3), (11, 7) и (12, 1). Однако интенсивность спектра в области RBM для линейных структур была выше, чем у кластерных (ср. рис. 2, вставка *b*). Косвенно это указывало на большую роль металлической проводимости, что подтверждалось более явной ориентацией линейных структур вдоль поля, а также высокой

скоростью роста $\geq 1 \cdot 10^3 \mu\text{m/s}$, которая в десятки раз превышала скорость роста вдоль поля фрактальных структур — $25 \mu\text{m/s}$ (рис. 5, *b*). Очевидно, что энергия структурирования MWCNT электрическим полем была выше энергии их тепловых колебаний $(1/2)kT$. Таким образом, основное влияние на поведение MWCNT в электрическом поле могли оказывать как их поляризации α_{\perp} и α_{\parallel} , так и их собственная проводимость, т. е. их хиральность. Поперечная поляризация оказывается линейно зависимой: $\alpha_{\perp} \sim l$, тогда как продольная $\alpha_{\parallel} \sim l^2$, а возникающий в поле крутящий момент поляризации за счет α_{\perp} и α_{\parallel} , согласно [35], составлял

$$M = (1/2)E^2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin 2\theta, \quad (3)$$

где угол θ соответствует ориентации MWCNT относительно E . Под действием M трубки с большим l образовывали „жгуты“ большого размера как по диаметру, так и по длине вплоть до межэлектродного расстояния (рис. 3, *b, d*). Отмеченное выше протекание тока между электродами „–“ и „+“ с максимумом 5.5 mA на 90 s, когда в капле с MWCNT зафиксировано образование линейных структур, может указывать на включение механизма собственной проводимости, характерной для SWCNT.

В соответствии с (3) короткие трубки (в пределе с $l \sim d$, когда $l/d \sim \alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$, т. е. $\alpha_{\parallel} \sim \alpha_{\perp}$ крутящий момент $M = 0$) структурировались по-другому, образуя кластерные структуры (рис. 4, *c*). Таким образом, MWCNT с малой длиной теряли способность к направленному движению от „–“ к „+“. В результате формировались кластерные структуры, которые распределялись в капле и особенно вблизи поверхности „+“ электрода (вставка *b* с конфокальными изображениями SC на рис. 2), что соответствовало отсутствию в них „эффективного дипольного момента“. Форма этих структур была сферической с размерами (свыше 220 nm) (рис. 4, *c*).

Наблюдался еще один тип упорядочения в электрическом поле с образованием типичных фрактальных структур (рис. 2, *c* и рис. 4, *b*), формирование которых происходило и без поля (рис. 3, *a*). В таких структурах колебания в области RBM отсутствовали, что указывало на отсутствие в них SWCNT. Рост таких структур в поле, как показал анализ видеозаписей, происходил только в направлении от „–“ к „+“. Изменения размеров и скорости роста таких структур приведены на рис. 5. По данным RS (см. таблицу), они обладали наибольшей дефектностью K_{MWCNT} и наименьшей гомогенностью L_g .

Верхняя и нижняя границы, в которых может реализоваться сценарий устойчивого фракталообразования, определяется начальными и конечными размерами капли после ее испарения ($h_{\text{max}} = h_0 = 500 \text{ nm}$ и $h_{\text{min}} = 120 \text{ nm}$). Скорость агломерации частиц из MWCNT должна подчиняться уравнению Фукса $\partial n/\partial t = -8\pi R D n^2 \exp(-E_{\text{ag}}/kT)$. Здесь n — концентрация не агломерированных частиц, E_{ag} — высота

энергетического барьера агломерации, убывающая с уменьшением высоты капли h , R — их радиус, D — коэффициент диффузии, который можно принять $\sim 1/R$. Согласно этому уравнению, можно заключить, что если в начале структуры фрактальные растут преимущественно из MWCNT небольших размеров, начиная с 20 nm, с наибольшей D , то по мере уменьшения n происходит агломерация уже MWCNT больших размеров (150 nm и более). Характерной особенностью структурирования жгутов из MWCNT является их объединение (коагуляция) в устойчивые тройные структуры — „триады“, как это видно из (рис. 4, *b*). Стабильное существование таких триад, возможно, обусловлено тем, что только в такой конфигурации центральный комплекс MWCNT становится электронейтральным. Триада выступает далее как устойчивая структура с субмикронными размерами 450 nm, с объединенным „эффективным дипольным моментом“, что подтверждается ее четкой ориентацией вдоль поля (рис. 4, *b*).

Анализ микрофотографий (рис. 3 и 4) и видеоизображений в еще не испарившейся капле, когда формируются все описываемые структуры, свидетельствует о доминирующем влиянии сил электрической природы: кулоновской ($F_q = qE$, где q — заряд „эффективного дипольного момента“) и диэлектрофоретической — F_{def} [14, 32]. В наших условиях ($E = \text{const}$) F_{def} , пропорциональная градиенту квадрата напряженности электрического поля — ∇E^2 , будет отсутствовать. Поэтому на формирование линейных и фрактальных структур основное воздействие будет оказывать F_q . В процессе изготовления SDS I и SDS II после кипячения в растворе H_2SO_4 и HNO_3 , удаляющего наночастицы Co из MWCNT, возникновение их „эффективного дипольного момента“ может быть обусловлено только присоединением к ней карбоксильной группы COOH^- с равномерным распределением вокруг нее по всей длине l . В результате трубка оказывается внутри отрицательно заряженной оболочки. Величина этого заряда зависит от размеров MWCNT (l, d), характерных размеров между двумя смежными атомами в гексагоне, участвующими в образовании связи с карбоксильной группой COOH^- и равна $120lde$, где e — заряд электрона. Именно за счет этого заряда возникает поляризация и движение нанокластеров из MWCNT с образованием структур линейных и фрактальных в направлении от „–“ к „+“ в поле с напряженностью E . Сила, действующая на элемент цилиндрической поверхности $\Delta S_q = \pi d \Delta l$, перпендикулярный к полю, равна $\Delta F_q = (1/2)\epsilon_0 \epsilon E^2 \pi d \Delta l$, где ϵ_0 и ϵ — диэлектрическая постоянная MWCNT и диэлектрическая проницаемость воды. Диэлектрическая постоянная MWCNT в постоянном поле зависит от их хиральности, и для трубок с полупроводниковой проводимостью будет существенно ниже ϵ для воды. Сила, действующая на трубку по всей высоте, $F_q = \int (1/2)\epsilon_0 \epsilon \pi d E^2 dl = (1/2)\epsilon_0 \epsilon E^2 \pi dl$. Таким образом, F_q будет возрастать при увеличении как длины, так и диаметра MWCNT. Модельные расчеты влияния длины

и диаметра на такую же силу при росте MWCNT на массивном нанокатализаторе в постоянном электрическом поле дали аналогичные результаты [37]. Там же показано, что роль силы F_q возрастает в зависимости от числа MWCNT и уменьшения расстояния между ними. Характерно, что это согласуется с реально наблюдаемым нами объединением трубок в нанокластеры, из которых в дальнейшем строятся указанные линейные и фрактальные структуры.

Если исходить из того, что для построения такой структуры между электродами с расстоянием L потребуется N комплексов из MWCNT с диаметром d ($L = Nd$), то, очевидно, зависимость размеров фрактальных структур от прикладываемого напряжения $L_{SF} = f(E)$ будет гиперболической $\sim 1/E$. В пределе $L_{SF} \rightarrow d = 20$ nm (рис. 5, а).

Если исходить из того, что при фрактальном структурировании наиболее сильное влияние оказывает электрическое поле, уравнение движения нанокластеров можно упрощенно записать в виде $mdv/dt = F_q$. Тогда с учетом конечности времени испарения капли как верхнего предела интегрирования может быть получена приближенная зависимость $V(U)$:

$$V(E) \sim (\rho)^{-1} \epsilon_0 \epsilon E^2 \int dt = V_0 + BE^2, \quad (4)$$

где V_0 — начальная скорость, величина которой зависит от диффузии MWCNT в изучаемом растворе, B — постоянная, учитывающая ρ — плотность MWCNT (~ 2.2 g/cm³) и диэлектрическую проницаемость воды после SDS. Квадратичная зависимость (4) качественно согласуется с опытными данными (рис. 5, б).

Скорость образования фрактальных структур фактически изменялась скачком, оставаясь постоянной в течение некоторого времени (рис. 5, с). Следует учесть, что в процессе испарения капли изменения концентрации (C) обусловлены двумя прямо противоположными процессами: как ростом C по мере уменьшения высоты капли — $(dC/dt)_h > 0$, так и снижением из-за формирования этих структур — $(dC/dt)_C < 0$. Устойчивый рост фракталов, очевидно, происходит при $(dC/dt)_C = (dC/dt)_h$, когда скорость роста структур неизменна ($U_{SF} = \text{const}$). При условии $(dC/dt)_C < (dC/dt)_h$ возникает скачок скорости, т.е. включается флуктуационный механизм. Согласно рис. 5, с, длительности интервалов τ_{SF} на зависимости $V_{SF}(t)$ сокращаются, а величины скачков $\Delta V_{SF}(t)$ растут. Можно сказать, что условие стационарного роста фрактальных структур $(dC/dt)_C = (dC/dt)_h$ обеспечивается как линейным уменьшением C по мере испарения капли, так и нелинейным ростом кулоновской силы при ее приближении к электроду.

Заключение

Коллоидная система из функционализированных многостенных углеродных трубок после продолжительного ультразвукового диспергирования получила высокую

стабильность, сохраняющуюся в течение уже четырех лет. В результате самосборки и/или самоорганизации многостенных нанотрубок в такой коллоидной системе в электрическом поле формируются структуры: линейные, фрактальные и кластерные, которые по данным комбинационного (рамановского) рассеяния света существенно отличаются по химической структуре. Внутри многостенных нанотрубок обнаружены одностенные трубки с металлической и полупроводниковой проводимостями, которые участвуют в образовании линейных и кластерных структур. Рост фрактальных структур обусловлен „эффективным дипольным моментом“ и носит флуктуационный характер в зависимости от изменения концентрации коллоидной системы. Установлено, что в постоянном электрическом поле размеры фрактальных структур уменьшаются как $1/E$, скорость их роста возрастает как E^2 , сохраняя постоянство в течение интервала τ_{SF} при выполнении условия.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках задания № 16.2814.2017/ПЧ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Yuchi Che, Haitian Chen, Hui Gui, Jia Liu, Bilu Liu, Chongwu Zhou // *Semicond. Sci. Technol.* 2014. Vol. 29. P. 073001(17).
- [2] Aikawa Sh., Kim S., Thurakitserree Th. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 112. P. 013501(5).
- [3] Le V.Th., Ngo C.L., Le Q.Tr. et al. // *Advances In Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology.* 2013. Vol. 4. P. 035017(5p).
- [4] Birylin Yu., Kurdybaylo D., Shamanin V. et al. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2008. Vol. 16. N 586. P. 529–633.
- [5] Reinert L., Zeiger M., Suarez S. et al. // *Royal Society of Chemistry Adv.* 2015. Vol. 5. P. 95149–95159.
- [6] Hosseini H., Mahdavi H. // *Appl. Organometal Chem.* 2018. Vol. 4294. P. 1–8. <https://doi.org/10.1002/aoc.4294>
- [7] Воробьева А.И. // *УФН.* 2010. № 3. С. 265–288.
- [8] Singh D.K., Iyer P.K., Giri P.K. // *Diamond & Related Materials.* 2010. N 19. P. 1281–1288.
- [9] Lehman J.H., Terrones M., Mansfield El. et al. // *Carbon.* 2011. Vol. 49. P. 2581–2602.
- [10] Li J., Zhang Q., Peng N. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 153116(4).
- [11] Давлеткильдеев Н.А., Соколов Д.В., Болотов В.В., Лобов И.А. // *Письма в ЖТФ.* 2017. Т. 43. Вып. 4. С. 47–55.
- [12] Vul' A., Reich K., Eidelman Ev. et al. // *Advan. Sci. Lett.* 2010. Vol. 3. N 2. P. 110–116.
- [13] Sameera I., Bhatia R., Prasad V. et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 044307(6).

- [14] *Banerjee S., White B.E., Huang L. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 2006. Nov/Dec. B. Vol. 24. N 6. P. 3173–3178.
- [15] *Агеев О.А., Блинов Ю.Ф., Ильина М.В., Ильин О.И., Смирнов В.А., Цуканова О.Г.* // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 2. С. 301–306.
- [16] *Горшков М.В., Москаленко А.С., Павельев В.С. и др.* // Информационные технологии и нанотехнологии. Компьютерная оптика и нанофотоника. 2017. С. 328–332.
- [17] *Бельский М.Д., Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Sommerer T.J.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 130–137.
- [18] *Fitnat S., Naveed Ah., Saqib H. et al.* // Appl. Sci. 2018. Vol. 8. P. 395. DOI: 10.3390/app8030395
- [19] *Yun D.-J., Jeong Y.J., Ra H. et al.* // Organic Electron. 2018. Vol. 52.
- [20] *Saikiran V., Bazylewski P., Sameera I. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 439. P. 823–832.
- [21] *Huang Y.Y., Terentjev Eu.M. et al.* // Polymers. 2012. Vol. 4. P. 275–295.
- [22] *Sadia S., Nadeem Iq., Asghari M. et al.* // J. Physics: Conference Series. 2013. Vol. 439. P. 0120(24).
- [23] *Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K. et al.* // Carbon. 2008. N 46. P. 833–840.
- [24] *Кузьменко А.П., Чан Ньен Аунг, Родионов В.В.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 118–125. [*Kuz'menko A.P., Chan N.A., Rodionov V.V.* // Tech. Phys. 2015. Vol. 60. N 6. P. 903–910.]
- [25] *Кузьменко А.П., Тет Пьо Хаинг, Мьо Мин Тан и др.* // Известия Юго-Западного гос. ун-та. Серия техника и технологии. 2015. № 3(16). С. 39–50.
- [26] *Andreeva L.V., Koshkin A.V., Lebedev-Stepanov P.V. et al.* // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. N 300. P. 300–306.
- [27] *Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov I.S. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 2014. 251. N 12. P. 2444–2450.
- [28] *Telg H., Fouquet M., Maultzsch J. et al.* // Phys. Stat. Sol. 2008. Vol. 245. N 10. P. 2189–2192.
- [29] *Christian Thomsen Ch., Reich St.* // Springer-Verlag Berlin Heidelberg–2007: M. Cardona, R. Merlin (Eds.): Light Scattering in Solid IX, Topics Appl. Phys. 108. P. 115–232.
- [30] *Qin L.-Ch., Zhao X., Hirahara K. et al.* // Nature. 2000. N 408. P. 50–51.
- [31] *Dresselhaus M.S., Jorio A., Hofmann M. et al.* // Nano Letters. 2010. N 10. P. 751–758.
- [32] *Krupke R., Hennrich F., Lohneysen H. et al.* // Science. 2003. N 301. P. 344–347.
- [33] *Rodriguez R.D., Marius T., Sascha H. et al.* // Nano. Res. Lett. 2012. Vol. 7. P. 682.
- [34] *Li J., He Y., Han Y. et al.* // Nano Lett. 2012. N 12. P. 4095–4101.
- [35] *Ma Sh.-J., Guo W.-L.* // Chin. Phys. Lett. 2008. Vol. 25. N 1. P. 270–273.
- [36] *Кузьменко А.П., Хаинг Т.П., Кузько А.Е. и др.* // Известия вуз. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19. № 4. С. 269–276.
- [37] *Bao Q., Zhang H., Pan Ch.* // Computational Mater. Sci. 2007. Vol. 39. P. 616–626.