Uzbek Journal of Physics

Vol.22(№3) 2020 PP.144-150

СИНТЕЗ НАНОТРУБОК ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ОБЪЕМЕ ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ КАПЛИ РАСТВОРА

У.К. Махманов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова АН РУз, ул. Дурмон йули 33, Ташкент, Узбекистан; urol_m@mail.ru

(Получена 14.04.2020)

Илк бор кремнийли таглик силлиқ сиртида жойлашган C_{60} фуллеренининг этилбензол-изопропил спирт аралашмасидаги эритмасининг изоляцияланган томчиси буғланишида C_{60} фуллерен асосли гексагонал шаклдаги нано- ва микроўлчамли наноқувурларининг ҳосил бўлиши ва ўсишининг хусусиятлари тадқиқ қилинди. Олинган C_{60} асосидаги наноқувурларнинг морфологик ва ўлчам хусусиятлари фуллереннинг дастлабки томчилардаги икки хил (~2.4 ва ~2.2 грамм/литр) концентрациясида аниқланди. Наноқувурнинг кесими олти бурчакли шаклга эгалиги ва C_{60} нинг концентрацияси ~2.2 грамм/литр бўлганда унинг катта ва кичик диагоналлари қийматлари, мос равишда ~900 нм ва ~780 нм эканлиги аниқланди. Бундан ташқари, кенглиги ~100×120 нм бўлган фуллерен асосли наноқувурнинг ташқи девори монокристалли ва силлиқ ~70×90 нм кенгликдаги, ички девори эса ғовак эканлиги ўрнатилди. Буғланаётган томчи ичида C_{60} асосли наноқувурларнинг ҳосил бўлиши ва кейинги ўсишининг асосий физик хусусиятлари муҳокама қилинди.

Впервые исследованы особенности зарождения и дальнейшего роста нано- и микроразмерных трубок на основе фуллерена C_{60} гексагональной формы при испарении изолированной капли раствора C_{60} в смеси растворителей этилбензол-изопропиловый спирт, расположенной на гладкой поверхности кремниевой подложки. Определены морфологические и размерные характеристики полученных нанотрубок на основе C_{60} при двух разных концентрациях фуллерена (~2.4 и ~2.2 грамм/литр) в исходных каплях. Показано, что поперечное сечение нанотрубки имеет гексагональную форму и значения большой и меньшей диагонали гексагона составляют ~900 нм и ~780 нм соответственно при концентрации C_{60} ~2.2 грамм/литр. Кроме того, установлено, что внешняя стенка нанотрубки фуллерена C_{60} шириной ~100–120 нм является монокристаллической и гладкой, внутренняя стенка нанотрубки шириной ~70–90 нм является пористой. Обсуждаются основные физические особенности зарождения и роста нанотрубки C_{60} внутри испаряющейся капли.

For the first time, the features of the nucleation and further growth of nano- and micro-sized tubes based on C_{60} fullerene with a hexagonal shape, obtained by evaporation of an isolated drop of a solution of C_{60} in ethylbenzene-isopropyl alcohol solvent located on a smooth surface of a silicon substrate, were studied. The morphological and dimensional characteristics of the obtained C_{60}-based nanotubes were determined at two different concentrations of fullerene (~2.4 and ~2.2 gram/liter) in the initial drops. It was shown that the cross section of the nanotube has a hexagonal shape and the values of the large and smaller diagonals of the hexagon are ~900 nm and ~780 nm, respectively, at a concentration of C_{60} ~ 2.2 gram/liter. In addition, it was found that the outer wall of a C_{60} fullerene nanotube with a width of ~100–120 nm is monocrystalline and smooth, and the inner wall of a nanotube with a width of ~70–90 nm is porous. The main physical features of the nucleation and growth of a C_{60} nanotube inside an evaporating drop are discussed.

I. ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия фуллерена C_{60} в 1985 году [1] и углеродных нанотрубок в 1991 году [2-3] было опубликовано множество научных работ, описывающих их

физические и химические свойства как новых углеродных материалов. Основной особенностью, привлекающей все больший интерес исследователей, является то, что фуллерен является молекулярной формой углерода [1], а углеродные нанотрубки рассматриваются как межмолекулярные вещества, которые объединяют свойства молекул и твердых веществ [4].

В последние годы растущий спрос на наноструктурированные материалы для применения в микроэлектронике [5-6], биомедицине [7-8], солнечной энергетике [9-11], фотонике [12-13] и наноинженерии [14-15] вновь возродил интерес к исследованию неизученных физико-химических особенностей синтеза более сложных новых наноматериалов из молекул фуллеренов (C_{60}, C_{70}) в различных органических и неорганических растворителях. Наиболее интересными разновидностями супрамолекулярных наноархитектур диаметром менее 1000 нм на основе фуллеренов являются наностержни [16], нанопроволоки [17–18], нановискеры (NWs) [19–20], нанотрубки [21–22] и нанолисты [23–24]. В настоящее время разработано несколько методов получения таких фуллереновых наноструктур, в частности, метод испарения насыщенного раствора [25-26], шаблонный метод [27], метод ускоренной диффузии [28] и метод межфазного осаждения с использованием смеси растворителей [29-30].

Сферическая углеродная молекула C_{60} (с высокой симметрией I_h) имеет сферическую оболочку толщиной ~0.1 нм, радиус молекулы составляет 0.36 нм. Данные по изучению агрегации молекул C_{60} в различных растворителях, а также установлению основных физических закономерностей, регулирующих рост формирующихся надмолекулярных наноструктур, носят противоречивый характер и изучены не полностью. Кроме того, развитие нанонауки требует дальнейшего развития фундаментальной основы управляемого и эффективного получения полупроводниковых иерархических наноструктур, в частности, на основе фуллерена C_{60} и совершенствования методов их синтеза.

Целью данной работы является исследование особенностей зарождения и установление конкретных механизмов роста нанотрубки на основе фуллерена C_{60} в объёме испаряющейся капли раствора.

II. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для получения нанотрубки фуллерена C_{60} в экспериментах использовали порошок фуллерена C_{60} чистотой не менее 99.8% (SES Research, США), а также органические растворители – этилбензол (C_8H_{10}) марки «ч.д.а.» и изопропиловый спирт (C_3H_8O) марки «х.ч.» от Sigma-Aldrich (США). В качестве подложки были использованы стандартные плоскопараллельные пластины кремния с шероховатостью поверхности не более ~10 нм.

Порошки фуллерена C_{60} в количестве ~220 мг добавляли в 80 мл этилбензола. Полученную смесь в пробирке растворяли путём непрерывного механического перемешивания с частотой f =1.0 Гц в течение 0.5 ч с использованием лабораторной магнитной мешалки марки «MS-11H», WIGO, (Польша). Далее 20 мл изопропилового спирта медленно добавляли к раствору C_{60} и перемешивали в течение 0.5 ч. Приготовление раствора C_{60} проводили при температуре ~20±1°C.

Микроскопические исследования структуры и точных геометрических размеров полученных нанотрубок фуллерена C_{60} выполнены на сканирующем

электронном микроскопе S-4800 (Hitachi, Япония) с разрешением ~1.0 нм. Для изучения физических механизмов зарождения и дальнейшего роста нанотрубок C_{60} нами использован оптический бинокулярный микроскоп марки «Motic B1-220A» (Испания) с 1000-кратным увеличением, оснащённый цифровой камерой для непрерывной записи изображений.

Перед каждой серией микроскопических экспериментов поверхность используемой стеклянной подложки подвергали тщательной наномасштабной плазменной очистке с помощью устройства «Plasma Cleaner» марки «PDC-002» (Harrick Plasma, США).

III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После испарения органических растворителей из капли раствора фуллерена, нанесенного на подложку, на поверхности подложки образуется твердая фаза, состоящая из трубчатых структур фуллерена C_{60}. Полное испарение растворителей из капли происходит в лабораторном боксе при температуре $T \approx 25 \pm 1°C$ и относительной влажности 42–46%. На рис. 1 представлен микроскопический снимок нанотрубок фуллерена C_{60}, образованных в процессе теплового испарения органических растворителей из капли свежеприготовленного раствора фуллерена. Из рисунка видно, что нанотрубки фуллерена C_{60} имеют нитеобразную форму с размерами вплоть до ~4 микрометров в длину и ~1 микрометра в ширину.

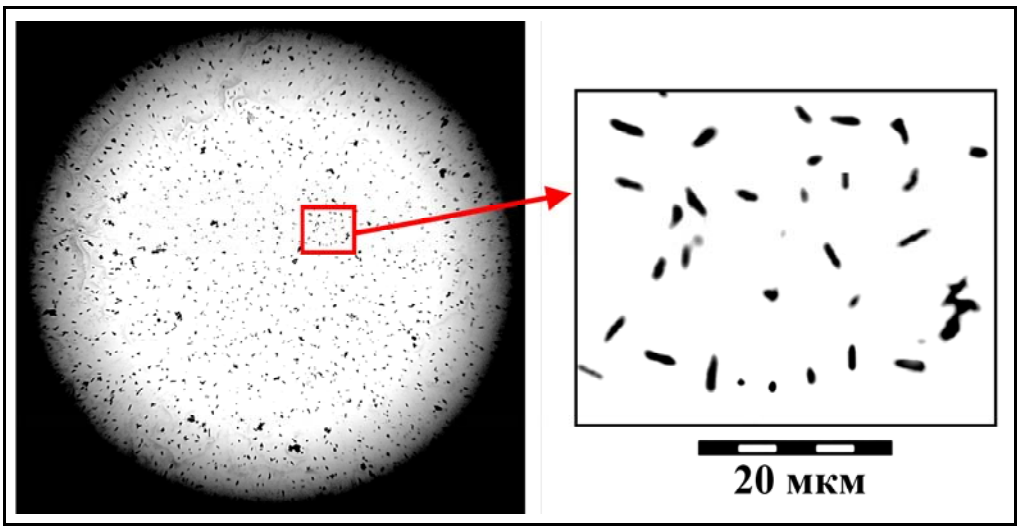


Рис. 1. Микроскопический снимок нанотрубок фуллерена C_{60}, синтезированных в результате теплового испарения органических растворителей из объема изолированной капли раствора C_{60}, находящейся на поверхности монокристаллического кремния (слева) и увеличенный снимок нанотрубок фуллерена C_{60} (справа). Концентрация фуллерена C_{60} в исходной капле раствора ~2.4 г·л$^{-1}$.

Морфологические и размерные характеристики нанотрубок фуллерена C_{60} изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 2 показано СЭМ-изображение наноструктуры фуллерена C_{60}, синтезированного внутри одной изолированной капли раствора C_{60} после полного естественного

теплового испарения растворителей. Синтезированные наноструктуры фуллерена C_{60} состоят из микрокристаллов, сферических наноагрегатов и нанотрубок. Важно отметить, что в условиях наших экспериментов преимущественно синтезируются наноразмерные полые структуры, т.е. нанотрубки фуллерена C_{60}.

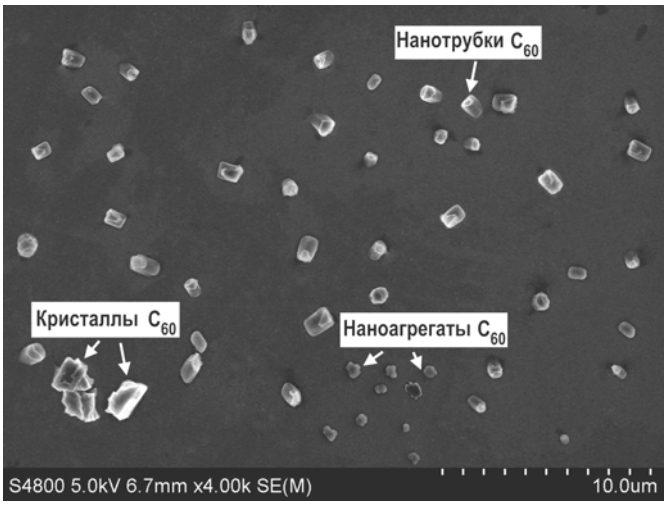


Рис. 2. СЭМ-изображение синтезированных кристаллических нано- и микроструктур фуллерена C_{60} в объеме испаряющейся капли раствора C_{60}, находящейся на поверхности плоской подложки. Концентрация C_{60} в исходной капле раствора составляет ~2.4 г·л$^{-1}$.

На рис. 3 приведен СЭМ-снимок нанотрубок фуллерена C_{60}, синтезированных в процессе теплового испарения органических растворителей (этилбензол и изопропиловый спирт в объёмной фракции 0.8:0.2 соответственно) из объёма одной изолированной капли раствора C_{60}, находящейся на гладкой поверхности горизонтально расположенной кремниевой подложки.

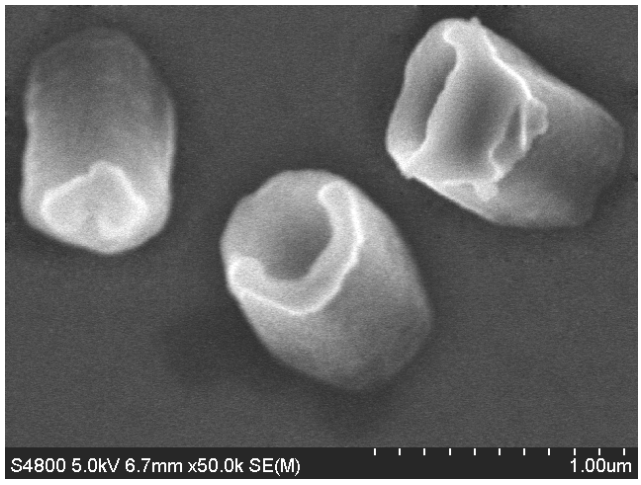


Рис. 3. СЭМ-снимок нанотрубок фуллерена C_{60}, синтезированных в объеме одной испаряющейся капли раствора фуллерена на поверхности кремниевой подложки. Концентрация фуллерена в исходной капле раствора ~2.2 г·л$^{-1}$.

Можно видеть, что наружный и внутренний диаметры нанотрубок составляют $d_1 \approx 600\pm5$ нм и $d_2 \approx 410\pm5$ нм соответственно. Средняя длина полученных нанотрубок составляет $l \approx 790\pm10$ нм. На одном конце полученные нанотрубки фуллерена C_{60} закрыты, т.е. имеют «шапочки», как показано на рис. 3. По нашему мнению, это делает нанотрубки на основе C_{60} функциональными и удобными для использования в качестве нанокапилляров, нанореакторов и сорбентов.

В наших экспериментах большую роль в формировании нанотрубок на основе фуллерена C_{60} играет градиент температуры, который возникает при резком охлаждении поверхностного и приповерхностного слоев капли фуллерена C_{60} в результате интенсивного испарения органических растворителей (этилбензол и изопропиловый спирт в объемной доле соответственно 0.8:0.2). Градиент температуры в основном позволяет преодолеть некоторые энергетические трудности, связанные с изгибом слоя нанотрубок C_{60}. Замыкание искривленного слоя и синтез полой многослойной вытянутой наноструктуры обусловлены самосборкой макромолекул фуллерена C_{60}. Важно отметить, что формирование слоев синтезируемых нанотрубок на основе C_{60} происходит с гексагональным упорядочением.

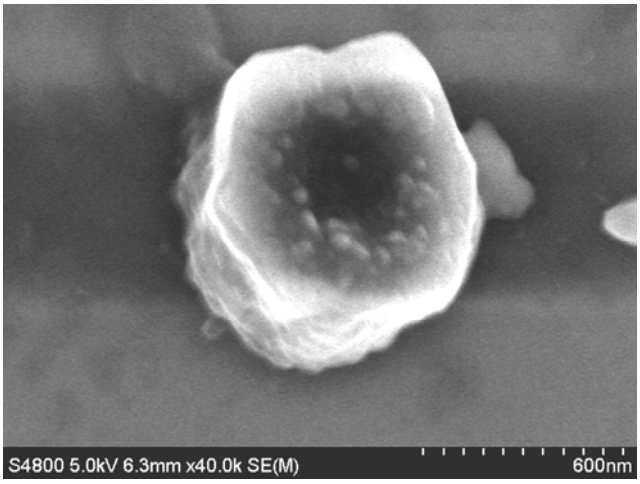


Рис. 4. СЭМ-изображение (вид сверху) нанотрубки на основе фуллерена, синтезированной выпариванием органических растворителей из объёма капли раствора C_{60}.

На рис. 4 представлен СЭМ-снимок полученной в экспериментах нанотрубки фуллерена C_{60}. Такие многослойные трубчатые структуры фуллерена C_{60} можно создавать именно путем самосборки макромолекул фуллерена в процессе высыхания капли его раствора на кремниевой подложке. Поперечное сечение нанотрубки имеет гексагональную форму. Значения большой и меньшей диагоналей гексагона составляют ~900 нм и ~780 нм соответственно. Внешняя стенка нанотрубки фуллерена C_{60} шириной ~100–120 нм является монокристаллической и гладкой, а внутренняя стенка нанотрубки (ширина ~70–90 нм) является пористой и состоит из наноагрегатов фуллерена диаметром ~48±3 нм. Очевидно, что фуллереновые нанотрубки представляют собой супрамолекулярные структуры, в которых основную роль играют молекулы фуллерена C_{60} и его ансамбли (наноагрегаты), связанные ван-дер-ваальсовыми и электростатическими силами.

Коллективные межмолекулярные взаимодействия и обеспечивают нанотрубки на основе фуллерена C_{60} лучшей механической прочностью.

Можно отметить, что метод, который мы используем для получения нанотрубок фуллерена C_{60}, является гибким и эффективным, более того, он не требует больших затрат, как другие методы. Нанотрубки C_{60}, полученные в экспериментах, являются уникальными объектами, они могут хорошо поглощать водные и спиртовые растворы различных наночастиц. Это открывает возможность потенциального использования их в медицине для точечной доставки в клетки различных лекарственных препаратов, в химической промышленности при управлении сложными реакциями, в энергетике как контейнер наножидкостей, в электромеханике в качестве насыщающихся поглотителей энергии удара, в наноэлектронике для создания источника электронов и в нанотехнологических процессах как строительные наноблоки.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализован капельный метод синтеза наноразмерных трубок из макромолекул фуллерена C_{60}, основанный на самоагрегации молекул C_{60} при естественном тепловом испарении бинарных органических растворителей (этилбензол и изопропиловый спирт в объемной доле 0.8:0.2) из капель растворов C_{60}, находящихся на гладкой поверхности кремниевой подложки. Разработаны условия селективного синтеза многослойных фуллереновых нанотрубок с различными геометрическими размерами и формами. Показано, что рост нанотрубок фуллерена C_{60} на горизонтально установленной кремниевой подложке связан с концентрацией C_{60} в исходной капле. СЭМ-исследования показывают, что макромолекулы и наноагрегаты фуллерена C_{60} образуют начальную оболочку (это энергетически выгодно) и покрывают несколько слоев (как нанотрубки). Синтезируются кристаллические нанотрубные структуры на основе фуллерена C_{60} длиной до ~1 мкм и шириной до ~600 нм. Ширина стенки нанотрубок C_{60} составляет ~180 нм. Было обнаружено, что на одном конце полученные нанотрубки фуллерена C_{60} являются закрытыми, т.е. имеют "шапочки".

На основании полученных экспериментальных данных можно прогнозировать и управлять геометрическими размерами нанотрубки на основе различных макромолекул, что имеет практическое значение для создания различных гетероструктур с уникальными свойствами, пригодных для перспективных применений в нано- и микроэлектронике, медицине, энергетике, электромеханике и в других отраслях науки и технологий.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность профессору Донатсу Эртсу (Donats Erts) за предоставленную возможность проведения электронно-микроскопических экспериментов в Институте химической физики Латвийского университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований АН Республики Узбекистан в рамках научного проекта № ОТ-F2-51.

ЛИТЕРАТУРА

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).
2. S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
3. S. Iijima, T. Ichihashi, Nature **363**, 603 (1993).

4. S. Iijima, Phys B, Conden. Matter **323**, 1 (2002).
5. K. Takei, Z. Yu, M. Zheng, H. Ota, T. Takahashi, A. Javey, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) **111**, 1703 (2014).
6. G.U. Kulkarni, S. Kiruthika, R. Gupta, K.D.M. Rao, Curr. Opin. Chem. Eng. **8**, 60 (2015).
7. S. Afreen, K. Muthoosamy, S. Manicka, Biosens. Bioelectr. **63**, 354 (2015).
8. N. Shershakova, E. Baraboshkina, S. Andreev, D. Purgina, I. Struchkova, O. Kamyshnikov, A. Nikonova, M. Khaitov, J. Nanobiotechnol. **14**, 8 (2016).
9. P. Gemeiner, J. Kuliček, M. Mikula, Synthetic Metals **210**, 323 (2015).
10. M. Obaidullah, V. Esat, C. Sabah, Int. J. Mod. Phys. B **32**, 1830007 (2018).
11. S.A. Bakhramov, A.M. Kokhkharov, U.K. Makhmanov, Applied Solar Energy **54**, No. 3, 164 (2018).
12. J.S. Ponraj, Z. Xu, S.C. Dhanabalan, H. Mu, Y. Wang, J. Yuan, P. Li, S. Thakur, M. Ashrafi, K. Mccoubrey, Y. Zhang, S. Li, H. Zhang, Q. Bao, Nanotechnology **27**, No 46, 462001 (2016).
13. Q. Zhang, L. Liu, D. Zhao, Q. Duan, J. Ji, A. Jian, W. Zhang, S. Sang, Nanomaterials **7**, No.12, 424 (2017).
14. J.Z. Gul, M. Sajid, M.M. Rehman, G.U. Siddiqui, I. Shah, K.-H. Kim, J.-W. Lee, K.H. Choi, Sci. Technol. Adv. Mater.**19**, No.1, 243 (2018).
15. J. Yeo, G.S. Jung, F.J. Martín-Martínez, S. Ling, G.X. Gu, Z. Qin, M.J. Buehler, Physica Scripta **93**, No. 5, 053003 (2018).
16. R.G. Shrestha, L.K. Shrestha, A.H. Khan, G.S. Kumar, S. Acharya, K. Ariga, ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 15597 (2014).
17. I.K. Alsulami, T.M.D. Alharbi, D.P. Harvey, C.T. Gibson, C.L. Raston, Chem. Communications **54**, 7896 (2018).
18. J. Geng, W. Zhou, P. Skelton, W. Yue, I.A. Kinloch, A.H. Windle, B.F.G. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **130**, 130 (2008).
19. M.S. Amera, T.K. Todd, J.D. Busbee, Materials Chemistry and Physics **130**, 90 (2011).
20. V. Krishnan, Y. Kasuya, Q. Ji, M. Sathish, L. Kumar Shrestha, S. Ishihara, K. Minami, H. Morita, T. Yamazaki, N. Hanagata, K. Miyazawa, S. Acharya, W. Nakanishi, J.P. Hill, K. Ariga. ACS Appl. Mater. Interfaces **7**, 15667 (2015).
21. S. Zheng, X. Lu, RSC Advances **5**, 38202 (2015).
22. L.K. Shrestha, J.P. Hill, T. Tsuruoka, K. Miyazawa, K. Ariga, Langmuir **29**, 7195 (2013).
23. K. Kato, H. Murata, H. Gonnokami, M. Tachibana, Carbon **107**, 622 (2016).
24. P.-W. Luo, H.-W. Han, C.-S. Yang, L.K. Shrestha, K. Ariga, S. Hsu, Adv. Biosystems **3**, 1800254 (2019).
25. D. Liu, D. Liu, D. Dong, Y. He, J. Liu, B. Liu, Mater Des. **93**, 343 (2016).
26. U.K. Makhmanov, A.M. Kokhkharov, S.A. Bakhramov, Fuller. Nanotub. Car. **27**, No 3, 273 (2019).
27. H. MLiu, Y. Li, L. Jiang, H. Luo, S. Xiao, H. Fang, H. Li, D. Zhu, D. Yu, J. Xu, B. Xiang, J. Am. Chem. Soc. **124**, 13370 (2002).
28. B. Wang, X. Gao, G. Piao, J. Nanomat. **5**, 1 (2013).
29. B. Wang, X. Gao, G. Piao, Mater. Lett. **115**, 82 (2014).
30. L. Zhang, S. Zhou, M. Chen, K. Yin, H. Li, New Carbon Mater. **34**, 238 (2019).