

УДК 539.2:546.26

ФИЗИЧЕСКИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ И ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

В. Г. Удовицкий¹, Н. И. Слипченко², А. Ю. Кропотов¹, Б. Н. Чичков³

¹Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,
Харьков,

²Харьковский национальный университет радиоэлектроники,
Харьков,

³Лазерный центр в Ганновере (Германия),
Ганновер

Поступила в редакцию 21.09.2017

Углеродные нанотрубки (УНТ) уже много лет изучаются и используются в электронике для изготовления различных устройств. В настоящее время большинство разработанных практических применений УНТ в электронике основаны на использовании их тонких пленок. Существует два метода нанесения тонких пленок УНТ на различные подложки — осаждение различными методами ранее синтезированных нанотрубок и непосредственный синтез УНТ на подложках. Нанесение тонких пленок из УНТ в соответствии с первым из вышеуказанных способов осуществляется в основном с использованием их дисперсий в различных жидкостях. Обсуждаются современные физические, химические и плазмохимические методы для функционализации и диспергирования УНТ в воде и неводных жидкостях. Наибольшее внимание уделяется ультразвуковым и плазменным методам, а также другим физическим и химическим приемам.

Ключевые слова: гибкая электроника, наноэлектроника, углеродная электроника, углеродные нанотрубки, функционализация, дисперсия, тонкие пленки.

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ПЛАЗМОХІМІЧНІ МЕТОДИ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ТА ДИСПЕРГУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В ЕЛЕКТРОНІЦІ

В. Г. Удовицький, М. І. Сліпченко, О. Ю. Кропотов, Б. М. Чичков

Вуглецеві нанотрубки (УНТ) вже багато років вивчаються і використовуються в електроніці для виготовлення різних пристроїв. В даний час більшість розроблених практичних застосувань УНТ в електроніці засновані на використанні їх тонких плівок. Існує два методи нанесення тонких плівок УНТ на різні підкладки — осадження різними методами раніше синтезованих нанотрубок і безпосередній синтез УНТ на підкладках. Нанесення тонких плівок УНТ відповідно до першого з вказаних вище способів здійснюється в основному з використанням їх дисперсій в різних рідинах. Обговорюються сучасні фізичні, хімічні і плазмохімічні методи для функціоналізації і диспергування УНТ в воді і неводних рідинах. Найбільша увага приділяється ультразвуковим та плазмовим методам, а також іншим фізичним та хімічним прийомам.

Ключові слова: гнучка електроніка, наноелектроніка, вуглецева електроніка, вуглецеві нанотрубки, функціоналізація, дисперсія, тонкі плівки.

PHYSICAL, CHEMICAL AND PLASMOCHEMICAL METHODS OF FUNCTIONALIZATION AND DISPERSION OF CARBON NANOTUBES FOR THEIR APPLICATION IN ELECTRONICS

V. G. Udovitskiy, N. I. Slipchenko, A. Yu. Kropotov, B. N. Chichkov

Carbon nanotubes (CNTs) have been studied for many years and used in the electronics for the manufacture of various devices. At present, most of the developed practical applications of CNTs in electronics are based on the use of their thin films. There are two methods of deposition thin films of CNTs on different substrates — the deposition by different methods of previously synthesized nanotubes and directly synthesis of CNTs on substrates. The deposition of thin CNTs films according to the first of the above methods is carried out mainly using their dispersions in various liquids.

Contemporary physical, chemical and plasma-chemical methods for functionalization and dispersion of CNTs in water and non-aqueous liquids are discussed. Most attention is paid to ultrasonic and plasma techniques, as well as other physical and chemical techniques.

Keywords: flexible electronics, nanoelectronics, carbon electronics, carbon nanotubes, functionalization, dispersion, thin films.

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью развития электроники на современном этапе является значительная активизация исследований по созданию различных гибких устройств макро-, микро- и наноэлектроники, которые относятся к новому направлению электроники, называемой гибкой или мягкой электроникой (flexible, soft electronics). Такие электронные устройства благодаря своей гибкости, прочности, сравнительно простой, дешевой и высокопроизводительной технологии изготовления, экологичности и пр. имеют много преимуществ перед традиционными жесткими элементами на основе кристаллов кремния или других неорганических полупроводников при создании, например, дисплеев, солнечных элементов, различных сенсоров, устройств бытовой электроники и пр. [1, 2]. По прогнозам аналитиков известной исследовательской фирмы Grand View Research, Inc.(USA) глобальный рынок гибкой электроники в ближайшее десятилетие будет активно развиваться и к 2024 году достигнет 87,21 млрд. долларов США [3]. Ожидается, что наиболее динамичный рост этого рынка будет наблюдаться в странах Азиатско-Тихоокеанского региона. Это иллюстрируется номограммой рис. 1, на которой приведены уже фактически имеющиеся и прогнозные данные по развитию в странах этого региона гибких электронных устройств по различным секторам электроники — бытовая электроника, автомобильная электроника, электроника для здравоохранения, промышленная электроника, другая электроника [3].

При создании гибких электронных устройств большими преимуществами обладают и используются на практике наноматериалы с высоким аспектным соотношением — т.н. одномерные (1D) материалы [4]. Типичными представителями таких материалов являются однослойные и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), которые уже сейчас нашли очень

широкое применение в электронике, а также и в других областях науки, техники, медицины, промышленности и пр. [5–10].

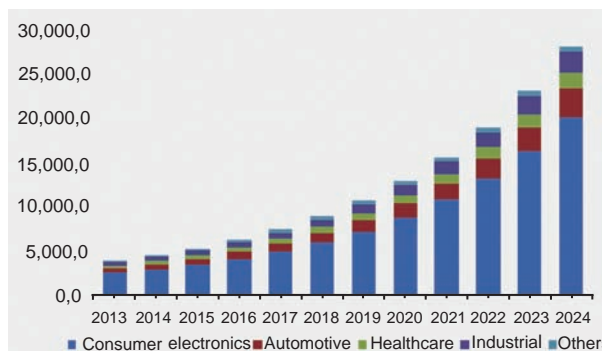


Рис. 1. Фактические данные и прогноз развития рынка (в млн. долл. США) гибких электронных приборов по различным секторам электроники

Господствующий в технологии электронных приборов, фактически начиная с момента изобретения транзистора, принцип уменьшения размеров отдельных элементов и увеличения плотности упаковки привел сейчас к очень впечатляющим результатам — преодолен миллиардный барьер количества транзисторов в одном ЧИПе, а один из ведущих производителей ЧИПов Intel сообщил, что в 2017 году уже начал выпуск изделий с использованием 10-нанометровой технологии, в 2018 г планирует использовать 7-нанометровую технологию, а в 2021 — 5-нанометровую. «Гонка миниатюризации» полупроводниковой технологии продолжается и значительные успехи в ней имеют также и ряд других компаний-производителей, в частности, Samsung, TSMC и др. [11]. На номограмме рис. 2 приведены фактические данные и прогноз развития мирового рынка (в млрд. долл. США) полупроводниковых приборов, выпущенных по технологиям с различными минимальными характеристическими размерами [11].

Достигнутые результаты кремниевой технологии, если рассматривать прогресс за последние годы, который подчиняется все еще действующему закону Мура, очень впечатляют и микроэлектроника сейчас фактически все больше становится

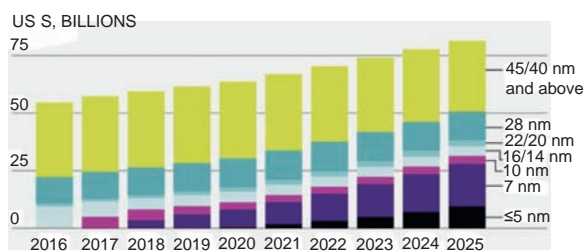


Рис. 2. Фактические данные и прогноз развития мирового рынка (в млрд. долл. США) полупроводниковых приборов, выпущенных и планируемых к выпуску, по технологиям с различными минимальными характеристическими размерами

нанoeлектроникой. Однако дальнейшее развитие нанoeлектроники просто путем уменьшения конструктивных размеров отдельных элементов и увеличения плотности их упаковки, как это было в полупроводниковой технологии много лет до настоящего времени, становится уже практически невозможным. Дальнейшее движение по этому пути сопряжено с огромными и постоянно возрастающими технологическими трудностями, неизбежно влекущими также и значительное повышение стоимости технологий, но самое главное — на пути дальнейшей миниатюризации существуют непреодолимые фундаментальные физические ограничения, обусловленные законами квантовой физики. Поэтому применение в электронике новых материалов, в частности, углеродных (фуллеритов, УНТ и графенов), открывает новые перспективы ее развития, поскольку они делают возможным создание элементов, обладающих наноразмерами, а также во многих случаях фактически другой идеологией их построения и функционирования. Это привело к возникновению в электронике на рубеже тысячелетий активно развивающегося сейчас направления, называемого термином «углеродная электроника», концепция которой предполагает возможность изготовления различных электронных приборов исключительно только из углеродных материалов. Углеродной электронике многие специалисты предсказывают сейчас большое будущее [12–15] и оно покажет — оправдаются ли эти прогнозы?

При создании электронных устройств на основе УНТ используются различные технологические подходы и решения,

разработанные конкретно для производства того или иного прибора. В настоящее время уже созданы, практически реализованы и опубликованы технологии изготовления многих электронных приборов на основе УНТ, вплоть до одноэлектронных транзисторов [16, 17]. Однако производство нанoeлектронных приборов, требующих манипулирования с отдельными УНТ, позиционирования и встраивания их в твердотельную схему в заданном месте, а также обеспечения надежной электрической коммутации с ними, представляет собой довольно сложную технологическую задачу, которая, несомненно, будет решена в обозримом будущем. Поэтому в настоящее время подавляющее большинство разработанных практических применений УНТ в электронике базируется на использовании массивов УНТ, многие технологические методы работы с которыми сейчас уже хорошо отработаны и продолжают совершенствоваться. [18, 19].

Наиболее удобно и технически целесообразно получать массивы из УНТ по тонкопленочной технологии, т. е. в нужном месте твердотельной схемы наносить тонкие или толстые пленки (слои, сети) из УНТ с требуемыми характеристиками. Технологий нанесения тонких пленок из УНТ известно несколько. Эти технологии рассмотрены, например, в обзорных работах [20–25] и других публикациях. Их можно разделить на две большие группы: 1 — нанесение пленок на подложки различными способами из ранее синтезированных УНТ; 2 — синтез (выращивание) пленок из УНТ непосредственно на требуемой подложке.

Целью настоящей работы является обзор существующих методов функционализации и диспергирования УНТ с целью последующего нанесения из таких дисперсий тонких пленок (слоев, сетей) УНТ на различные подложки.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНOK УНТ ПУТЕМ НАНЕСЕНИЯ НА РАЗЛИЧНЫЕ ПОДЛОЖКИ РАНЕЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ УНТ

Методы получения тонких пленок УНТ путем нанесения на различные подложки ранее синтезированных (т. е. уже имеющихся)

нанотрубок, которые относятся к первой из двух вышеупомянутых групп, сейчас довольно хорошо разработаны и часто используются. Наибольшую группу этих методов составляют т.н. «мокрые методы». Суть их состоит в том, что приготавливаются специальные жидкие составы, в которые вводятся ранее синтезированные УНТ. При этом следует иметь в виду, что при всех ныне существующих методах синтеза УНТ образуются, как правило, их массивы, содержащие нанотрубки различных типов — однослойные, многослойные, с различной хиральностью и размерами, с различным количеством дефектов, примесей и т. д. Это значит, что в таком большом массиве присутствуют УНТ с различными электрофизическими свойствами — однослойные, многослойные, металлические, полупроводниковые и т. д. В синтезированном материале, не подвергнувшись какой-либо обработке, содержание самих УНТ может сильно варьироваться и в зависимости от используемого метода синтеза составлять от единиц до нескольких десятков процентов [26]. Оставшуюся часть составляют примеси других углеродных наноструктур (частиц сажи, графита, графена, фуллеренов, онионов, конусов и т. п.), а также частицы использованного в процессе синтеза металла-катализатора и пр. Поэтому после синтеза углеродного материала, содержащего УНТ, на первом этапе последующих обработок этого материала решается задача его очистки, т. е. удаления из него всевозможных примесей. После удаления примесей во многих случаях требуется решить также важную технологическую задачу — разделить УНТ по их свойствам, например, типу проводимости (полупроводниковые или металлические), количеству слоев (однослойные, двухслойные или многослойные), длине и пр. После завершения этих операций полученные УНТ подвергаются тщательной характеристике (аттестации). Все указанные выше процессы — очистки, разделения по свойствам и характеристике УНТ, применяемые для изготовления электронных приборов, очень важны и им уделяется особое внимание. В настоящее время они уже довольно хорошо разработаны и продолжают совершенствоваться. Рассмотрение вопросов,

касающихся синтеза, очистки, разделения по типам и характеристике свойств УНТ выходит за рамки данной работы, но им посвящено много публикаций, в частности, обзорного характера, например, [26–30] и др.

2. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДИСПЕРСИЙ УНТ

Одним из наиболее важных этапов при реализации «мокрых методов» является приготовление жидких составов («растворов», дисперсий), содержащих УНТ, которые затем уже наносятся на подложку. Трудность на данном этапе состоит в том, что УНТ, также как и графены, являются нерастворимыми веществами и это существенно затрудняет их использование для получения пленок, волокон и разнообразных композитов.

2.1. Проблема «растворимости» УНТ

Проблеме солюбилизации УНТ и обеспечения длительной стабильности их «растворов» (дисперсий) уделяется серьезное внимание исследователей. В литературе сейчас ведется дискуссия по поводу обоснованности использования по отношению к УНТ и другим углеродным наноструктурам терминов «растворение» или «диспергирование» [31–33]. Например, авторы [32], а также и многие другие, считают, что применительно к УНТ более правильно использовать термины «диспергирование» и «дисперсия», а авторы [33] считают, что более уместным был бы термин «солюбилизация» — образование более или менее устойчивых суспензий агрегатов трубок. Не втягиваясь в данной работе в терминологическую дискуссию (оставим ее профессиональным химикам, которые со временем, несомненно, придут к устоявшейся терминологии) будем далее применительно к УНТ применять более часто используемые в публикациях термины — «диспергирование» и «дисперсия», подразумевая под ними разделение агрегатов из УНТ на более мелкие агрегаты (или даже отдельные УНТ) и получение из них двухфазной системы «растворитель-УНТ». Поскольку сейчас еще в публикациях используются как термины «растворение» (dissolution), «раствор» (solution) УНТ [34], так и «дисперсия» [35], то считаем корректным далее при упоминании конкретных работ использовать

именно те термины, которые использовали авторы этих работ.

Анализ публикаций, в частности [31, 36–39], показывает, что сейчас на практике для приготовления дисперсий УНТ и графенов используются различные подходы. В недавно изданной интересной монографии [31] авторы все методы, используемые для солюбилизации и диспергирования УНТ, классифицировали на три большие группы: физические, химические и биологические. Эта классификация весьма удобна для систематизации очень большого объема информации по данной теме. При этом следует иметь в виду, что такая классификация (впрочем, как и любая другая классификация) в определенной мере является довольно условной, т.к. очень часто какой-либо конкретно взятый метод невозможно отнести только к одной группе. Например, обработка поверхности твердых тел или наноструктур в плазме традиционно относится к физическим методам, однако при этом ведь часто происходят не только физические, но и химические превращения. Кроме того, во многих технологиях одновременно используются как химические, так и физические методы, например, диспергирование УНТ в среде, содержащей поверхностно-активные вещества (ПАВ) или другие химические модификаторы, с использованием активирующего воздействия ультразвука. Подробный анализ всех методов, используемых для солюбилизации и диспергирования УНТ, выходит за рамки данной работы. Рассмотрим кратко лишь те методы и процессы, которые наиболее часто применяются на практике.

2.2. Функционализация поверхности УНТ

Анализ публикаций показывает, что для обеспечения возможности приготовления стабильных дисперсий УНТ наиболее часто используется модифицирование (функционализация) их поверхности. Цель этой операции состоит в химической прививке (с образованием ковалентной связи) к поверхности УНТ различных функциональных групп, которые обеспечивают возможность их диспергирования в воде или других растворителях. Функционализация УНТ может

также осуществляться путем физической адсорбции на их поверхности различных функциональных групп без образования ковалентной связи этих групп с поверхностью нанотрубки — это т. н. нековалентная функционализация. Вместе с тем, следует иметь в виду, что функционализация (особенно ковалентная) может существенно изменять электрофизические свойства УНТ, поэтому при нанесении пленок из функционализированных нанотрубок на заключительных стадиях процесса довольно часто необходимо выполнять операции по удалению введенных функциональных групп. Это увеличивает число стадий процесса, снижает выход целевых продуктов, а во многих случаях — и их качество, поскольку полное удаление некоторых функциональных групп возможно только в жестких условиях.

Для глубокого ознакомления с методами и методиками функционализации УНТ можно рекомендовать кроме уже упомянутой монографии [31] также довольно полные обзоры [33, 36, 39–44] и диссертацию [45]. В большом и подробном обзоре [33] авторы все методы функционализации УНТ разделили на три большие группы, которые, в основном, рассматриваются и в других обзорах: функционализация низкомолекулярными соединениями (ковалентная), нековалентное модифицирование поверхностно-активными веществами, функционализация полимерами (ковалентная и нековалентная). Для ковалентной функционализации УНТ могут использоваться различные химические реакции, например, — окисления, амидирования, циклоприсоединения, алкилирования, галогенирования и аминирования и другие [33].

2.2.1. Применение при функционализации и диспергировании УНТ поверхностно-активных веществ и ультразвуковой активации

Одной из характерных особенностей УНТ является их стремление к агрегатированию, т.е. к сборке в пучки (связки, bundles). Обусловлено это существующим между ними Ван-дер-ваальсовым притяжением, энергия которого для одностенных УНТ составляет приблизительно 500 эВ/мкм контакта

между трубками [46]. Поэтому при любом методе синтеза и очистки УНТ представляют собой не смесь отдельных нанотрубок, а смесь переплетенных между собой пучков из УНТ. На рис. 3 приведен СЭМ-снимок полученных нами дуговым методом связок из УНТ, которые переплелись между собой, а на рис. 4 — очень удачный и часто цитируемый ПЭМ-снимок торца одной из связок УНТ, показывающий, что она состоит из множества отдельных нанотрубок [47].

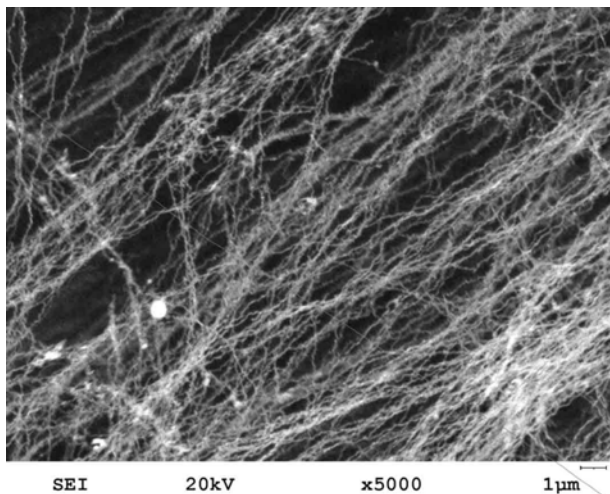


Рис. 3. СЭМ — снимок переплетенных между собой связок из УНТ

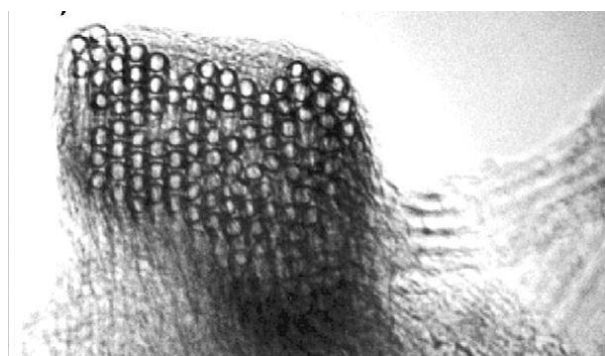


Рис. 4. ПЭМ-снимок торца одной из связок, образованных отдельными УНТ

Для получения стабильных дисперсий из УНТ необходимо «распутать» эти «хитросплетения», а отдельные пучки (связки) разрушить и не дать возможности им образоваться вновь. Весьма успешно эта задача решается путем введения в дисперсионную среду с УНТ различных ПАВ и воздействию на нее ультразвукового излучения. Молекулы ПАВ, как правило, прикрепляются к поверхности УНТ своими гидрофобными хвостами, а гидрофильные головки этих молекул ориентируются в сторону растворителя,

обеспечивая тем самым разделение связок УНТ на отдельные нанотрубки и их равномерное распределение в дисперсионной среде. Вопросы использования ПАВ при модификации и диспергировании УНТ подробно рассматриваются в [33, 35, 48–50]. В [35] проведено изучение эффективности различных типов ПАВ и сделан вывод о том, что наиболее эффективными являются биополимеры и катионные ПАВ. Методами малоугловой рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и оптической спектроскопии было доказано, что связки УНТ в дисперсии расщепляются до отдельных нанотрубок.

В обзоре [48] был предложен механизм разрушения связок из УНТ и их диспергирования в среде растворителя с ПАВ при воздействии ультразвука. Схематически он иллюстрируется на рис. 5. Согласно предложенному механизму в растворителе (дисперсионной среде) УНТ изначально находятся в связках (рис. 5а); далее за счет воздействия УЗ на концах связок создаются высокие сдвиговые напряжения и под воздействием этих напряжений происходит локальный сдвиг (расщепление) связок и образование зазоров между нанотрубками на концах связок (б); по мере адсорбции молекул ПАВ на поверхности УНТ величина зазора увеличивается (с); молекулы ПАВ адсорбируются на всей поверхности нанотрубок, отделяя при этом их друг от друга, и образуется

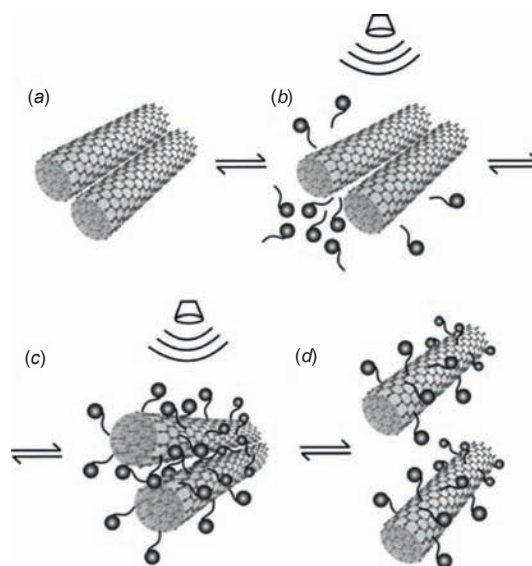


Рис. 5. Схематическое изображение механизма образования дисперсии из УНТ в среде с ПАВ при воздействии ультразвука

дисперсия, которая может стабильно существовать определенное время уже без воздействия ультразвука (*d*).

В [49] проведено сравнительное исследование эффективности четырех различных ПАВ (Triton X-100, Tween 20, Tween 80 и додецилсульфат натрия (SDS)) для диспергирования многослойных УНТ. Авторы сделали вывод о том, что наибольшей эффективностью обладал Triton X-100, а наименьшей — додецилсульфат натрия. В [50] также было выполнено сравнительное исследование диспергирующей способности четырех различных типов ПАВ и полученные результаты интерпретированы исходя из структуры молекул использованных соединений.

Для диспергирования УНТ могут применяться много разных соединений, относящихся к различным типам ПАВ, как неионогенным, так и анионным или катионным, а также биополимерам и пр. Используются также смеси из ПАВ различных типов, например, катионных и анионных. При этом было установлено, что при использовании смесей из ПАВ различных типов наблюдается синергетический эффект, что обеспечивает эффективное диспергирование УНТ при меньшей общей концентрации ПАВ [51, 52]. Химия и технология ПАВ постоянно развиваются и создаются новые соединения. В последние годы были разработаны т.н. структурированные ПАВ, получившие название «гемини» ПАВ (Gemini surfactants), которые состоят из двух молекул ПАВ, соединенных между собой различными спейсерными группами. ПАВ такого типа также могут использоваться для эффективного диспергирования УНТ [53, 54]. УНТ, а также различные материалы на их основе (включая и тонкие пленки) имеют большие перспективы использования в медицине [55]. В связи с этим актуальной также является задача их диспергирования в воде и в различных биологических жидкостях. При этом могут использоваться только не токсичные и биосовместимые соединения и субстанции. Это может быть обеспечено, например, использованием в качестве дисперсантов различных биомолекул [56].

Следует отметить, что процесс диспергирования УНТ с использованием ПАВ при воздействии ультразвука является многофакторным. На конечный результат влияет много факторов — тип дисперсионной среды (растворителя), тип ПАВ, его концентрация, температура в ванне, а также, несомненно, и характеристики используемого УЗ-излучения — частота, мощность, длительность периода обработки и пр. Поэтому должен выполняться поиск оптимальных условий диспергирования [57]. При этом нужно учитывать еще и то, что материал, содержащий УНТ, которые нужно диспергировать, также может быть разным. Поэтому условия, которые являются оптимальными для одного материала, могут не быть таковыми для другого исходного материала или для другого растворителя.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УНТ

3.1. УЗ-диспергирование в электрическом поле УНТ, не подвергавшихся ковалентной или нековалентной функционализации

Выше уже рассматривалось применение УЗ-излучения, которое относится к физическим методам, применяемым совместно с химическими методами функционализации для повышения их эффективности. Особый интерес, особенно для технологии изготовления электронных приборов на основе УНТ, представляет получение дисперсий из нанотрубок, не подвергавшихся ковалентной или нековалентной функционализации. Преимущества использования таких дисперсий очевидны — в них нанотрубки обладают своими характеристическими электрофизическими свойствами, которые могут существенно изменяться при функционализации, и на завершающем этапе технологии не нужно будет решать задачу удаления модифицирующих агентов. В работе [58] было предложено выполнять диспергирование УНТ при одновременном воздействии на них ультразвукового и электрического полей. На рис. 6 показано устройство установки, в которой выполнялось такое диспергирование.

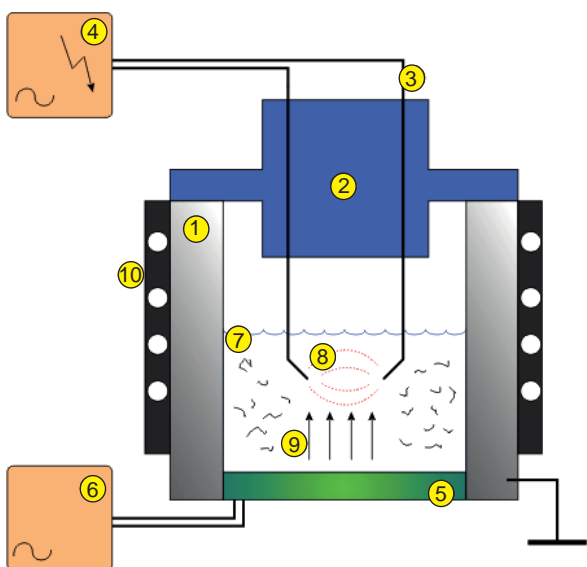


Рис. 6. Устройство для диспергирования УНТ при воздействии ультразвука в электрическом поле: 1 — стальная камера, 2 — крышка из фторопласта, 3 — электроды, 4 — источник питания для создания электрического поля, 5 — УЗ-излучатель, 6 — блок питания УЗ-излучателя, 7 — дисперсионная среда, 8 — силовые линии электрического поля, 9 — звуковые волны, 10 — нагреватель/теплоотводящий радиатор

Авторы в качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду, ацетон и изопропиловый спирт объемом 10 мл. Масса введенных в растворитель УНТ — 0,01 г. Максимальное напряжение в амплитуде электрического поля между электродами составляло 30 кВ. Особенностью эксперимента было то, что использовался мегавльтразвук — частота колебаний составляла 1,65 МГц (обычно для диспергирования используют ультразвук с частотой до 150 кГц). Авторы отмечают интересную особенность полученных ими результатов — при изменении электрического поля можно было наблюдать как диспергирование, так и агрегатирование УНТ. Наилучшие результаты диспергирования, которые оценивали спектральным методом, было получено в воде — дисперсии были однородными и сохранялись более 30 минут. Предложенный метод представляется интересным, однако он не нашел еще широкого применения — возможно из-за достаточно сложной технической реализации, обусловленной необходимостью применения мегавльтразвука и высокого напряжения, а также из-за сравнительно незначительного периода сохранности дисперсий.

Дисперсии УНТ, полученные только методами механического или электрического воздействия (без функционализации поверхности нанотрубок) в воде или органических растворителях, т. е. в дисперсионных средах с невысокой вязкостью, сохраняются незначительное время — от нескольких минут до нескольких десятков минут. После этого за счет взаимного притяжения неизбежно происходит агрегатирование УНТ и их седиментация. Более успешно осуществляется диспергирование физическими методами (в основном с помощью ультразвука) не функционализированных УНТ в средах с большой вязкостью [59]. Такие среды используются, например, для получения композитных материалов на основе различных смол, цементного теста и пр., однако дисперсионные среды с большой вязкостью в рамках рассматриваемого вопроса интереса не представляют.

3.2. Плазменные методы функционализации УНТ

Уже несколько десятилетий ионно-плазменные процессы широко используются в различных областях науки и техники и они стали эффективным, надежно работающим инструментом, во многих технологиях. Довольно подробные обзоры (дорожные карты), касающиеся достижений и перспектив использования плазменных технологий в различных областях науки и техники содержатся в [60, 61]. При этом анализ этих обзоров, опубликованных с разрывом всего 5 лет (2012 и 2017 гг.), позволяет увидеть очевидный прогресс в развитии плазменных технологий и расширении областей их применения даже за такой короткий период. Трудно переоценить роль ионно-плазменных процессов в электронике, особенно в технологии изготовления наноэлектронных устройств. Ведь на самом деле ионно-плазменные процессы относятся к процессам, в которых рабочим инструментом являются отдельные заряженные или нейтральные частицы (атомы, ионы, электроны, радикалы), т.е. это инструмент, который работает на наноуровне, и поэтому по своему механизму является нанотехнологическим инструментом. Важно только научиться правильно им пользоваться.

Особое место ионно-плазменные процессы занимают также и в технологии производства различных наноматериалов и наноструктур, в частности, углеродных. Этим вопросам посвящен ряд интересных монографий и обзоров [62–66].

Роль различных плазменных технологий в открытии и последующем лавинообразном увеличении количества работ, посвященных синтезу, исследованию и применению новых углеродных наноструктур — фуллеренов, углеродных нанотрубок и графенов можно назвать уникальной, т.к. трудно назвать другие (не плазменные) методы, которые так широко применялись бы в этой области. Широко применяются плазменные процессы и для функционализации УНТ с целью их диспергирования. По сравнению с функционализацией УНТ путем их химической обработки, в частности, в сильных неорганических кислотах, плазменная обработка имеет ряд важных преимуществ. Они состоят в том, что обработка поверхности УНТ содержащимися в плазме возбужденными частицами, радикалами, электронами, ионами, а также воздействие УФ-излучения позволяют обеспечить уменьшение времени обработки, расширить возможности выбора радикалов и функциональных групп, которые могут модифицировать поверхность, практически исключить загрязнение УНТ нежелательными примесями, исключить или свести к минимуму количество дефектов, вносимых в УНТ при их обработке (это, впрочем, зависит от режимов и длительности обработки), повысить экологическую безопасность технологии и пр. [67–70].

Анализ публикаций показывает, что для плазменной обработки УНТ используются различные виды плазм (по методам их возбуждения и поддержания), различные плазмообразующие газы и примеси к ним, различные режимы обработок, различные конструктивные решения установок и пр. Наиболее часто для функционализации УНТ с целью их диспергирования применяется т.н. «кислородная» плазма, т.е. плазма, возбуждаемая в среде, содержащей кислород или кислородсодержащие соединения [67, 71–75]. Такая обработка позволяет сформировать на поверхности УНТ различные

кислородсодержащие группы, например, гидроксильные ($-\text{OH}$), карбоксильные ($-\text{COOH}$), карбонильные ($-\text{CO}-$) и др. Это придает нанотрубкам гидрофильные свойства и хорошую диспергируемость в жидких средах. Дисперсии, полученные из функционализированных в кислородсодержащей плазме УНТ, имеют хорошую стабильность и могут длительное время храниться без существенного ухудшения свойств, что важно для их практического применения. В [72] исходные многослойные УНТ в порошкообразном виде обрабатывались в кислородсодержащей плазме, возбужденной поверхностными электромагнитными волнами (в качестве плазмообразующей использовалась газовая смесь Ar/O_2). Варьировались мощность, вводимая в плазму, расход газа, время обработки. Нанотрубки исследовали до и после обработки методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рамановской спектроскопии (РС) и сканирующей полевой эмиссионной микроскопии (СПЭМ). Дисперсии в деионизированной воде с обработанными таким образом УНТ (концентрация 0,5 г/л) не расслаивались даже через 20 дней после их приготовления (рис. 7).

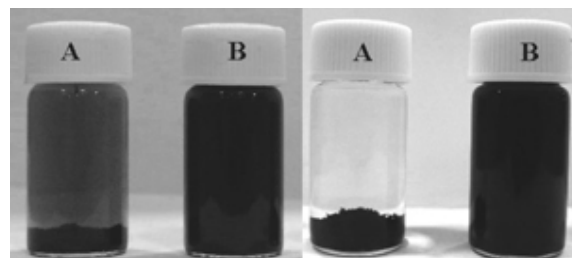


Рис. 7. Дисперсии многослойных УНТ в деионизированной воде: А — нанотрубки плазменной обработке не подвергались, В — нанотрубки подвергались плазменной обработке, А и В слева — через 15 минут после изготовления дисперсии, А и В справа — через 20 дней после изготовления дисперсии

При обработке УНТ в плазме, также возбужденной поверхностными электромагнитными волнами, но с использованием в качестве плазмообразующей смеси $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$, наблюдали подобный результат [68, 73]. Схема установки, используемая для обработки УНТ в плазме, возбуждаемой поверхностными электромагнитными волнами, показана на рис. 8 [73].

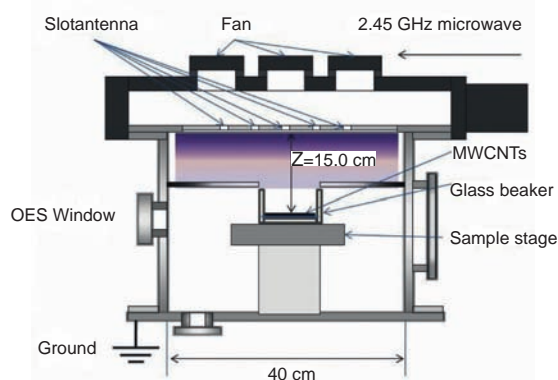


Рис. 8. Схема установки для обработки УНТ в плазме, возбуждаемой поверхностными электромагнитными волнами

В работах [74, 75] с использованием современных методов исследования — РФЭС, РС, СПЭМ, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) тщательно исследовались те изменения, которые происходят на поверхности УНТ при их обработке в плазме в зависимости от характеристик самой плазмы, времени обработки, расположения контейнера с УНТ внутри камеры с плазмой и пр. Полученные результаты подтвердили, что все перечисленные факторы могут существенно влиять на конечный результат и должны учитываться и оптимизироваться в технологическом процессе, т. к. без этого может быть получен и отрицательный конечный результат, вплоть до частичного разрушения или даже сгорания УНТ, подвергнутых плазменной обработке.

Для целей плазменной функционализации УНТ кроме упомянутой выше плазмы, возбуждаемой поверхностными электромагнитными волнами, используются также и плазмы других типов (по методам их возбуждения) — плазма ВЧ-индукционного разряда (индукционная плазма) [76, 77], плазма ВЧ-емкостного разряда (емкостная плазма) [78, 79], плазма диэлектрического барьерного разряда (ДБР-плазма) [69, 71, 80–83], плазма электронного циклотронного резонанса (ЭЦР-плазма) [84–88]. В [76] для обработки многослойных УНТ использовалась индукционная H_2O плазма. Авторы отмечают, что чисто H_2O -плазма интенсивно химически взаимодействует с УНТ, что приводит к модификации их поверхности кислородсодержащими

группами. В H_2O -плазме происходит также и физическая бомбардировка поверхности нанотрубок протонами, но результат такой бомбардировки значительно слабее, чем в случае использования в качестве плазмообразующего газа смеси Ar/H_2O . В смеси с Ar нанотрубки подвергаются бомбардировке его ионами и это может привести к появлению дефектов или разрушению нанотрубок. В работе [77] обработку многослойных УНТ выполняли в ВЧ-индукционной плазме (13,56 МГц), возбуждаемой в средах, содержащих O_2 , NH_3 или CF_4 . Методом РФЭС исследовалось влияние мощности плазмы, типа газа, давления, времени обработки, а также расположения обрабатываемых образцов в камере с плазмой на тип и количество функциональных групп (гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, аминных, фторидных и пр.) на поверхности нанотрубок после их обработки. Авторы отмечают, что при оптимальном выборе параметров процесса поверхность УНТ можно функционализировать самыми разными группами, которые требуются для тех или иных применений УНТ. В то же время, при неправильном выборе параметров процесса вместо функционализации поверхности УНТ может происходить их химическое травление. Это также важно с учетом того, что в технологии производства приборов на основе массивов УНТ процесс их травления (или разного рода содержащихся в них примесей) также может найти применение.

С целью модификации плазменной обработке могут подвергаться не только исходные УНТ в порошкообразном виде, но и образованные ими различные структуры. В работе [78] выполнено тщательное аналитическое исследование осажденных на бумаге пленочных массивов из УНТ до и после их плазменной обработки. Использовалась емкостная плазма (13,56 МГц, расстояние между электродами 40 мм), которая возбуждалась в средах, содержащих Ar , H_2 , O_2 , H_2O в чистом виде или в различных комбинациях и концентрациях. Варьировались мощность плазмы, время обработки, состав среды. В работе [79] исследовали воздействие емкостной плазмы (13,56 МГц, расстояние между электродами 50 мм, плазмообразующая

среда — Ar , O_2 , Ar/O_2) на лес из вертикально упорядоченных УНТ. Результаты, полученные в этих работах, свидетельствуют о широких возможностях модификации путем плазменной обработки свойств не только исходных УНТ, но и различных структур из них, а также и предостерегают о необходимости тщательного подхода к выбору и оптимизации параметров такой технологической операции.

В последние годы существенный интерес специалистов вызывает ДБР-плазма, которая находит все более широкое применение в различных плазменных технологиях, в том числе, и для синтеза различных наноструктур [80]. Для желающих более подробно ознакомиться с вопросами, касающимися практического использования ДБР-плазмы в различных плазменных технологиях, можно рекомендовать недавно опубликованный большой обзор [81]. ДБР-плазма используется также и для функционализации УНТ. В [69] проведено сравнительное исследование УНТ, подвергнутых кислотной обработке (концентрированная HNO_3) и в ДБР-плазме в следующих средах: воздух, He , CO_2 , NH_3 и их различные смеси. Авторы отмечают, что плазменная обработка приводила к функционализации поверхности УНТ кислородсодержащими группами и была менее деструктивной, чем химическая обработка в HNO_3 . Аналогичный вывод был сделан и в работе [82], но при этом авторы отметили, что дисперсии, приготовленные из УНТ, модифицированных обработкой в HNO_3 , более длительное время сохраняли свои свойства, чем дисперсии из нанотрубок, подвергнутых плазменной модификации (рис. 9).

В [71] было установлено, что обработка УНТ в кислородсодержащей среде в ДБР-плазме (15Вт, 40 мин) приводила к увеличению на поверхности нанотрубок атомарного содержания кислорода с 1,9% до 7,47 %, а удельной поверхности нанотрубок — с $125 \text{ м}^2/\text{г}$ до $156 \text{ м}^2/\text{г}$. Авторы предложили возможный механизм протекания процессов при такой обработке, предполагающий, что на первом этапе обработки активные частицы плазмы атакуют прежде всего дефектные участки на поверхности УНТ и переводят

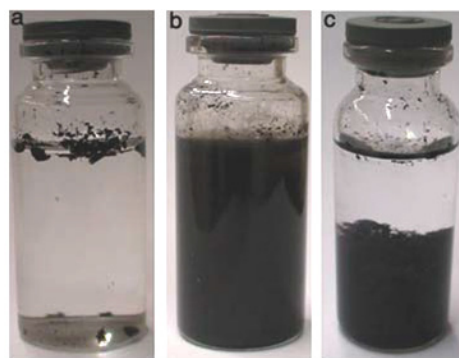


Рис. 9. Вид дисперсий УНТ (0,5 мг/мл) через 3 недели после УЗ-диспергирования: *a* — УНТ функционализации не подвергались; *b* — УНТ подвергались обработке в HNO_3 , *c* — УНТ подвергались функционализации в ДБР-плазме

углеродные атомы на этих участках с sp^2 в sp^3 -гибридизацию за счет образования связей этих атомов с различными кислородсодержащими группами, например OH , COOH . По истечении определенного времени обработки (приблизительно 10 мин) при дальнейшем продолжении обработки происходит воздействие активных частиц плазмы уже на эти кислородсодержащие группы с образованием CO_2 и H_2O , которые могут покинуть поверхность. В [83] многослойные УНТ обрабатывали также в ДБР-плазме (50–80 Вт, среда — Ar/O_2). Авторы установили, что при мощности плазмы 50 Вт количество кислородсодержащих групп на поверхности УНТ (C=O , C-O , O-COO) возрастало только в первые 10 минут обработки. Процентное содержание O_2 в плазмообразующем газе не влияло на его количественное содержание на поверхности, а увеличение мощности плазмы до 100 Вт приводило к уменьшению количества кислородсодержащих групп на поверхности. Эти результаты, на наш взгляд, хорошо согласуются с упомянутым выше механизмом, предложенным в [71].

Еще одним видом плазмы, которая вызывает все большее внимание специалистов и применение в плазменных технологиях, является ЭЦР-плазма, которая возбуждается при одновременном воздействии на плазмообразующий газ электрического и магнитного полей. Плазменные системы с комбинированными электрическими и магнитными полями находят все большее применение, в частности, и в области нанотехнологий и наноматериалов [84, 85]. В ЭЦР-плазме

по сравнению с плазмами, возбуждаемыми только электрическими полями, благодаря воздействию магнитного поля может быть получена значительно более высокая степень ионизации плазмы при низкой электронной температуре, что часто является важным фактором при синтезе и обработке наноструктур, а также в технологии производства приборов нанoeлектроники. В [86] многослойные УНТ подвергали функционализации в ЭЦР-плазме (плазмообразующая смесь — H_2/O_2) и затем исследовали структуру обработанных УНТ в зависимости от соотношения компонентов этой смеси. Исследования подтвердили, что указанная обработка приводит к эффективной функционализации поверхности кислородсодержащими группами, а структурные изменения обработанных УНТ были незначительными. В [87] этот же коллектив авторов предложил обрабатывать УНТ в два этапа — сначала 5 минут в ЭЦР-плазме, а затем в растворе HNO_3 средней концентрации при УЗ-воздействии на раствор (2 часа). Полученные результаты показывают, что такая двухэтапная обработка УНТ обеспечивает более эффективную функционализацию их поверхности кислородсодержащими группами при минимальном деструктивном воздействии. Интересные результаты представлены в [88]. Авторы в данном исследовании оценивали возможность одновременной очистки и модификации УНТ, полученных дуговым методом. УНТ сначала диспергировали с помощью УЗ в ДМФА, а затем из этой дисперсии наносили их пленки на пластину Si. Полученные пленки из УНТ обрабатывали в ЭЦР-плазме (плазмообразующий газ N_2) или в емкостной ВЧ-плазме и затем сравнивали результаты таких двух обработок. Оказалось, что чистота УНТ после обработки в ЭЦР-плазме составила 96 %, а при обработке в емкостной ВЧ-плазме — 91 %, но при этом нанотрубки во втором случае имели значительно больше дефектов, чем в первом. Угол смачивания капель воды на поверхности исходных УНТ составлял 108 град., а после обработки в ЭЦР-плазме — 72,5 град. (рис. 10). Это свидетельствует о том, что поверхность необработанных УНТ была гидрофобной, а после обработки стала гидрофильной. Авторы отмечают также, что УНТ,

обработанные в емкостной плазме, имели больше дефектов, чем нанотрубки, обработанные в ЭЦР-плазме.

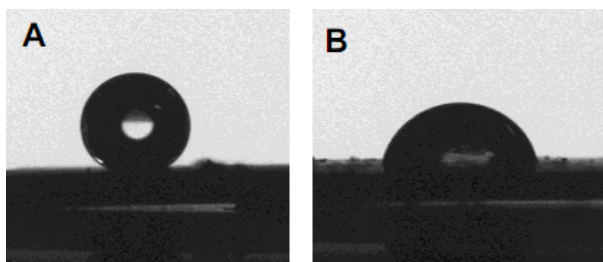


Рис. 10. Фотография капли воды на поверхности необработанных нанотрубок (А) и нанотрубок, подвергнутых обработке в ЭЦР-плазме (В)

Плазменную обработку УНТ можно производить не только в специальном вакуумном оборудовании при пониженном давлении, но и при атмосферном давлении, например, в плазменной струе. В [89] многослойные УНТ подвергали функционализации кислородсодержащими группами путем впрыскивания их дисперсии в зону послесвечения воздушной плазменной струи. Исследования обработанных таким образом УНТ показали, что после обработки атомарная концентрация кислорода на поверхности (в основном в составе гидроксильных и карбоксильных групп) составляет приблизительно 6,6%, морфология УНТ в основном не нарушена. Измерения угла смачивания поверхности обработанных УНТ подтвердили ее хорошую гидрофильность. Этот метод позволяет эффективно и очень быстро (время обработки УНТ было в диапазоне миллисекунд) функционализировать значительное количество материала и поэтому может использоваться в промышленном производстве. Однако для этого, как представляется, следует тщательно изучить вопрос о возможности получения хорошей воспроизводимости результатов функционализации, осуществляемой таким методом. Впрочем, вопрос о воспроизводимости полученных результатов является одним из главных при внедрении той или иной технологии в производство, но на нем авторы рассмотренных выше работ свое внимание, к сожалению, не акцентировали.

В последние годы в физике и технологии плазмы значительное внимание привлекают плазменные процессы

в жидкостях. Это обусловлено огромными возможностями практического применения плазменных процессов в жидких средах в энергетике, аналитической химии, экологии, медицине, машиностроении, при синтезе и обработке новых материалов и пр. Захватывающие возможности, достижения и перспективы использования плазменных процессов в жидкостях хорошо освещены в обзоре [90]. Плазменные процессы в жидкости открывают широкие возможности и для синтеза различных наноструктур и наноматериалов. Следует отметить, что плазма в жидкости (как и в газовых средах) может возбуждаться не только с использованием электрического и магнитного полей, но и путем концентрированного лазерного облучения мишеней. При этом возникает т. н. «лазерная плазма» с помощью которой можно эффективно синтезировать наночастицы различных материалов [91, 92], которые другими методами получить сложно. Для более глубокого знакомства с вопросами, касающимися плазменного синтеза различных наноматериалов в жидких средах, можно рекомендовать обзор [93]. Используются плазменные процессы в жидкости и для обработки УНТ. В [94] получили дисперсии многослойных УНТ путем их плазменной обработки в жидкой смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$. Использовался импульсный разряд в жидкости между двумя вольфрамовыми электродами (напряжение 2,4 кВ, частота 15 кГц, длительность импульсов 15 мкс). Авторы отмечают, что без модификации УНТ очень плохо диспергировались в воде (понадобилось 7 дней и дополнительная химическая обработка чтобы диспергировать 0,185 г нанотрубок), а с применением указанной обработки удалось диспергировать 10 г УНТ в течение двух часов. При исследовании обработанных УНТ методами РС и ПЭМ значительных повреждений их структуры авторы не обнаружили.

Следует отметить еще один вид плазменных процессов и технологий, которые сейчас активно исследуются и практически используются в различных областях. Это микроплазменные процессы, которые развиваются и протекают в небольших объемах и на небольших межэлектродных расстояниях. Различным вопросам микроплазменных

процессов (в публикациях для их обозначения часто используется термин «микроплазма») посвящено сейчас много публикаций. Использование микроплазмы для синтеза функциональных наноматериалов освещено в большом обзоре [95]. Известно также использование микроплазменных процессов, в частности, в воде или водных растворах различных соединений, и для функционализации УНТ. Электрические разряды в воде приводят к образованию различных химически активных атомов, радикалов и соединений — H , O , OH , H_2O_2 , HO_2 , O_3 и пр. При их взаимодействии с находящимися в воде УНТ происходит модификация поверхности нанотрубок различными радикалами и соединениями, в частности, кислородсодержащими. В [96] авторы успешно модифицировали диспергированные в воде многослойные УНТ путем пропускания через нее импульсных искровых разрядов. Однако при этом было замечено, что однослойные УНТ при одинаковых условиях диспергируются не так эффективно, как многослойные УНТ. Учитывая известный факт о том, что пропускание кислорода или аргона через воду способствует более активному образованию в зоне электрических разрядов активных частиц, авторы провели процесс обработки УНТ в воде с пропусканием через нее (в зоне разрядов) мелких пузырьков Ar , N_2 или O_2 [97]. Результат оказался положительным — диспергируемость однослойных УНТ существенно улучшилась. На рис. 11 приведена фотография микроразрядов в емкости

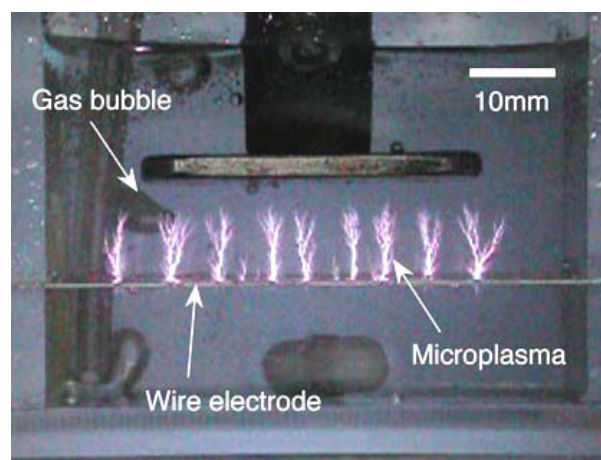


Рис. 11. Фото микроразрядов в емкости с водой, в которой диспергируются УНТ

с водой, в которой диспергированы УНТ, на рис. 12 — фото полученных дисперсий, а на рис. 13 — график зависимости от времени оптической плотности полученных дисперсий [97].

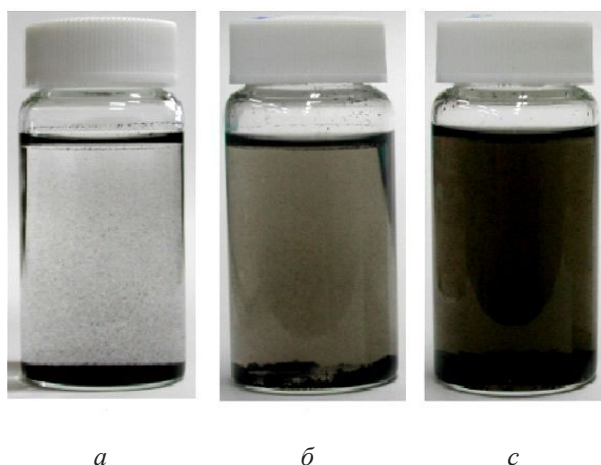


Рис. 12. Фото дисперсий УНТ в воде: *a* — без микроплазменной обработки, *b* — с микроплазменной обработкой без пропуска газа, *c* — микроплазменной обработкой и пропуском газа

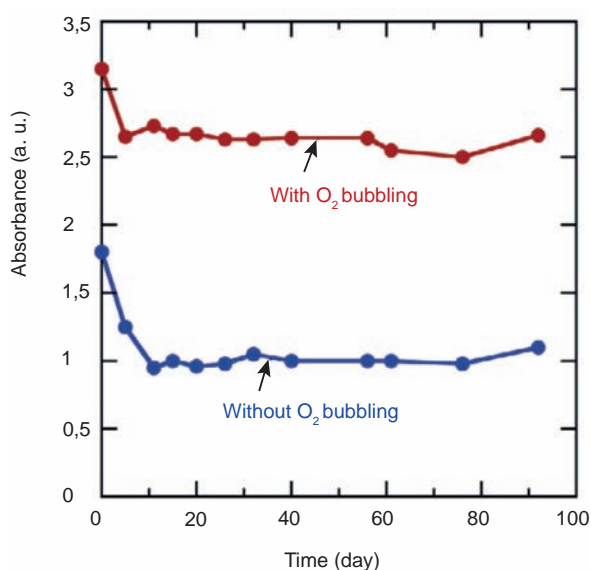


Рис. 13. Зависимость от времени оптической плотности дисперсий, полученных с пропуском и без пропуска кислорода в зоне разрядов

Фото, приведенное на рис. 12, и график рис. 13 убедительно подтверждают возможность эффективного диспергирования однослойных УНТ в воде путем использования микроплазменных разрядов в ней. При этом график рис. 13 свидетельствует о том, что в первый период времени в дисперсиях имеет место седиментация, а затем их оптическая плотность длительное время

(до 90 дней) остается практически неизменной. Также наглядно видно, что пропускание газов в зоне разряда приводит к существенному повышению оптической плотности дисперсий, т. е. концентрации УНТ в них.

3.3. Использование γ -облучения углеродных нанотрубок

Помимо рассмотренных выше физических методов, которые находят применение в процессах функционализации УНТ (УЗ-облучение и обработка в плазме) для этой цели используется ряд других физических методов. Значительное количество работ опубликовано по влиянию на свойства УНТ различных излучений, в том числе, и по использованию облучения УНТ для их функционализации. В [98] изучалось влияние облучения γ -лучами многослойных УНТ на химическую модификацию их поверхности тионилхлоридом и додециламином. Исследования показали, что предварительное γ -облучение УНТ приводит к увеличению количества функциональных групп на их поверхности и существенному повышению их «растворимости» в ацетоне и тетрагидрофуране. В [99] многослойные УНТ подвергали γ -облучению на воздухе и в эпоксихлоргидрине и установили, что такое облучение в двух разных средах приводило к увеличению количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности нанотрубок, а облучение в эпоксихлоргидрине было более эффективным. Функционализация поверхности УНТ очень важна также и для их применений в нанобиологии и наномедицине. Для этого их функционализируют различными биомолекулами. В [100] поверхность однослойных УНТ функционализировали молекулами ДНК. Для повышения эффективности этого процесса нанотрубки предварительно подвергали γ -облучению (доза 50 кГр) в трех различных средах — на воздухе, в воде или в аммиаке. Авторы сделали вывод о том, что предварительное облучение значительно улучшает функционализацию нанотрубок молекулами ДНК. Наилучшие результаты были получены на образцах, которые облучались в аммиачной среде.

Важным является вопрос о нахождении оптимального режима облучения нанотрубок, в частности, дозы облучения, для получения максимального положительного эффекта. Многие авторы отмечают, что доза облучения является главным фактором, влияющим на получаемый результат. В [101] отмечается, что до дозы 100 кГр функционализация поверхности нанотрубок улучшается, а доза 150 кГр уже приводит к значительным повреждениям поверхности нанотрубок. В этом аспекте интересным является вопрос о процессах, протекающих на поверхности УНТ, а также и других углеродных наноматериалов при воздействии на них различных излучений, включая и γ -излучение. Эти вопросы сейчас еще мало изучены и дискутируются. Их актуальность повышают также и возможности использования углеродных наноматериалов (включая и различные электронные приборы на их основе) в космической технике. Однако эта тема выходит за рамки данной работы. Желаящим более глубоко ознакомиться с такими вопросами можно рекомендовать обзор [102].

3.4. Использование оптического облучения УНТ

3.4.1. Облучение УФ-излучением

В химии давно известны фотокаталитические реакции, скорость протекания которых может изменяться за счет освещения реагирующих компонентов светом с различной длиной волн. Такие реакции используются и для функционализации УНТ. Этот процесс иногда называют фотофункционализацией. Чаще всего для этого используется УФ-излучение. В [103] была выполнена фотофункционализация УНТ гидразином или 1, 3, 4-оксидазолом. Такие УНТ хорошо «растворялись» в неполярных органических растворителях и такие «растворы» не изменяли своих свойств даже после двух месяцев хранения. В [104] было выполнено фотоокисление однослойных УНТ в среде полярных растворителей. В жидкую среду добавляли органический краситель (бенгальский розовый), который при возбуждении может генерировать атомарный кислород. УФ-облучение атомов кислорода переводило их в возбужденное состояние, которое

характеризуется высокой химической активностью. За счет этого на поверхности УНТ образовывались различные кислородсодержащие группы. Для фотоокисления УНТ применяли также жесткое УФ-излучение — т. е. вакуумный ультрафиолет. В [105] с использованием вакуумного ультрафиолета, излучаемого микроволновой аргонной плазмой, фотоокисление УНТ выполнили в газовой фазе. Последующие измерения также подтвердили наличие на поверхности УНТ, подвергнутых фотоокислению, до 9,5 ат. % кислорода.

3.4.2. Воздействие лазерным излучением

Лазерное излучение широко применяется при синтезе различных углеродных наноматериалов. Фактически очень интересная «эра углерода» (так многие специалисты называют нынешнее время) началась после открытия в 1985 г. фуллеренов, которые впервые были получены при облучении графитовой мишени импульсным лазерным излучением [106]. Для желающих более глубоко ознакомиться с различными лазерными технологиями синтеза и обработки углеродных наноматериалов можно рекомендовать недавно вышедший интересный обзор [92]. Вопросам лазерной модификации УНТ различных типов посвящена также работа [107]. В [108] наблюдали локальное фотоокисление поверхности однослойных УНТ при воздействии на них в воздушной среде лазерными импульсами фемтосекундной длительности. Следует отметить, что лазерный луч может быть сфокусирован таким образом, что он будет воздействовать только на очень маленькую поверхность образца. Это является важной особенностью для применения лазерных технологий в производстве приборов нанoeлектроники.

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством образования и науки Украины по теме НИР 0117U004875.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены основные достижения, тенденции и перспективы дальнейшего развития электроники. Одной из главных тенденций сейчас является развитие гибкой электроники, а также продолжающаяся

миниатюризация приборов элементного базиса электроники. Для успешного дальнейшего развития по этим направлениям очень важным является использование в электронном приборостроении новых материалов, в частности, углеродных — фуллеренов, УНТ, графенов. Эти углеродные наноструктуры и материалы на их основе открывают огромные перспективы дальнейшего развития электроники поскольку делают возможным создание элементов, обладающих наноразмерами, а также во многих случаях фактически другой идеологией их построения и функционирования. Это привело к возникновению в электронике на рубеже тысячелетий активно развивающегося сейчас направления, называемого термином «углеродная электроника», концепция которой предполагает возможность изготовления различных электронных приборов исключительно только из углеродных материалов.

Из новых углеродных наноструктур наиболее широкое применение в электронике, а также и в других областях науки и техники, сейчас имеют УНТ. В настоящее время большинство разработанных практических применений УНТ в электронике основаны на использовании их тонких пленок. Они могут быть нанесены на различные подложки двумя методами — осаждением различными способами ранее синтезированных нанотрубок и их синтезом непосредственно на подложках. Нанесение тонких пленок из УНТ в соответствии с первым из вышеуказанных способов осуществляется в основном с использованием их дисперсий в различных жидкостях. Выполнен критический обзор современных физических, химических и плазмохимических методов функционализации и диспергирования УНТ в воде и неводных жидкостях, что необходимо для нанесения их тонких пленок. Наибольшее внимание уделяется плазменным и ультразвуковым методам, а также и другим физическим и химическим приемам.

REFERENCES

1. Shen G., Fan Z. (ed-s) *Flexible Electronics: From Materials to Devices*. — World Scientific, 2016. — 476 p.
2. Logothetidis S. (ed.) *Handbook of Flexible Organic Electronics. Materials, Manufacturing and Applications*. — Elsevier Ltd., 2015. — 465 p.
3. *Flexible Electronics Market By Components (Display, Battery, Sensors, Memory), By Application (Consumer Electronics, Automotive, Healthcare, Industrial) And Segment Forecast To 2024 / Grand View Research Inc. Report ID: 978-1-68038-838-1, 2016 —70 p.* <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/flexible-electronics-market>
4. Gong S., Cheng W. *One-Dimensional Nanomaterials for Soft Electronics // Advanced Electronic Materials*. — 2017. — Vol. 3, No. 3. — P. 1600314.
5. Chae S. H., Lee Y. H. *Carbon nanotubes and graphene towards soft electronics // Nano Convergence*. — 2014. — Vol. 1. — article 15(26).
6. Peng H., Li Q., Chen T. *Industrial applications of carbon nanotubes*. — Elsevier Inc., 2017. — 492 p.
7. Zhong D., Zhang Z., Peng L. -M. *Carbon nanotube radio-frequency electronics // Nanotechnology*. — 2017. — Vol. 28, No. 21(212001).
8. Peng L. -M., Zhang Z., Wang S. *Carbon nanotube electronics: recent advances // Materials Today*. — 2014. — Vol. 17, Iss. 9. — P. 433–442.
9. Chen K., Gao W., Emaminejad S., Kiriya D., Ota H., Nyein Y. Y., Takei K., Javey A. *Printed Carbon Nanotube Electronics and Sensor Systems // Advanced Materials*. — 2016. — Vol. 28, Iss. 22. — P. 4397–4414.
10. Wang C., K. Takei K., Takahashi T., Wang A. J. *Carbon nanotube electronics — moving forward // Chemical Society Reviews*. — 2013. — Vol. 42, Iss.7. — P. 2592–2609.
11. Courtland R. *Moore’s law’s next step: 10 nanometers // IEEE Spectrum Magazine*. — 2017. — Vol. 54, Iss. 1. — P. 52–53.
12. McEuen P. L. *Carbon-based electronics // Nature*. — 1998. — Vol. 393, No. 6880. — P. 16–17.
13. Avouris P., Chen Z, Perebeinos V. *Carbon-based electronics // Nature Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 2, No. 10. — P. 605–615.
14. Nicholas R. J., Mainwood A., Eaves L. *Introduction. Carbon-based electronics: fundamentals and device applications //*

- Philosophical Transactions of the Royal Society A. — 2008. — Vol. 366. — P.189–193.
15. Srivastava A., Marulanda J. M., Xu Y., Sharma A. K. Carbon-Based Electronics. Transistors and Interconnects at the Nanoscale. — Taylor & Francis Group LLC, 2015. — 140 p.
16. Stokes P., Khondaker S. I. Controlled fabrication of single electron transistors from single-walled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 92, Iss. 26. — P. 262107(26).
17. Seike K., Kanai Y., Ohno Y. et al. Carbon nanotube single-electron transistors with single-electron charge storages // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2015. — Vol. 54, No. 6. — P. 1(06FF05).
18. Slipchenko N. I., Udovitskiy V. G., Kropotov A. Yu. The technological aspects of carbon nanotubes based electronic devices fabrication 1. Methods of carbon nanotubes purification // *Radioelectronics & Informatics*. — 2010, No.1. — P. 3–15 (in Russian).
19. Cai Le, Wang C. Carbon Nanotube Flexible and Stretchable Electronics // *Nanoscale Research Letters*. — 2015. — Vol. 10:320.
20. Wang Q., Moriyama H. Carbon Nanotube-Based Thin Films: Synthesis and Properties. — Ch. 23 (P. 487–514) in book: Yellampalli S. (ed.) *Carbon nanotubes — synthesis, characterization, applications*. — InTech, 2011. — 514 p.
21. Saha A., Jiang C, Mart A. A. Carbon nanotube networks on different platforms // *Carbon*. — 2014. — Vol. 79. — P. 1–18.
22. Chen Y., Zhang Y., Hu Y., Kang L, Zhang S, Xie H, Liu D, Zhao Q, Li Q, Zhang J. State of the Art of Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis on Surfaces // *Advanced Materials*. — 2014. — Vol. 26, No. 34. — P. 5898–5922.
23. Cao Q., Rogers J. A. Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects // *Advanced Materials*. — 2009. — Vol. 21, Iss. 1. — P. 29–53.
24. Fu L., Yu A. M. Carbon nanotubes based thin films fabrication, characterization and applications // *Review of Advanced Materials Science*. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 40–61.
25. Hu L., Hecht D. S., Grüner G. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications // *Chemical review*. — 2010. — Vol. 110, Iss. 10. — 5790–5844.
26. Hou P. -H., Liu C., Cheng H. -M. Purification of carbon nanotubes // *Carbon*. — 2008. — Vol. 46, Iss. 15. — P. 2003–2025.
27. Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O., Hadjiev V. G., Holmes W., Files B., Yowell L. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality // *Carbon*. — 2004. — Vol. 42, Iss. 8/9. — P.1783–1791.
28. Udovitskiy V. G. Methods of carbon nanotubes purity estimation and properties characterization // *Physical Surface Engineering*. — 2009. — Vol. 7, No. 4. — P. 351–373 (in Russian).
29. Lehman J. H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K. E. Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49, Iss.8. — P. 2581–2602.
30. Makama A. B., Salmiaton A., Abdullah N., Chong T. S. Y., Saion E. B. Recent Developments in Purification of Single Wall Carbon Nanotubes // *Separation Science and Technology*. — 2014. — Vol. 49, Iss. 17. — P. 2797–2812.
31. Kharissova O. V., Kharisov B.I. *Solubilization and Dispersion of Carbon Nanotubes*. — Springer International Publishing, 2017. — 250 p.
32. Geckeler K. E., Premkumar T. Carbon nanotubes: are they dispersed or dissolved in liquids? // *Nanoscale Research Letters*. — 2011. — Vol. 6. — P. 136(3).
33. Badamshina E. R., Gafurova M. P., Estrin Ya. I. Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymeric composites involving the nanotubes // *Russian Chemical Reviews*. — 2010. — Vol. 79. — No. 11. — P. 945–979.
34. Clancy A. J., Anthony D. B., Fisher S. J., Leese H. S., Roberts C. S., Shaffer M. S. P. Reductive dissolution of supergrowth carbon nanotubes for tougher nanocomposites by reactive coagulation spinning // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9, Iss. 25. — P. 8764–8773.
35. Ramos E., Pardo W. A., Mir M., Samitie J. Dependence of carbon nanotubes dispersion kinetics on surfactants // *Nanotechnology*. — 2017. — Vol. 28, No. 13. — P. 135702.
36. Kim S. W., Kim T., Kim Y. S., Choi H. S., Lim H. J., Yang S. J., Chong R. P. Surface modifications for the effective dispersion of

- carbon nanotubes in solvents and polymers // Carbon — 2012. — Vol. 50, Iss. 1. — P. 3–33.
37. Tasis D., Tagmatarchis N., Georgakilas V., Prato M. Soluble Carbon Nanotubes // Chemistry — A European Journal. — 2003. — Vol. 9, Iss. 17. — P. 4000–4008.
38. Kharissova O. V., Kharisov B. I., Ortiz E. G. C. Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents // RSC Advances. — 2013. — Vol. 3, Iss. 47. — P. 24812–24852.
39. Kharisov B. I., Kharissova O. V., Dimas A. V. The dispersion, solubilization and stabilization in «solution» of single-walled carbon nanotubes // RSC Advances. — 2016. — Vol. 6, Iss. 73. — P. 68760–68787.
40. Balasubramanian K., Burghard M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes // Small. — 2005. — Vol. 1, No. 2. — P. 180–192.
41. Jeon In-Y., Chang D. W., Kumar N. A., Baek J-B. Functionalization of Carbon Nanotubes. — Ch. 5 (P. 91–110) in book: Yellampalli S. (ed.) Carbon Nanotubes — Polymer Nanocomposites. — InTech, 2011. — 396 p.
42. Ma P-C, Siddiqui N. A., Marom G., Kim J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review // Composites: Part A. — 2010. — Vol. 41, Iss. 10. — P. 1345–1367.
43. Chen L., Xie H., Yu W. Functionalization Methods of Carbon Nanotubes and its Applications. — Ch. 9 (P. 213–232) in book: Marulanda J. M. (ed.) Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices. — InTech, 2011. — 556 p.
44. Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R. Functionalization of carbon nanotubes and its application in nanomedicine: A review // Nanomedicine Journal. — 2015. — Vol. 2, Iss. 4. — P. 231–248.
45. Backes C. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes. Fundamental Aspects of Dispersion and Separation in Water, Doctoral Thesis accepted by University Erlangen-Nürnberg, Germany, 2012. — 203 p.
46. Vaisman L., Wagner H. D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // Advances in Colloid and Interface Science. — 2006. — Vol. 128–130. — P. 37–46.
47. Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes // Science. — 1996. — Vol. 273, Iss. 5274. — P. 483–487.
48. Strano M. S., Moore V. C., Miller M. K., Allen M. J., Haroz E. H., Kittrell C., Hauge R. H., Smalley R. E. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes // Journal of nanoscience and nanotechnology. — 2003. — Vol. 3, Iss. 1–2. — P. 81–86.
49. Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S. K., Sharma A. L., Kaur I., Bharadwaj L. M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants // Journal of Colloid and Interface Science. — 2008. — Vol. 328, Iss. 2. — P. 421–428.
50. Cui H., Yan X., Monasterio M., Xing F. Effects of Various Surfactants on the Dispersion of WCNTs-OH in Aqueous Solution // Nanomaterials. — 2017. — Vol. 7, Iss. 9(262).
51. Madni I., Hwang C. -Y., Park S-D., Choa Y-Ho, Kim H-T. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2010. — Vol. 358, Iss. 1–3. — P. 101–107.
52. Sohrabi B., Poorgholami-Bejarpasi N., Nayeri N. Dispersion of Carbon Nanotubes Using Mixed Surfactants: Experimental and Molecular Dynamics Simulation Studies // The Journal of Physical Chemistry, B. — 2014. — Vol. 118, Iss. 11. — P. 3094–3103.
53. Poorgholami-Bejarpasi N., Sohrabi B. Role of surfactant structure in aqueous dispersions of carbon nanotubes // Fluid Phase Equilibria. — 2015. — Vol. 394. — P. 19–28.
54. Chen G., Liu J., Yang J., Xie J., Liu Z., Li R., Li X. A facile gemini surfactant-improved dispersion of carbon nanotubes in polystyrene // Polymer. — 2009. — Vol. 50, Iss. 24. — P. 5787–5793.
55. Amenta V., Aschberger K. Carbon nanotubes: potential medical applications and safety concerns // Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. — 2015. — Vol. 7, Iss. 3. — P. 371–386.
56. Moulton S. E., Minett A. I., Murphy R., McCarthly D., Murphy R., Blau W., Ryan K. Biomolecules as selective dispersants for carbon nanotubes // Carbon. — 2005. — Vol. 43, Iss. 9. — P. 1879–1884.
57. Rahman Md. M., Younes H., Subramanian N., Ghaferi A. Al. Optimizing the Dispersion

- Conditions of SWCNTs in Aqueous Solution of Surfactants and Organic Solvents // *Journal of Nanomaterials*. — Vol. 2014. — Article ID 102621(11).
58. Urbanski K., Platek B., Falat T., Felba J., Marcq F. Novel Method for CNTs Dispersion in Fluids. — Proceedings of 34-th International Microelectronics and Packaging IMAPSCPMT Poland Conference, Wrocław, 22–25 September 2010. — P. 22–25.
59. Alsharefa J. M. A., Tahaa M. R., Khan T. A. Physical dispersion of nanocarbons in composites — a review // *Technology Journal*. — 2017. — Vol. 79, Iss. 5. — P. 69–81.
60. Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J. C., Murphy A. B., Gutsol A. F., Starikovskaia S. et al. The 2012 Plasma Roadmap // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2012. — Vol. 45, No. 25. — P. 253001 (37 p.).
61. Adamovich I., Baalrud S. D., Bogaerts A., Bruggeman P. J., Cappelli M., Colombo V., Czarnetzki U., Ebert U., Eden J. G., Favia P. et al. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2017, No. 45. — P. 323001 (46).
62. Ostrikov K., Xu S. Y. Plasma-aided nanofabrication. — Wiley-VCH, Germany, 2007. — 315 p.
63. Sankaran M. (ed.) Plasma Processing of Nanomaterials. — CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. — 432 p.
64. Mieno T. (ed.) Plasma Science and Technology: Progress in Physical States and Chemical Reactions. — InTech, 2016. — 535 p.
65. Kumar K. A., Arvind A. Plasma Processing of Nanomaterials for Functional Applications — A Review // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. — 2012. — Vol. 4, No. 3. — P. 228–250.
66. Ostrikov K., Neyts E. C., Meyyappan M. Plasma Nanoscience: from Nano-Solids in Plasmas to Nano-Plasmas in Solids // *Advances in Physics*. — 2013. — Vol. 62, No. 02. — P. 113–124.
67. Trulli M. G., Sardella E., Palumbo F., Palazzo G., Giannossa L. C., Mangone M., Comparelli R., Musso S., Favia P. Towards highly stable aqueous dispersions of multi-walled carbon nanotubes: the effect of oxygen plasma functionalization // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2017. — Vol. 491. — P. 255–264.
68. Chen C., Ogino A., Wang X., Nagatsu M. Plasma treatment of multiwall carbon nanotubes for dispersion improvement in water // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 96, Iss. 13. — P. 131504 (3).
69. Pourfayaz F., Mortazavi Y., Khodadadi A., Jafari S. H., Boroun S., Naseh M. V. A comparison of effects of plasma and acid functionalizations on structure and electrical property of multi-wall carbon nanotubes // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 295. — P. 66–70.
70. Nair L. G., Mahapatra A. S., Gomathi N., Joseph K., Neogi S. C. P., Nair C. P. R. Radio frequency plasma mediated dry functionalization of multiwall carbon nanotube // *Applied Surface Science*. — 2015. — Vol. 340. — P. 64–71.
71. Wang W-H., Huang B-C., Ye D-Q. Oxidative treatment of multi-wall carbon nanotubes with oxygen dielectric barrier discharge plasma // *Surface and Coatings Technology*. — 2011. — Vol. 205, Iss. 21–22. — P. 4896–4901.
72. Chen C., Liang B., Ogino A. Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — Vol. 113. — P. 7659–7665.
73. Chen C., Ogino A., Wang X., Nagatsu M. Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/H₂O plasma treatment // *Diamond and Related Materials*. — 2011. — Vol. 20, Iss. 2. — P. 153–156.
74. Mishra P., Islam H. S. S. Surface modification of MWCNTs by O₂ plasma treatment and its exposure time dependent analysis by SEM, TEM and vibrational spectroscopy // *Superlattices and Microstructures*. — 2013. — Vol. 64. — P. 399–407.
75. Xu T., Yang J., Liu J., Fu Q. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma // *Applied Surface Science*. — 2007. — Vol. 253, Iss. 22. — P. 8945–8951.
76. Hussain S., Amade R., Jover E., Bertran E. Functionalization of carbon nanotubes by water plasma // *Nanotechnology*. — 2012. — Vol. 23, No. 38. — P. 385604(8).
77. Felten A., Bittencourt C., Pireaux J. J. G.,

- Lier V., Charlier J. C. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O_2 , NH_3 , and CF_4 treatments // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 98, Iss. 7. — P. 074308.
78. Zschoerpera N. P., Katzenmaier V., Vohrer U., Haupt M., Oehr C., Hirth T. Analytical investigation of the composition of plasma-induced functional groups on carbon nanotube sheets // *Carbon*. — 2009. — Vol. 47, Iss. 9. — P. 2174–2185.
79. Zhao B., Zhang L., Wang X. Surface functionalization of vertically-aligned carbon nanotube forests by radio-frequency Ar/ O_2 plasma // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50, Iss. 8. — P. 2710–2716.
80. Vasilev K., Ramiasa M. R. Plasma Nano-engineering and Nanofabrication // *Nanomaterials*. — 2016, Vol. 6, Iss. 7. — 122 p.
81. Brandenburg R. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2017. — Vol. 26, Iss. 5. — P. 053001(29).
82. Naseh M. V., Khodadadi A. A., Mortazavi Y., Sahraei O. A., Pourfayaz F., Sedghi S. M. Functionalization of Carbon Nanotubes Using Nitric Acid Oxidation and DBD Plasma // *International Journal of Chemical and Biological Engineering*. — 2009. — Vol. 2, Iss. 2. — P. 66–68.
83. Abdel-Fattah E., Ogawa D., Nakamura K. Oxygen functionalization of MWCNTs in RF-dielectric barrier discharge Ar/ O_2 plasma // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2017. — Vol. 50, No. 26. — P. 265301.
84. Azarenkov N. A., Dudin S. V., Zykov A. V., Farenik V. I., Yakovin S. D. Ion-plasma systems with combined electrical and magnetic fields for micro- and nanotechnologies // *Journal of Surface Physics and Engineering*. — 2017. — Vol. 2, No. 2–3. — P. 119–143 (in Ukrainian).
85. Kulkarni S. K. Synthesis of Nanomaterials — I (Physical Methods) — Ch. 3 in book: Kulkarni S. K. (ed.) *Nanotechnology: Principles and Practices*. — Springer, 2015. — 403 p.
86. Tseng W. S., Tseng C. Y., Kuo C. T. Effects of Gas Composition on Highly Efficient Surface Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Cation Treatment // *Nanoscale Research Letters*. — 2009. — Vol. 4. — P. 234–239.
87. Tseng W. S., Tseng C. Y., Kuo C. T. Functionalizing multi-walled carbon nanotubes using ECR plasma and a mild nitric acid treatment // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 9, Iss. 12. — P. 6889–6895.
88. Iyer G. R. S., Papakonstantinou P., Abbas G., Maguire P. D. Dual Role of Purification and Functionalisation of Single Walled CNT by Electron Cyclotron Resonance (ECR) Nitrogen Plasma // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 7. — P. 337–340.
89. Kolacyk D., Ihde J., Merten C., Hartwig A., Lommatzsch U. Fast functionalization of multi-walled carbon nanotubes by an atmospheric pressure plasma jet // *Colloid Interface Science*. — 2011. — Vol. 359, Iss. 1. — P. 311–317.
90. Bruggeman P. J., Kushner M. J., Locke B. R., Gardeniers J. G. E., Graham W. G., Graves D. B., Hofman-Caris R. C., Maric D., Reid J. P., E Ceriani E. et al. Plasma-liquid interactions: a review and roadmap // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2016. — Vol. 25. — P. 053002 (59).
91. Hahn A., Barcikowski S., Chichkov B. N. Influences on Nanoparticle Production during Pulsed Laser Ablation // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. — 2008. — Vol. 3, No. 2. — P. 73–77.
92. Barberio M., Antici P. Laser-Plasma Driven Synthesis of Carbon-Based Nanomaterials // *Scientific Reports*. — 2017. — Iss. 7. — P. 12009 (7).
93. Chen Q., Li J., Li Y. A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — Vol. 48, No. 42. — P. 424005 (26).
94. Shirafuji T., Noguchi Y., Yamamoto T. Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Solution Plasma Processing in Ammonia Aqueous Solution and Preparation of Composite Material with Polyamide 6 // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 52, No. 12R. — P. 125101.
95. Lin L., Wang Q. Microplasma: A New Generation of Technology for Functional Nanomaterial Synthesis // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. — 2015. — Vol. 35, Iss. 6. — P. 925–962.

96. Imasaka K., Suehiro J., Kanatake Y., Kato Y., Hara M. Preparation of water-soluble carbon nanotubes using a pulsed streamer discharge in water // *Nanotechnology*. — 2006. — Vol. 17. — No. 14. — P. 3421(5).
97. Imasaka K., Kato Y., Suehiro J. Enhancement of microplasma-based water-solubilization of single-walled carbon nanotubes using gas bubbling in water // *Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 18, No. 33. — P. 335602 (7).
98. Guo J., Li Y., Wu S., Li W. The effects of γ -irradiation dose on chemical modification of multi-walled carbon nanotubes // *Nanotechnology*. — 2005. — Vol. 16, No. 10. — P. 2385–2388.
99. Xu Z., Min C., Chen L., Liu L., Chen G., Ning Wu N. Modification of surface functionality and interlayer spacing of multi-walled carbon nanotubes using γ -rays // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 109. — P. 054303(7).
100. Jovanovic S. P., Markovic Z. M., Kleut D. N. A novel method for the functionalization of γ -irradiated single wall carbon nanotubes with DNA // *Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 20, No. 44. — P. 445602 (7).
101. Safibonab B., Reyhani A., Golikand A. N., Mortazavi S. Z., Mirershadi S., Ghoranneviss M. Improving the surface properties of multi-walled carbon nanotubes after irradiation with gamma rays // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol. 258, Iss. 2. — P. 766–773.
102. Xu Z., Chen L., Zhou B., Li Y., Li B., Niu J., Shan M., Guo Q., Wang Z., Qian X. Nanostructure and property transformations of carbon systems under γ -ray irradiation: a review // *RSC Advances*. — 2013. — Vol. 3., Iss. 27. — P. 10579–10597.
103. Li J., Tang T., Zhang X., Li S., Li M. Dissolution, characterization and photofunctionalization of carbon nanotubes // *Materials Letters*. — 2007. — Vol. 61, Iss. 22. — P. 4351–4353.
104. Lebrón-Colón M., Meador M. A., Lukco D., Solá F., Santos-Pérez J., McCorkle L. S. Surface oxidation study of single wall carbon nanotubes // *Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 22, No. 45. — P. 455707.
105. Krysak M., Parekh B., Debies T. Gas-phase surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes with vacuum UV photo-oxidation // *Journal of Adhesion Science and Technology*. — 2007. — Vol. 21, Iss. 10. — P. 999–1007.
106. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. R. E. Smalley R. E. C60: Buckminsterfullerene // *Nature*. — 1985. — Vol. 318, No. 6042. — P. 162–164.
107. Chuang C. -H., Sow C. -H., Lin M-T. Spectro-Microscopic Study of Laser-Modified Carbon Nanotubes — Ch. 11 (P. 247–266) in book: Marulanda J. M. (ed.) *Electronic Properties of Carbon Nanotubes* — InTech, 2011. — 680 p.
108. Aumanen J., Johansson A., Herranen O., Myllyperkiö P., Pettersson M. Local photo-oxidation of individual single walled carbon nanotubes probed by femtosecond four wave mixing imaging // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 17, Iss. 1. — P. 209–216.