

МИНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

На правах рукопису

ДМИТРЕНКО ОКСАНА ПЕТРІВНА

УДК 538.91:535.3:535.375.54:
535.37:539.21:539.12.04

**РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ВУГЛЕЦЕВИХ
НАНОСТРУКТУРАХ ТА НАНОКОМПОЗИТАХ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Науковий консультант
Куліш Микола Полікарпович
доктор фізико-математичних наук,
член-кореспондент НАН України,
професор

Київ-2015

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП	7

РОЗДІЛ 1. РАДІАЦІЙНА МОДИФІКАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ФУЛЕРИТІВ C₆₀ I C₇₀	
1.1. Морфологія і структура плівок фулеритів C ₆₀	18
1.2. Дифузія та пружна взаємодія домішкових атомів металів в плівках фулеритів C ₆₀	21
1.3. Радіаційні пошкодження плівок фулеритів C ₆₀	26
1.4. Радіаційні пошкодження плівок фулеритів C ₇₀	31
1.5. Радіаційні пошкодження плівок фулеритів C ₆₀ -C ₇₀ , C ₆₀ -C ₇₀ -Cd	40
1.6. Висновки до Розділу 1	46
РОЗДІЛ 2. ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ПЛІВОК ФУЛЕРИТІВ C₆₀, ЛЕГОВАНИХ НЕЛУЖНИМИ МЕТАЛАМИ	
2.1. Комплекси молекул C ₆₀ з атомами нелужних металів	48
2.2. Квантово-хімічні розрахунки коливних станів комплексів	53
2.3. Кристалічна структура полімеризованих плівок фулеритів C ₆₀ , легованих атомами In	60
2.4. Коливні стани полімеризованих плівок фулеритів C ₆₀ , легованих атомами In	63
2.5. Кристалічна структура та коливні стани плівок фулеритів C ₆₀ , легованих атомами Bi	66
2.6. Гранульована морфологія та кристалічна структури полімеризованих плівок фулеритів C ₆₀ , легованих атомами Sn, Fe, Cu	69
2.7. Коливні стани полімеризованих плівок фулеритів C ₆₀ , легованих атомами Sn	74

2.8. Спектри фотолюмінесценції полімеризованих плівок фулеритів C ₆₀ , легованих атомами Bi, In, Sn	77
2.9 Висновки до Розділу 2	81

РОЗДІЛ 3. РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ПЛІВКАХ ФУЛЕРИТІВ C₆₀

	83
3.1. Радіаційна полімеризація і аморфізація в плівках фулеритів C ₆₀	83
3.2. Комплекси молекул C ₆₀ з атомами вуглецю	86
3.3. Полімеризація та аморфізація плівок фулеритів C ₆₀ при опроміненні електронами	92
3.4. Полімеризація та аморфізація плівок фулеритів C ₆₀ при опроміненні іонами заліза	103
3.5. Полімеризація та аморфізація плівок фулеритів C ₆₀ при опроміненні іонами титану	111
3.6. Висновки до Розділу 3	118

РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНА СЕНСИБІЛІЗАЦІЯ

КАРБАЗОЛМІСТКИХ ПОЛІМЕРІВ ФУЛЕРЕНАМИ C₆₀

	119
4.1. Планарні темплати на фоточутливих нанокомпозитних термопластичних шарах ПЕПК-C ₆₀	119
4.2. Комплекси з переносом заряду в плівках карбазолмістких полімерів, допованих фулеренами C ₆₀	123
4.3. Електронні стани нанокомпозитів ПВК з фулеренами C ₆₀	126
4.4. Термалізація та дисоціація носіїв зарядів в плівках карбазолмістких полімерів, допованих молекулами C ₆₀ та ТНФ	134
4.5. Радіаційно-стимульовані перетворення фотолюмінесценції в нанокомпозитах ПВК-C ₆₀ та ТНФ	143
4.6. Висновки до Розділу 4	150

РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРНА СЕНСИБІЛІЗАЦІЯ

КАРБАЗОЛМІСТКИХ ПОЛІМЕРІВ ФУЛЕРЕНАМИ C₆₀ 152

5.1.	Структура і симетрія коливних станів вуглецевих нанотрубок	152
5.2.	Радіаційні пошкодження одностінних вуглецевих нанотрубок	164
5.3.	Радіаційні пошкодження терморозпушеної графіту	170
5.4.	Радіаційні пошкодження багатостінних вуглецевих нанотрубок	174
5.5.	Радіаційно-стимульовані перетворення коливних станів багатостінних вуглецевих нанотрубок	185
5.6.	Висновки до Розділу 5	199

РОЗДІЛ 6. РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ ІЗОТАКТИЧНОГО ПОЛІПРОПІЛЕНУ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ 201

6.1.	Радіаційна модифікація кристалічної структури нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками	201
6.2.	Внутрішньо- та міжмолекулярна будова нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками	209
6.3.	Радіаційна модифікація внутрішньо- та міжмолекулярної будови нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками	212
6.4.	Радіаційна модифікація електронних станів нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками	223
6.5.	Висновки до Розділу 6	227

РОЗДІЛ 7. РАДІАЦІЙНА ТА МЕХАНОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІЄСНОВИХ СТРУКТУР В ПОЛІ(ВІНІЛ)ХЛОРИДІ ТА ЙОГО НАНОКОМПОТИЗАХ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ	229
7.1. Морфологія і кристалічна структура полі(вініл)хлориду і його нанокомпозитів з багатостінними вуглецевими нанотрубками	229
7.2. Радіаційна модифікація механічних властивостей нанокомпозитів полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками	239
7.3. Коливні стани механохімічно модифікованих полієнових структур в нанокомпозитах полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками	243
7.4. Коливні стани радіаційно-модифікованих полієнових послідовностей в нанокомпозитах полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками	248
7.5. Фотолюмінесценція механохімічно модифікованих полієнових структур в нанокомпозитах полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками	253
7.6. Фотолюмінесценція радіаційно-модифікованих полієнових структур в нанокомпозитах полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками	257
7.7. Висновки до Розділу 7	262
ВИСНОВКИ	264
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	267

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

KPC- комбінаційне розсіяння світла

ФЛ- фотолюмінесценція

D_f - коефіцієнт дифузії

μ - коефіцієнт поглинання

Q- енергія активації дифузії

δ - відстань елементарного стрибка точкового дефекту

τ_0 - період осциляції

L - концентраційний коефіцієнт лінійного розширення

λ - довжина хвилі збудження

E_e - енергія електронів

IЧ-інфрачервоне поглинання

ВЗМО- вища зайнята молекулярна орбіталь

НВМО- нижча вільна молекулярна орбіталь

E_d – порогова енергія

E_{Fe} - енергія іонів заліза

E_{Ti} - енергія іонів титану

ПВК- полі-N-вінілкарбазол

ПЕПК- полі-N-епоксипропілкарбазол

КПЗ - комплекси з перенесенням заряду

ЕДП - електрон-діркові пари

ТНФ -2,4,7-тринітро-9-флуоренон

ПФПН- полімерний фотопровідний напівпровідник

АСМ - атомно-силова мікроскопія

ВНТ- вуглецеві нанотрубки

БВНТ- багатостінні вуглецеві нанотрубки

СЕМ- скануюча електронна мікроскопія

РДМ – радіальна дихальна коливна мода

і-ПП-ізотактичний поліпропілен

ПВХ-полівінілхлорид

ВСТУП

Актуальність теми. Фулерени, в першу чергу C_{60} і C_{70} , а також одностінні (ОВНТ) та багатостінні (БВНТ) вуглецеві нанотрубки відповідають новим алотропним формам вуглецю, які характеризуються унікальною будовою та різноманітними важливими властивостями. Вказані нанорозмірні системи з ароматичними поверхнями належать до новітніх функціональних матеріалів, які вже широко використовуються в таких наукових галузях як альтернативна органічна сонячна енергетика, оптоелектроніка, наномедицина. Разом з тим, їх потенціальні можливості в повній мірі залишаються не розкритими, оскільки більшість фізико-хімічних механізмів, що визначають їх властивості, не встановлені. В першу чергу, це відноситься до природи полімеризації фулеритів, формування різноманітних фаз та перетворень між ними, механізмів випромінюванальної рекомбінації за наявності Х-пасток, обумовлених невстановленими дефектами структури. Не з'ясованими є механізми інтеркомбінаційних переходів в молекулах C_{60} і C_{70} до триплетних станів та їх роль у виникненні полімеризованих структур.

На відміну від нульмірних фулеренів та молекулярних кристалів на їх основі, одномірні вуглецеві нанотрубки характеризуються надзвичайно високими значеннями модуля еластичності (~ 1 ТПа), межі міцності (~ 500 ГПа), електропровідності ($\sim 10^4$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$), теплопровідності ($\sim 3 \cdot 10^3$ Вт/(м·К)) при збереженні низької густини (~ 1 г/с 3) та значної площі поверхні (~ 10 м 2 /г). Водночас, недостатньо вивчена електронна будова нанотрубок різної хіральності, їх стабільність, можливість селективного виділення нанотрубок з одним типом металічної або напівпровідникової провідності. До цього часу має місце різне бачення опису існуючого набору коливних мод, дисперсії фононів і електрон-фононної взаємодії.

Серед інших факторів невизначеною залишається дефектна структура фулеренів, фулеритів і нанотрубок. В БВНТ невстановленими є механізми міжшарової кореляції в розміщенні атомів вуглецю в окремих графенових стінках. Важливе місце для вказаних наноструктур займає кероване створення в

них радіаційно-обумовлених дефектів, яке може бути досягнуто при іонізаційному опроміненні. Існуючі дослідження внесення радіаційних пошкоджень при опроміненні різними типами бомбардуючих частинок за широкого вибору енергій і доз поглинання не дозволяють однозначно встановити механізми радіаційного дефектоутворення, будову дефектів, їх комплексів, полімеризації структури та аморфизації нанорозмірних кластерів. Ще більші труднощі виникають при поясненні впливу радіаційно-стимульованих перетворень на властивості таких систем.

Перспективними для використання є не лише зазначені нанорозмірні системи та споріднені до них двомірні графени, а також функціональні матеріали на їх основі. До них відносяться фулерити, доповані низькомолекулярними речовинами або металами. Відомо, що допування фулеритів лужними металами сприяє одержанню в них полімеризованих структур, а для деяких стехіометричних складів приводить до високотемпературної надпровідності з критичною температурою 28-146 К. Природа такої надпровідності в повній мірі не з'ясована. Незрозумілою залишається можливість утворення полімеризованих структур в фулеритах, допованих нелужними благородними металами, наприклад, Ag, d-металами (Ti, Fe, Cu), p-металами (Sn, In), напівметалами (Bi). Особливий інтерес при цьому викликає застосування карбідоутворюючих металів (Ti, Fe). Очевидно, що формування в таких системах різноманітних фаз, в тому числі сполук з металами, має суттєво залежати не лише від типу допуючих елементів, а також від гомо- або гетерогенної морфології даних нанокомпозитів. Оскільки в легованих наносистемах важливим є утворення комплексів з металами (M) типу C₆₀-M, то важливо в якому стані збудження перебувають молекули C₆₀, а також їх дефектна будова, наявність молекул кисню. Вказані особливості визначаються радіаційними пошкодженнями фулеритів і тому їх оптичні та інші властивості суттєвим чином можуть залежати не лише від сорту і вмісту легуючих елементів, а також від радіаційно-стимульованих перетворень в аморфно-кристалічних системах C₆₀.

Визначальну роль молекули фулеренів відіграють при створенні комплексів з перенесенням зарядів (КПЗ) з карбазольними ядрами (C_6) карбазолмістких органічних напівпровідників полімерів, оскільки вони відносяться до сильних акцепторів з великим значенням енергії спорідненості до електронів ($A_A=2,7$ eВ) та молекул з низьким значенням енергії іонізації ($I_D=7,6$ eВ). Вказані КПЗ служать центрами поглинання і фотогенерації носіїв зарядів з квантовим виходом, що перевищує його значення в традиційних фотовольтаїчних комірках карбазолмістких полімерів з барвниками. Вказана структурна сенсибілізація відіграє ключову роль в створенні сучасних елементів органічної сонячної енергетики.

Необхідно зазначити, що хімічна сенсибілізація лікарських препаратів фулеренами C_{60} і можливо нанотрубками та їх радіаційна модифікація дозволяє створювати новий клас речовин для протипухлинної, антигіпертензійної, антидіабетичної діагностики і терапії, в тому числі за рахунок направленого транспорту і локалізації ліків та їх таргентної дії.

Значну роль в підвищенні фізико-механічних, електротеплопровідних властивостей, покращенні оптичних характеристик, а також для захисту від електромагнітного випромінювання важливих деталей електронних схем можуть відігравати як самі нанотрубки, так і полімерні нанокомпозити, наповнені даними наноструктурами. Разом з тим, при вивчені таких нанокомпозитів як правило нехтується впливом полімерної матриці, розглядаючи її як таку, що має низькі фізико-механічні та високі діелектричні властивості. При цьому не враховується, що такі наповнювачі як нанотрубки, які характеризуються унікальним геометричним співвідношенням довжини до діаметра $l/d \approx 1000$, можуть суттєво впливати на ступінь кристалічності матриці. Не менш важливим є вплив нанотрубок на формування або знешкодження полієнових структур. Варто зазначити, що на вказані процеси, а також на взаємне спряження макромолекул і наповнювачів, сильно впливає іонізаційне опромінення. Крім вказаних змін можливими є радіаційно-стимульовані перетворення стану полімерної матриці, пов'язані з деградацією макромолекул,

зародженням кінцевих макрорадикалів і створенням просторової сітки при міжмолекулярних зшивках. Швидкість протікання розглянутих процесів залежить від структури матриці, концентрації наповнювачів, вибраного типу іонізуючого опромінення, енергії бомбардуючих частинок і флюенсу.

На даний час всі розглянуті процеси, які стримують застосування вуглецевих наноструктур в сучасних пристроях та для лікарських препаратів, вивчені недостатньо і потребують більш глибокого визначення фундаментальних фізико-хімічних механізмів, які мають місце при допуванні фулеритів нелужними металами, створенні КПЗ Cz-C₆₀, а також нанокомпозитів полімерів з БВНТ. Вирішення вказаних задач визначає актуальність розглянутої теми.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках бюджетних тем кафедри фізики функціональних матеріалів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка 06БФ051-09 “Радіаційна модифікація структури та електронних властивостей функціональних матеріалів”, номер державної реєстрації 0106U006392 та 11БФ051-01 “Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій” НДЛ “Радіаційної фізики” номер державної реєстрації 0106U006392.

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення механізмів радіаційно-стимульованої полімеризації і аморфізації в плівках фулеритів C₆₀, C₇₀, в тому числі легованих нелужними металами, структурної сенсибілізації карбазолмістких полімерів, допованих молекулами C₆₀, перебудови радіаційно-індукованих дефектних станів у вуглецевих нанотрубках та лінійних поліспряжених системах в нанокомпозитах ізотактичного поліпропілену і полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- Отримання напилених плівок фулеритів C_{60} , C_{70} , $C_{60}-C_{70}$, $C_{60}-C_{70}-Cd$, а також одно- та двохшарових плівок фулеритів C_{60} , допованих нелужними металами Ag, Ti, Cu, Fe, Sn, In, Bi.
- Приготування политих плівок нанокомпозитів карбазолмістких полімерів з молекулами C_{60} .
- Виготовлення нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену (i-ПП) і полі(вініл)хлориду (ПВХ) з багатостінними вуглецевими нанотрубками.
- Проведення електронного та іонного опромінення плівок фулеритів та нанокомпозитів з різними енергіями бомбардуючих частинок та дозами поглинання.
- Дослідження дифузії та пружної взаємодії металів домішкових атомів в плівках фулеритів C_{60} .
- Вивчення структури і морфології плівок фулеритів і нанокомпозитів, а також визначення типу полімеризованих структур.
- Проведення квантово-хімічних розрахунків геометрії комплексів C_{60} з різними металами та атомами вуглецю, а також спектрів ІЧ-поглинання і комбінаційного розсіяння світла (КРС).
- Вивчення спектрів ІЧ-поглинання та КРС для плівок фулеритів C_{60} , легованих металами.
- Вивчення спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) для фулеритів, легованих металами.
- Дослідження спектрів ІЧ-поглинання, оптичної провідності, ФЛ, польової залежності фотоструму для плівок карбазолмістких полімерів з акцепторними молекулами C_{60} .
- Визначення змін ступеня кристалічності, модуля Юнга, мікротвердості в нанокомпозитах i-ПП, ПВХ з БВНТ.
- Вивчення формування і знешкодження полієнових структур в нанокомпозитах i-ПП, ПВХ з БВНТ після іонізаційного опромінення шляхом дослідження спектрів КРС і ФЛ.

Об'єкт дослідження – механізми радіаційно-стимульованих перетворень в фулеритах C_{60} , допованих нелужними металами, та в нанокомпозитах полімерів, наповнених молекулами C_{60} та БВНТ.

Предмет дослідження – структурні, електронні, провідні, фотопровідні, коливні властивості фулеритів C_{60} , допованих нелужними металами, полімерних нанокомпозитів з молекулами C_{60} і БВНТ після радіаційно-стимульованих перетворень.

Методи дослідження: скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), рентгенофазовий, рентгенодифракційний, спектральна еліпсометрія, ІЧ-поглинання, комбінаційне розсіяння світла, фотолюмінесценція, фотопровідності, радіоактивних мітки, імпульсне визначення модуля Юнга, мікротвердість, квантово-хімічні обчислення.

Наукова новизна одержаних результатів. В процесі виконання дисертаційної роботи було отримано ряд нових, науково-обґрунтованих результатів, які мають важливе значення для визначення механізмів радіаційно-стимульованих перетворень в фулеритах C_{60} і C_{70} , в тому числі легованих нелужними металами, нанокомпозитах карбазолмістких полімерів з молекулами C_{60} та карболанцюгових полімерів і-ПП, ПВХ з БВНТ.

- Вперше показано, що в фулеритах C_{70} , на відміну від плівок C_{60} , внаслідок іонізаційного опромінення електронами полімеризовані структури не виникають, а відбувається розпад радіаційно-індукованого твердого розчину C_{70} -С, обумовлений деформаційною взаємодією.
- Вперше із застосуванням квантово-хімічних методів розрахунку показано можливість існування звичайних симетричних C_{60} -М(6,6), несиметричних C_{60} -М(5,6) комплексів фулеренів C_{60} з атомами нелужних d- і p-металів Cu, Ti, Fe, Sn і вуглецю С та димерних комплексів C_{60} -Ti- C_{60} , C_{60} -Sn- C_{60} , C_{60} -C- C_{60} . Найбільш стабільними виявилися димерні комплекси які відповідають за утворення полімеризованих структур у фулеритах C_{60} .
- Вперше показано, що в фулеритах з чотирьохвалентним атомом олова C_{60} -Sn має місце формування димерів та орторомбічної полімеризованої фази.

Можливість формування таких структур для систем C_{60} з In і особливо з Ві обмежена внаслідок відсутності умов для створення комплексів.

- Вперше встановлено, що при іонізаційному опроміненні електронами та іонами в широких межах доз поглинання в плівках фулеритів C_{60} одночасно відбуваються радіаційно-стимульовані перетворення у вигляді полімеризації і аморфізації структури. Остання переважає при зростанні флюенсу бомбардуючих частинок.
- Вперше при вивченні спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) для нанокомпозитів ПВК- C_{60} показано, що в результаті іонізаційного опромінення електронами, а особливо іонами з високим флюенсом, відбувається радіаційно-стимульована перебудова КПЗ, яка полягає у виникненні нових каналів дезактивації електронних збуджень, викликаних у тому числі деградацією фотогенераційних центрів.
- Вперше показано, що із підвищенням дози поглинання іонізаційного опромінення електронами та іонами у БВНТ формуються не лише дефекти типу Стоуна-Уоллса та має місце міжшарове зшивання графенових сіток, яке покращує кореляцію між ними, а також відбувається радіаційна деградація нанотрубок, що призводить до аморфізації їх структури.
- Вперше показано, що наповнення i-ПП багатостінними вуглецевими нанотрубками з різним вмістом та іонізаційне опромінення навіть за значних доз поглинання не впливають на кристалічну структуру полімеру, а за рахунок механохімічної деструкції, радіаційно-стимульованого зшивання макроланцюгів в аморфних та кристалічних областях, радіаційно-індукованого прищеплення компонент нанокомпозитів суттєвих змін зазнають ступінь кристалічності, мікротвердість і формування поліенових послідовностей.
- Вперше показано, що в нанокомпозитах ПВХ з БВНТ при їх гомогенному розподілі за наявності сильної механохімічної деструкції макроланцюгів відбувається формування високої концентрації поліспряжених послідовностей різних довжин. Іонізаційне опромінення електронами навіть за малих доз

поглинання (0,05 МГр) призводить до значних пошкоджень поліспряжених систем.

- Вперше встановлено, що із зміною вмісту БВНТ в нанокомпозитах з ПВХ та в результаті іонізаційного опромінення відбувається значна перебудова довжин поліенових π -спряжених ланок, що супроводжується суттєвими змінами в спектрах резонансного КРС та ФЛ.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені в роботі механізми радіаційно-стимульованих перетворень полімеризованих структур і аморфізації в фулеритах, створення нових фотогенераційних центрів на основі комплексів Cz-C₆₀, формування лінійних поліспряжених систем в полімерних матрицях нанокомпозитів з БВНТ є фундаментальною основою для розробки новітніх матеріалів з покращеними електро-, теплопровідними, фізико-механічними, фотопровідними властивостями, які можуть бути модифіковані керованим чином за рахунок зміни концентрації наповнювачів та умов іонізаційного опромінення. Визначені механізми дозволяють прогнозувати величини фізичних характеристик даних матеріалів, які можна використати для захисту важливих деталей електронних схем від електромагнітного випромінювання, створення ефективних фотовольтаїчних комірок органічних сонячних елементів і новітніх медичних препаратів торгентної дії та локальної доставки.

Особистий внесок здобувача. Авторці належать постановка задачі дисертаційної роботи, формулювання головних напрямків досліджень, планування експериментальних, розрахункових робіт, виконаних персонально або під її безпосереднім керівництвом. Авторці належить провідна роль в обробці і інтерпретації експериментальних, розрахункових результатів. Дисерантка брала безпосередню участь в одержанні результатів і складанні заявок на патенти. Більшість ідей, висунутих у спільних публікаціях, належить авторці дисертації. В роботах [53, 55-61, 86-116, 152-155, 157, 169, 171, 172, 209, 211, 212, 215, 219-223] авторкою запропонована схема приготування одно- і двохшарових плівок фулеритів C₆₀ і C₇₀ та легованих нелужними металами,

нанокомпозитів карбазолмістких полімерів з C₆₀. В роботах [57, 58, 86, 96, 97, 110, 113, 114] спільно з аспірантами виконано дослідження скануючої електронної мікроскопії, рентгенофазового і рентгенодифракційного аналізу. В роботах [55-58, 61, 62, 86, 96, 97, 106, 109, 110, 113-116, 152-155, 157, 169-172, 209, 211, 212, 215, 219-223, 225-227, 231, 232] спільно з аспірантами виконано дослідження ІЧ-поглинання, КРС, ФЛ оптичної провідності фуллеритів, легованих нелужними металами. Разом з аспірантами виконано дослідження фотопровідності, ФЛ, оптичної провідності для політих плівок карбазолмістких полімерів з C₆₀. Спільно із співробітниками в роботах [113, 114, 126, 320] виконано квантово-хімічні розрахунки, в роботах [53, 54] розраховано коефіцієнти дифузії і поглинання, Фур'є-компоненту та енергія деформаційної взаємодії. В роботах [244, 245, 247, 248, 261-264, 266, 276, 277, 279, 283, 304, 305, 309, 317-319] разом з пошукачем виконано дослідження КРС і ФЛ для нанокомпозитів і-ПП, ПВХ з БВНТ. Авторка приймала участь у проведенні іонізаційного опромінення, яке виконувалося в Інститутах фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Авторка приймала безпосередню участь у вимірюваннях скануючої електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу ІЧ-поглинання в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, КРС і ФЛ в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, визначення фотоструму на хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Авторці належить ключова роль в інтерпретації результатів, розробці механізмів радіаційно-стимульованих процесів та написанні всіх статей. Основна частина результатів представлялися авторкою особисто на вітчизняних і міжнародних конференціях та наукових семінарах кафедри фізики функціональних матеріалів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційного дослідження доповідалися на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях, симпозіумах та семінарах, тези або матеріали яких опубліковані

у відповідних збірниках праць: International conference “Functional materials” (Partenit, Crimea, 2011); NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials ICHMS'2005 (Севастополь, 2005); 3rd International conference «Radiation Interaction with Material and its Use in Technologies» (Lithuania, Kaunas, 2006, 2011); International meeting “Clusters and Nanostructured Materials” (Karpaty, Ukraine, 2006); IV Международный симпозиум "Фуллерены и фуллеренподобные структуры в конденсированных средах" (Минск, 2006, 2011); International Young Scientists Conference “Optics and High Technology Material Science” (Kiev, 2006-2015); International Conference on Semiconductor Materials and Optics, National Institute of Telecommunications (Warsaw, Poland, 2007); 8th, 9th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” (St.Petersburg, Russia, 2007, 2009); Первая международная научная конференция "Наноструктурные материалы-2008 Беларусь-Россия-Украина", (Минск, 2008); 7th, 8th International conference on Electronic Processes in Organic Materials (Ivano-Frankivsk region, 2008, 2010); International conference “Functional Meterials” ICFM (Ukraine, Crimea, Partenit, 2009, 2011); 12-а, 13-а Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (Івано-Франківськ, Україна, 2009, 2011); International conference “Physics of liquid matter: modern problems (PLM MP)” (Kyiv, 2010); XXII International conference on Raman spectroscopy (Boston, MA, USA, 2010); International Conference on Electronic Processes in Organic and Ionorganic Materials (Ivano-Frankivsk, 2010); Joint International Conference Advanced Carbon Nanostructures (Санкт-Петербург, 2011); XXII International conference on Raman spectroscopy (USA, Boston, 2010); XII Українська конференція з високомолекулярних сполук (Київ, 2010); II Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (Київ, Україна, 2011); II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010, Беларусь-Россия-Украина» (Киев, 2010); Наукова конференція “Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології” (Київ, 2011-2015); 1st Ukrainian-French School “Carbon Nanomaterials:

Structure and Properties" (Beregove, Crimea, Ukraine, 2009); International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (Kharkiv, 2010); International conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (Kyiv, Ukraine, 2010); III-ї міжнародна конференція "Сучасні проблеми фізики конденсованого стану" (Київ, 2012); 9-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM) (Lviv, 2008, 2013); "Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology" (Kyiv, Ukraine, 2012, 2015); European congress an exhibition on advanced material and processes "EUROMAT-2013" (Sevilla, 2013); IV международная научная конференция "Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии НАНСИС" (Киев, 2013); IV international conference "Nanobiophysics 2015: Fundamental and applied aspects" (Kyiv, Ukraine, 2015); Науково-практична конференція з міжнародною участю "YouthNanoBioTech" (Kyiv, Ukraine, 2015);

Публікації. За отриманими результатами опубліковано 67 статей у фахових журналах, в тому числі одержано 3 патенти на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, семи розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (320 найменувань). Загальний обсяг дисертації складає 302 сторінки і включає 147 рисунків та 11 таблиць.

РОЗДІЛ 1
РАДІАЦІЙНА МОДИФІКАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ФУЛЕРИТІВ
C₆₀ I C₇₀

1.1. Морфологія і структура плівок фулеритів C₆₀.

Фулерити C₆₀ належать до молекулярних кристалів, в яких між молекулами, що за кімнатної температури неперервно обертаються з великими швидкостями, існує ван-дер-ваальсьівська взаємодія [1-9]. При вакуумному осадженні твердих плівок фулеритів C₆₀ виникає дрібнокристалічна морфологія з включенням окремих кристалів, розміри яких 80-100 нм значно перевищують їх середні величини ~20 нм, рис. 1.1.

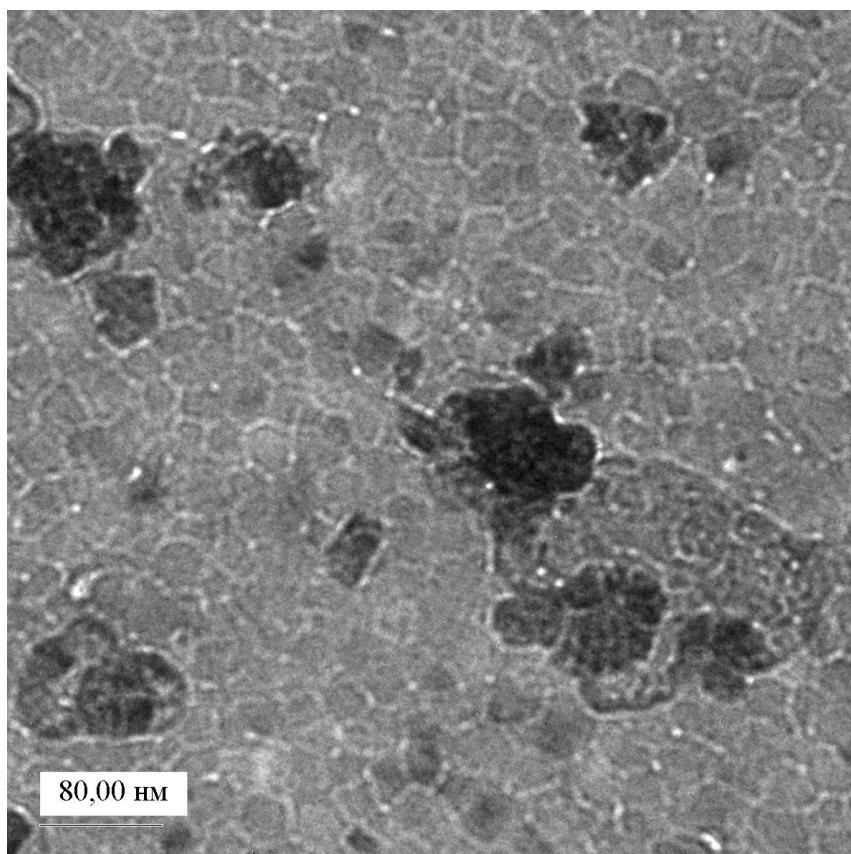


Рис. 1.1. Зображення просвічутої електронної мікроскопії морфології наноструктури твердих плівок C₆₀, осаджених на підкладинку Si(100) (товщина плівки d = 2000 нм).

Електронна дифракційна картина вказує на формування в твердих плівках C_{60} за кімнатної температури ГЦК фази з аксіальною текстурою $<111>$, а також планарних дефектів пакування, які проявляються у вигляді ГЩУ структури з орієнтаційним співвідношенням $[110]_{\text{ГЦК}} \parallel [100]_{\text{ГЩУ}}$. Зображення наноструктури плівок фуллеритів C_{60} , одержані методом високороздільної електронної мікроскопії, вказують на присутність структурного розупорядкування. Співіснування кристалічної і аморфної фаз залишається і після довготривалого відпалу. Для кристалічної компоненти структури спостерігаються двійники та дефекти пакування, рис. 1.2.

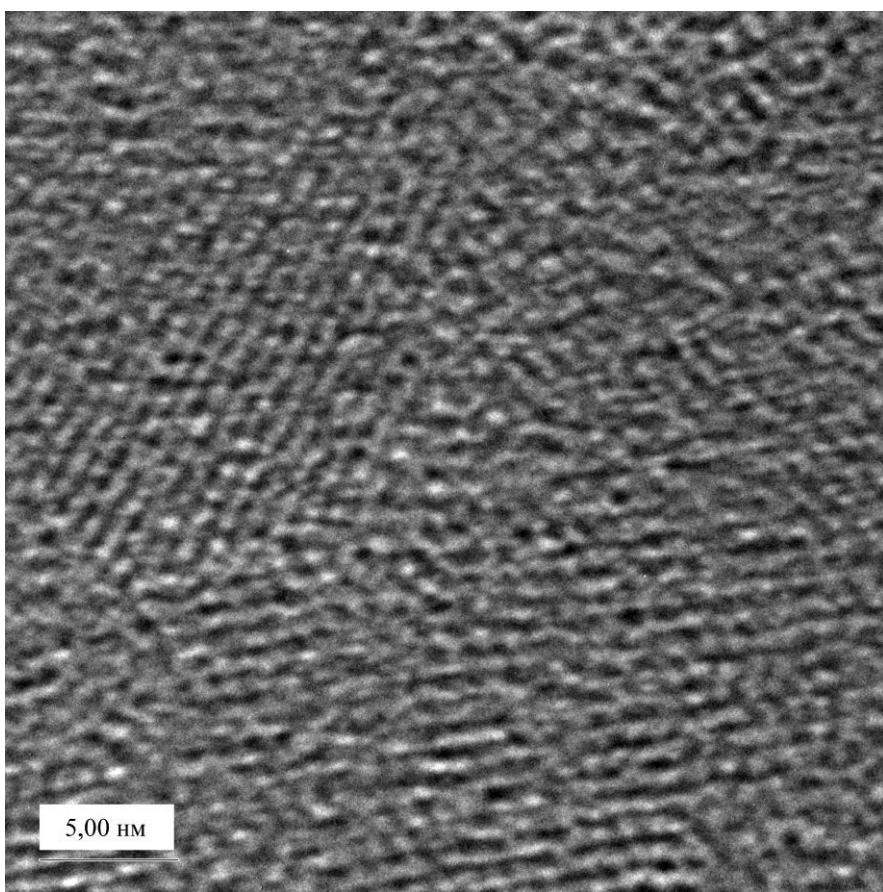


Рис. 1.2. Зображення високороздільної електронної мікроскопії наноструктури та планарних дефектів твердих плівок фуллеритів C_{60} після відпалу за температури 473 К протягом 300 хв. ($\text{Si}(100)$, $d = 2000$ нм).

Міжплощинна відстань в кристалічній фазі дорівнює $\sim 0,45$ нм, що відповідає площинам (110) ГЦК структури. Для рентгенодифракційної картини твердих плівок фуллеритів C_{60} , яка вказує на присутність кристалічної ГЦК фази,

характерною особливістю є відсутність структурного піка (200), що, як відомо, обумовлено обертанням молекул фулеренів у вузлах гратки, рис. 1.3.

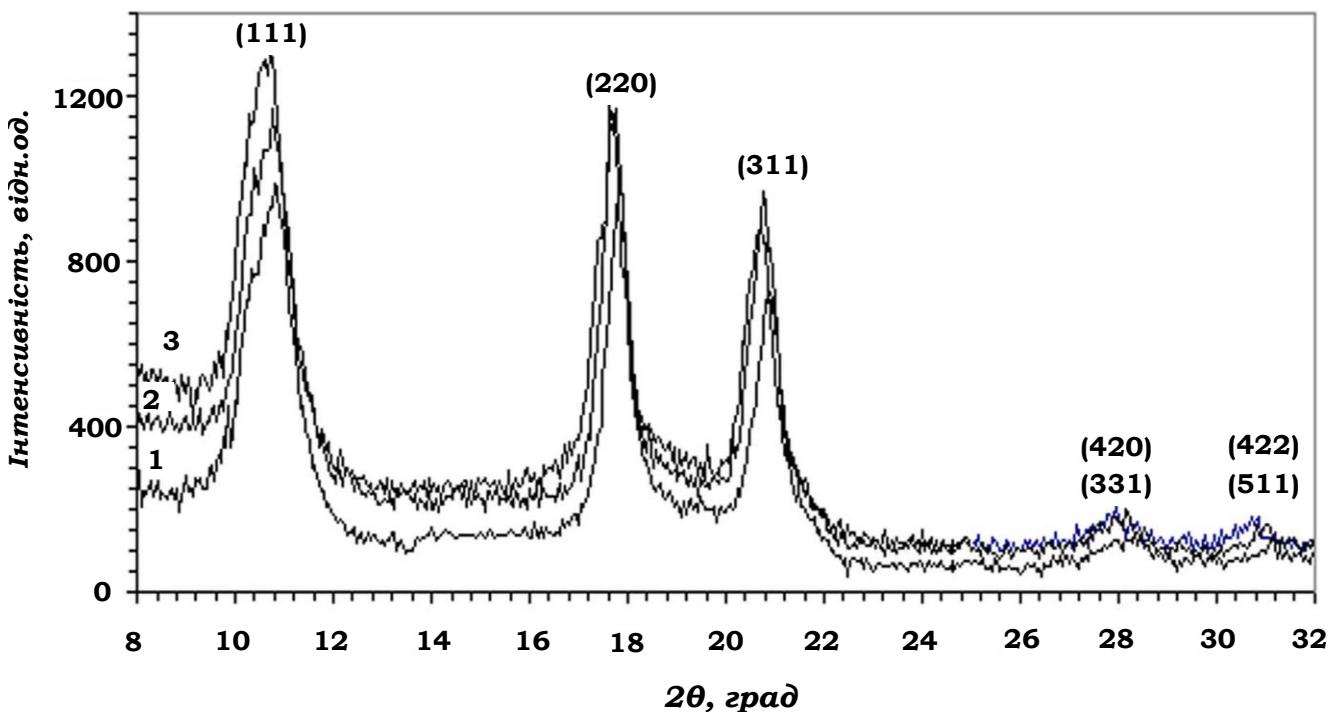


Рис. 1.3. Спектри рентгенівської дифракції твердих плівок фулеритів C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після відпалу за $T = 293$ К протягом $t = 20$ хв (2) і $T = 473$ К, $t = 300$ хв(3) (Si(100), $d = 2000$ нм, $\lambda_{CuK\alpha} = 0,154051$ нм).

У вихідному стані напилення параметр ГЦК гратки дорівнює $a = 1,414$ нм, але він може змінюватися в залежності від умов приготування плівок і досягати значення 1,417 нм. Після відпалу параметр гратки зростає, що в першу чергу обумовлено насиченням фулериту молекулами кисню та їх дифузією по об'єму [10-15].

Вивчення спектрів рентгенівської дифракції КРС, ФЛ, оптичної провідності, густини електронних станів для фулеритів C_{60} , C_{70} , $C_{60}\text{-Cu}$, після відпалу та електронного опромінення вказує на їх перебудову, яка свідчить про можливість появи в них полімеризованих станів [16-52]. Важливим є визначення механізмів встановлення таких станів у випадках легування фулеритів C_{60} і C_{70} різноманітними нелужними металами та створенні радіаційних пошкоджень при іонізаційному опроміненні.

1.2. Дифузія та пружна взаємодія домішкових атомів металів в плівках фулеритів C_{60} .

Великі значення міжмолекулярних відстаней (1,002 нм) термічної активації легованих фулеритів будуть сприяти протіканню інтенсивних дифузійних процесів домішкових атомів. Для встановлення механізмів та величин коефіцієнтів дифузії D_f і поглинання μ доцільно дослідити динаміку дифузійного насичення фулеритів C_{60} атомами металу Ni, застосовуючи метод радіоактивних ізотопів [53]. Вказаний метод використовувався для зразка з підкладинкою з нержавіючої сталі, на яку наносився шар радіоактивного ізотопу ^{63}Ni , що випромінює β -частинки. Випромінювання визначалося за допомогою сцинтиляційної рідини. Початкова радіоактивність дорівнювала 660 розпадів на хвилину (розд./хв). В подальшому на шар радіоактивного металу ^{63}Ni методом сублімації порошку C_{60} при 773 К у вакуумі 10^{-5} Торр осаджувалася плівка фулериту товщиною $d = 0,2$ мкм. Радіоактивність на поверхні фулеритової плівки складала 300 розп./хв. Розглянутий зразок протягом різних часів від 0,5 до 8 год. відпалювався при температурі 573 К.

Отримані результати радіоактивності на поверхні плівки фулерита C_{60} за різних часів відпалу наведено на рис. 1.4.

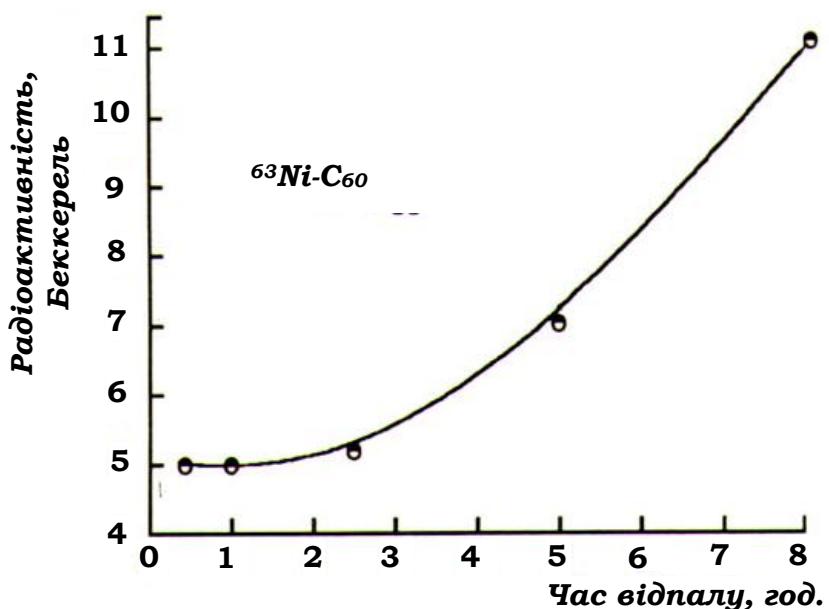


Рис. 1.4. Часова залежність проникнення радіоактивних атомів ^{63}Ni по товщині плівки фулерита C_{60} .

Видно, що із збільшенням часу відпалу спостерігається значне проникнення атомів ^{63}Ni по товщині плівки фуллериту.

Коефіцієнти дифузії атомів металу D_f та поглинання β -випромінювання плівкою фуллерита μ розрахувалися з рівняння

$$I(t) = I_0 \left\{ \exp(-\mu d) + 2\pi \operatorname{erfc} \left[\frac{\mu^2 d^2 - \pi D_f t}{2\sqrt{D_f t}} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{d - \sqrt{\pi D_f t}}{2\sqrt{2} \sqrt{D_f t}} \right] \right\},$$

де I_0 - інтенсивність β -випромінювання ізотопа ^{63}Ni в початковий час відпалу $t = 0$.

При $t > 0$ друга компонента рівняння вказує на зростання інтенсивності випромінювання на поверхні внаслідок дифузійного проникнення радіоактивних ізотопів через плівку фуллерита C_{60} товщиною d . Добре узгодження кривої $I(t)$ з експериментальними точками, наведеними на рис.1.4, має місце при $D_f = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{c}$ і $\mu = 3,94 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Характерною особливістю дифузії атомів металу в фуллериті C_{60} є значна величина коефіцієнта дифузії D_f . Очевидно, як витікає з температурної залежності $D_f = D_0 \exp(-Q/kT)$, що таке значення може бути обумовлено значною величиною передекспоненціального множника D_0 та малою енергією активації дифузії Q . Множник D_0 можна представити як відношення відстані елементарного стрибка точкового дефекту в квадраті δ^2 до періоду його осциляції τ_0 : $D_0 = \delta^2/2\tau_0$.

Враховуючи, що $\tau_0 \approx 10^{-12} \text{ c}$, а δ відповідає усередненій відстані між окта- і тетраедричними пустотами фуллерита, яка приблизно дорівнює 1,41 нм, можна одержати наведене значення D_f . З цього витікає, що у випадку малих розмірів іона $\text{Ni} \sim (0,069 \text{ нм})$ в порівнянні з характерними відстанями елементарної комірки фуллерита C_{60} міграція атомів відбувається по міжузлям кристалічної

гратки молекул фулерена, оскільки отримане значення енергії активації дифузії Q складає $\sim 0,2$ еВ, яке властиве міжвузловому механізму.

Можна очікувати, що аналогічні результати будуть мати місце не лише для атомів металів, а також для інших неметалічних атомів, в тому числі низькомолекулярних сполук, наприклад, молекул кисню. Як правило, при втіленні домішкових атомів або молекул у міжвузлові положення розглядається модель жорсткої гратки кристалу C_{60} , в якій нехтується релаксацією її спотворень, обумовлену інтеркаляцією.

Водночас необхідно враховувати, що кожний домішковий атом є джерелом статичного поля спотворень. В результаті суперпозиція таких полів призводить до сумарного спотворення кристалу фулерита C_{60} , яке залежить від конфігурації домішкових атомів, тобто від типу просторового розподілу цих атомів в об'ємі [54].

Деформаційна взаємодія між втіленими домішковими атомами аналогічно диполь-дипольній взаємодії є високо анізотропною за напрямками і дальнодіючою, що може приводити до перетворень мартенситного типу з ГЦК-в ОЦТ-структурою.

Із одержаного співвідношення між амплітудами структурних спотворень, викликаних домішковими атомами, і флюктуаціями статичних концентраційних хвиль були чисельно розраховані неаналітичні залежності Фур'є-компонент $\tilde{V}^{AA} \vec{k}$ та значень енергії парної деформаційної взаємодії між домішковими атомами A , розміщеними в октаедрических порах ГЦК гратки фулеритів C_{60} .

На рис. 1.5 наведено дисперсійні криві $\tilde{V}^{AA} \vec{k}$ при $\vec{k} \neq 0$ в різних напрямках симетрії першої зони Бриллюена. Величини $\tilde{V}^{AA} \vec{k}$ нормовані на квадрат концентраційного коефіцієнта лінійного розширення L^2 ГЦК гратки фулерита C_{60} внаслідок розчинення в ній атомів втілення A.

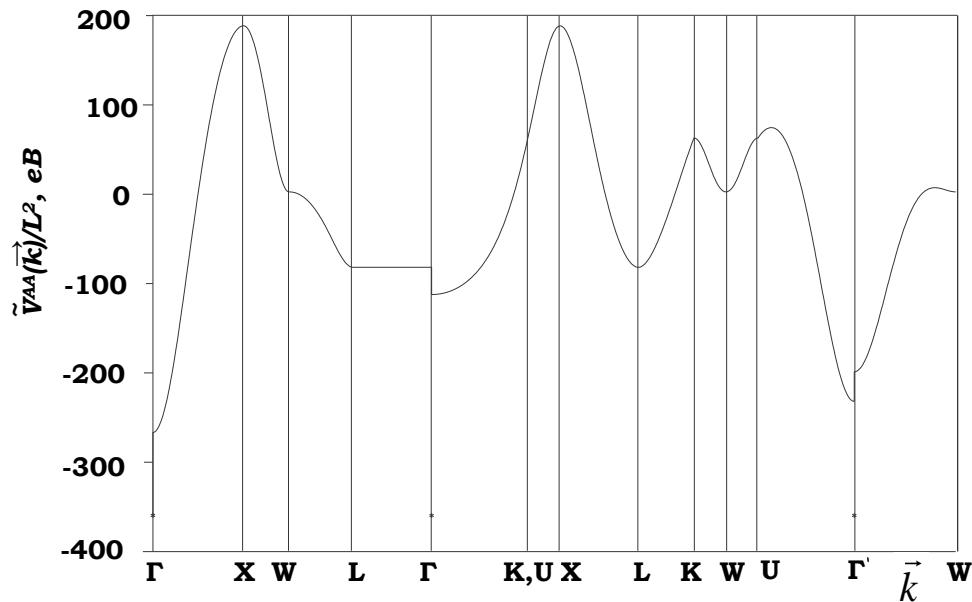


Рис. 1.5. Дисперсійні криві Фур'є-компонент $\tilde{V}^{AA} \vec{k} / L^2$ ($\vec{k} \neq 0$) енергії деформаційної взаємодії між домішковими атомами в плівках фуллеритів C_{60}

Видно, що абсолютне мінімальне значення $\tilde{V}^{AA} \vec{k} / L^2$ попадає в сингулярну центральну точку Γ ($\vec{k} = 0$) першої зони Бриллюена. Це значення $\tilde{V}^{AA} 0$ дорівнює повній енергії деформаційної взаємодії між одним виділеним атомом А, втіленим в октаедричну пору, та іншою їх частиною для нестехіометричної сполуки $A_x C_{60}$. Для розрахунку були вибрані модулі пружності (в позначеннях Фойхта) для ГЦК гратки C_{60} ($C_{11}=22,7$; $C_{12}=9,8$; $C_{44}=12,3$ ГПа) і параметр гратки $a_0 \equiv a(q=0) \approx 1,404$ нм. Можна помітити, що величина $\tilde{V}^{AA} 0$ від'ємна, що вказує на притягання між домішковими атомами. Скориставшись значенням $\tilde{V}^{AA} 0$, можна розрахувати величини енергії парної деформаційної взаємодії між домішковими атомами $V^{AA}(r_i)$ для різних октаедричних координаційних сфер з радіусами r_I , r_{II} , r_{III} та іншими величинами r_i . Залежність $V^{AA}(r_i)/L^2$ від r/a показана на рис. 1.6. Радіуси сфер, визначені в параметрах гратки, дорівнюють: $r_I = a/\sqrt{2}$, $r_{II} = a, \dots$, $r_{IV} = a\sqrt{3}$. В прямому просторі величини парної деформаційної взаємодії для різних октаедричних координаційних сфер співвідносяться як $-28,3:8,0:-8,6:-1,3:5,6:2,3$.

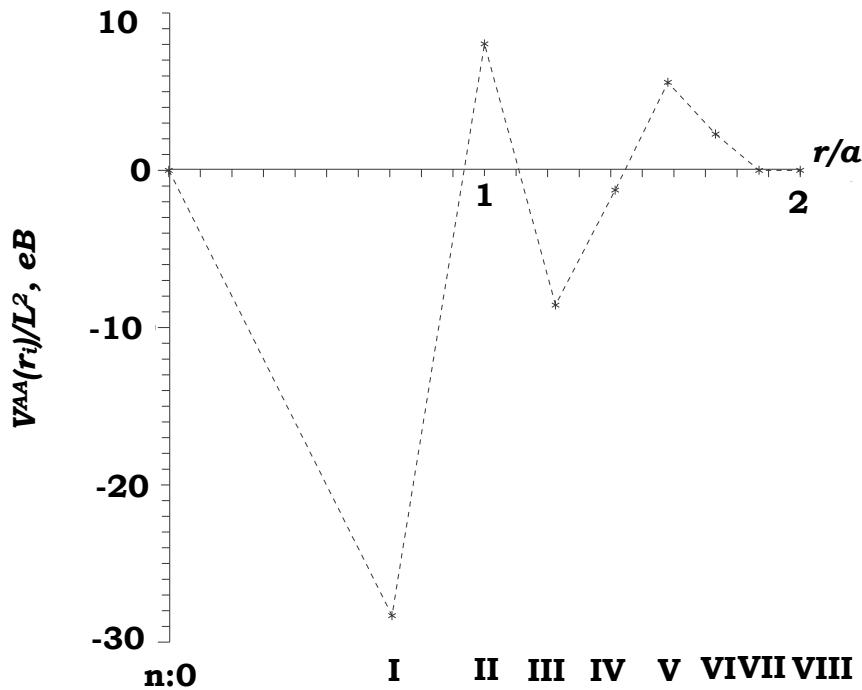


Рис. 1.6. Залежність енергії парної деформаційної взаємодії $V^{AA}(r_i)/L^2$, еВ для шести найближчих октаедрических координаційних сфер з радіусами $r_I \div r_{IV}$.

Видно, що вони мають квазіосцилюючий немонотонний вигляд. Найбільше значення енергії парного деформаційного притягання між атомами А – А відповідає першій координаційній сфері $r_I = 1,002$ нм ($a = 1,417$ нм). У випадку другої координаційної сфери $r_{II} = 1,417$ нм спостерігається відштовхування між домішковими атомами А, але воно має значно меншу енергію ($V^{AA}(r_{II})/L^2 = 8,0$ еВ) в порівнянні з енергією притягання ($V^{AA}(r_I)/L^2 = -28,3$ еВ).

Таким чином, одержана поведінка Фур'є-компоненти енергії деформаційної взаємодії між домішковими атомами $V^{AA}(\vec{k})$ в околі точки Г ($\vec{k} = 0$) вказує на абсолютну термодинамічну нестійкість твердого розчину атомів А в кристалах C_{60} відносно довільних концентраційних флюктуацій, що може за відсутності електростатичної міжатомної взаємодії привести до його ізоструктурного розпаду з виділенням фази A_xC_{60y} .

1.3. Радіаційні пошкодження плівок фулеритів C_{60} .

Присутність домішкових атомів в міжвузлових пустотах молекулярних кристалів C_{60} не обмежується деформаційною далекосяжною взаємодією між ними, а також сприяє встановленню міжмолекулярних зв'язків з формуванням полімеризаційної структури. Остання виникає в фулеритах C_{60} не лише при легуванні атомами металів, а також при збудженнях молекул УФ-світлом та іонізаційним опроміненням. В результаті виникнення полімеризаційних структур при іонізаційному опроміненні суттєвих змін зазнають смуги ($\sigma + \pi$) плазмонів, ВЗМО – НВМО – енергетичних переходів, радіальної дихальної $A_g(1)$, тангенціальної пентагональної $A_g(2)$ та всіх H_g коливних мод, як наслідок, перебудови sp^2 -гібридизованих станів атомів вуглецю [55]. Вказані зміни суттєво залежать від типу бомбардуючих частинок, їх енергії та дози поглинання, оскільки механізми полімеризації за різних умов опромінення можуть відрізнятися.

Для встановлення механізмів полімеризації при бомбардуванні іонізуючими частинками представляє інтерес визначення змін в дезактивації елементарних збуджень, які відбуваються в плівках фулеритів C_{60} , попередньо опромінених електронами з високою енергією $E_e = 1,8$ MeВ та різними дозами поглинання від 0,5 до 4,0 МГр. Плівки C_{60} осаджувалися у вакуумі на підкладинки з нержавіючої сталі та кремнію $Si(100)$. Температура сублімації молекул C_{60} дорівнювала 700 К. Товщини плівок відповідали 700, 1200 і 2000 нм. Крім того, для опромінення плівок фулерита C_{60} використовувалася плазма тліючого розряду іонів аргону з енергією 1 кеВ та дозою поглинання 0,2 МГр. Вимірювання фотолюмінесценції проводилося за температур 4,2 і 77 К та довжин хвиль збудження 488,0 і 514,5 нм.

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) для твердих плівок C_{60} у вихідному стані після напилення та після опромінення електронами з дозою поглинання 2,0 МГр, виміряні за температури 4,2 К, показані на рис. 1.7.

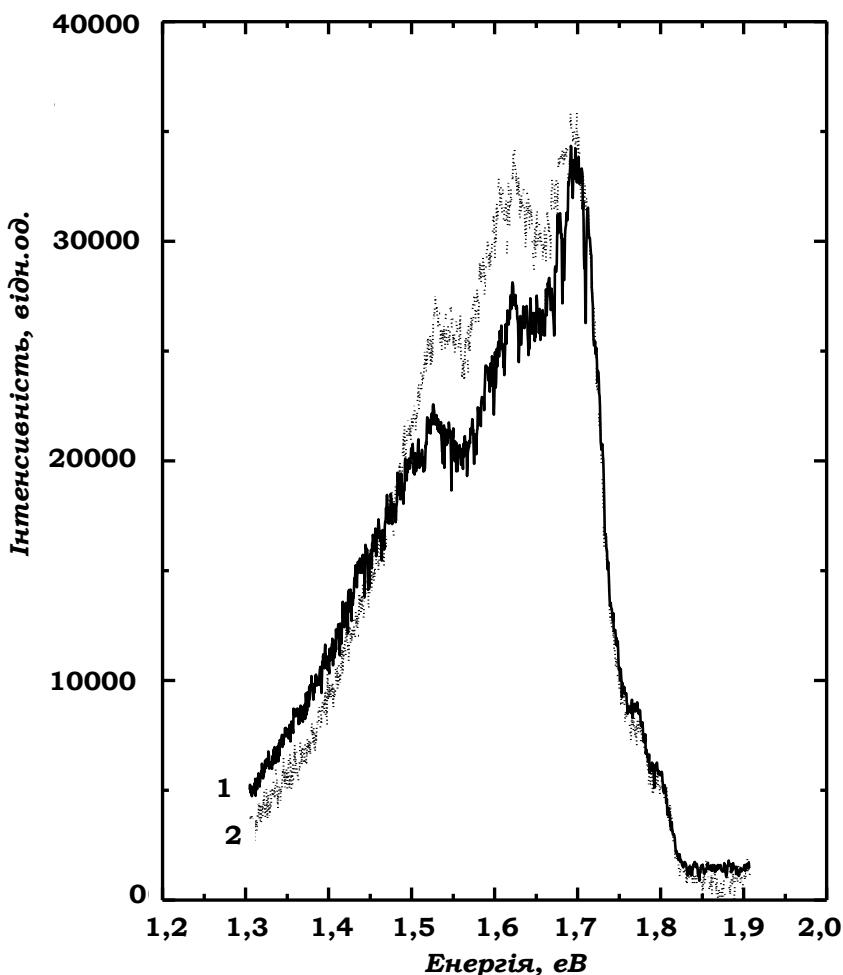


Рис. 1.7. Спектри ФЛ для плівки фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після електронного опромінення з дозою поглинання 2,0 МГр (2) (підкладинка з нержавіючої сталі, $d = 700$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ, $T = 4,2$ К).

На кривих ФЛ видно смуги біля значень енергій 1,69; 1,6; 1,5 еВ та перегин поблизу енергії 1,4 еВ. Основна смуга поблизу 1,69 еВ обумовлена рекомбінацією синглетних екситонів Френкеля за участі димерної X – пастки, а смуга біля 1,4 еВ зв’язана з переходом екситонів у триплетний стан.

Видно, що після опромінення електронами відносна інтенсивність смуг поблизу 1,5 і 1,6 еВ зростає. Варто відмітити, що збільшення інтенсивності смуги ФЛ біля 1,5 еВ також спостерігається в результаті відпалу плівок C_{60} , що пояснюється підвищеннем концентрації одного з наявних типів X – центрів

рекомбінації, якими є комплекси C_{60} з киснем ($C_{60}-O_2$) [55]. Утворення таких комплексів є наслідком розриву ненасичених зв'язків між гексагонами. Водночас із розривом зв'язків відбувається зміщення атомів вуглецю з каркасу молекул в міжвузлові пустоти ГЦК гратки фулерита C_{60} .

В результаті можливим стає породження комплексів ($C_{60}-C$), які виступають додатковими X – центрами рекомбінації синглетних екситонів. Виникнення вказаних X – пасток супроводжується зростанням інтенсивності і розширенням смуги поблизу 1,6 еВ, яка є відповідальною за формування у фулеритах полімеризованих структур.

Як видно з рис. 1.8, із збільшенням дози поглинання електронів відбувається поступова перебудова спектрів ФЛ. При дозі поглинання 4,0 МГр смуги 1,6 та 1,69 еВ повністю перекриваються.

Варто звернути увагу на збільшення концентрації триплетних екситонів, рекомбінація яких реалізується поблизу енергії 1,4 еВ. Відомо, що (2+2)–циклопід’єднання молекул, яке призводить до виникнення полімеризованих структур, в першу чергу реалізується, коли одна з молекул знаходиться у збудженному триплетному стані. З цієї причини зростання числа фулеренів в триплетному стані та концентрації комплексів $C_{60}-C$ сприяє формуванню полімеризованих структур.

Процеси полімеризації фулеритів C_{60} можуть відбуватися при термічній активації утворення комплексів фулеренів з атомами кисню, локалізованими в пустотах ГЦК гратки [56].

З рис. 1.9 видно, що відпал при температурі 393 К також приводить до зростання інтенсивності і розширення смуг ФЛ біля 1,5 та 1,6 еВ.

Внаслідок опромінення генерація міжмолекулярних sp^3 – зв'язків супроводжується зростанням концентрації X – центрів рекомбінації, якими виступають комплекси ($C_{60}-C$), що приводить до перекривання смуги біля 1,6 еВ з основною смugoю поблизу 1,69 еВ.

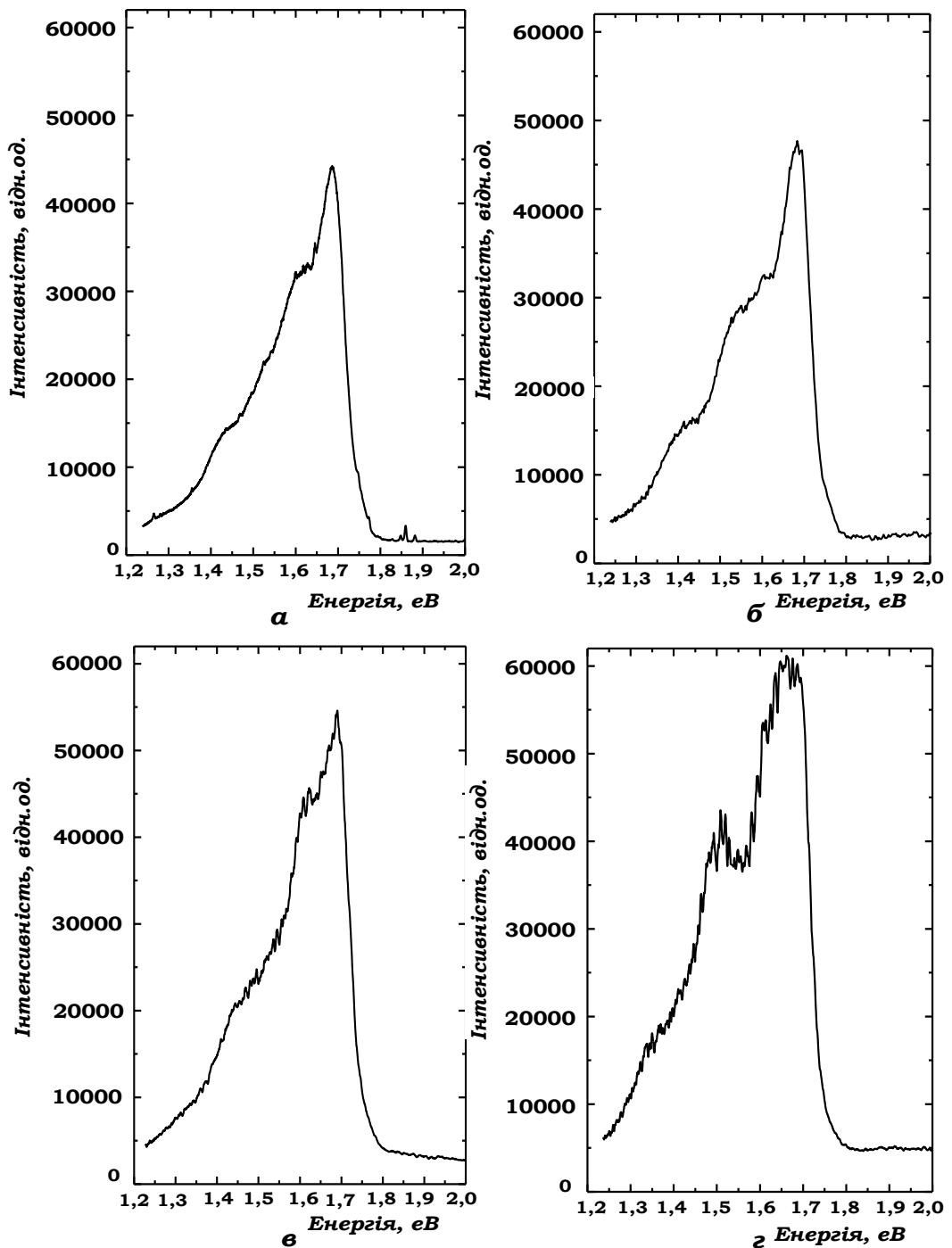


Рис. 1.8. Спектри ФЛ для плівки фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (а) та після електронного опромінення з дозами поглинання 1,0 (б), 3,0 (в) і 4,0 МГр (г) ($Si(100)$, $d = 2000$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ, $T = 77$ K).

Подібна картина перебудови спектрів ФЛ спостерігається у випадку бомбардування плівки фуллерита C_{60} іонами аргону з енергією 1 кеВ в плазмі тліючого розряду, рис. 1.10. Водночас за малих доз поглинання ступінь полімеризації плівок C_{60} незначний.

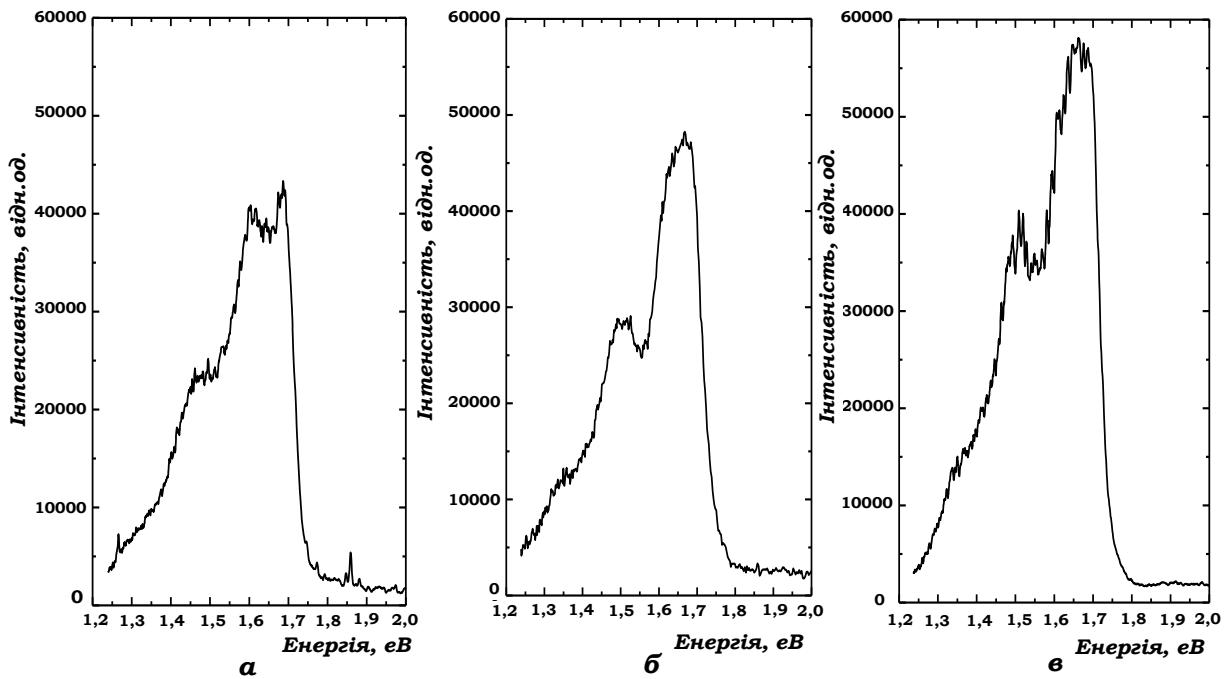


Рис. 1.9. Спектри ФЛ для плівок фуллерита C_{60} після відпалу при 393 К протягом 20 хв. (а) та після електронного опромінення з дозами поглинання 1,5 (б) і 4,0 МГр (в) (Si(100), $d = 2000$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ, $T = 77$ К).

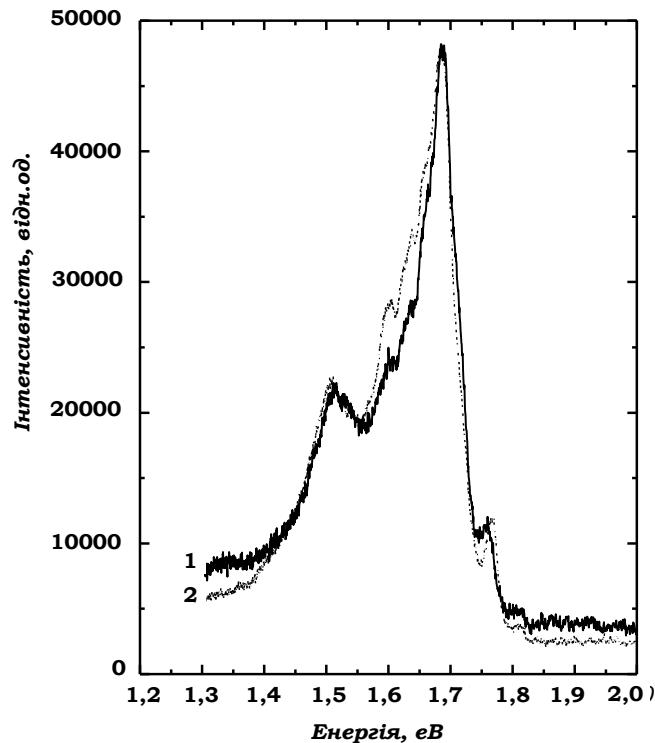


Рис. 1.10. Спектри ФЛ для плівок фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після опромінення іонами аргону в плазмі тліючого розряду з дозою поглинання 0,2 МГр (підкладинка з нержавіючої сталі, $d = 1200$ нм, $\lambda = 488,0$ нм, $E_A = 1$ кеВ, $T = 4,2$ К).

Таким чином, опромінення плівок фулерита C_{60} електронами та іонами аргону призводить до полімеризації їх структури, яка є наслідком радіаційних пошкоджень молекул, зв'язаних із зміщенням атомів вуглецю з каркасу у міжвузлові пустоти ГЦК–гратки. Утворення при цьому комплексів (C_{60} -C) сприяє полімеризації структури і проявляється у виникненні нових рекомбінаційних X–центрів, присутність яких призводить до зростання інтенсивності та розширення смуги біля 1,6 еВ. За великих доз поглинання 3,0 і 4,0 МГр вона перекривається з основною смugoю поблизу 1,69 еВ.

1.4. Радіаційні пошкодження плівок фулеритів C_{70} .

Фулерени C_{70} , як і молекули C_{60} , належать до замкнутих вуглецевих нанокластерів, будова яких може бути представлена з двох напівсфер фулеренів C_{60} , між якими розміщений проміжний пояс, що включає 10 додаткових атомів вуглецю. Якщо молекулам C_{60} відповідає симетрія зрізаного ікосаедра I_h , то симетрія фулеренів C_{70} описується точковою групою D_{5h} . Різниця в геометрії кластерів C_{60} і C_{70} призводить до суттєвих відмінностей їх властивостей.

В кристалічному стані за кімнатної і більш високих температур на відміну від ГЦК структури молекулярних кристалів C_{60} фулерити C_{70} описуються ГШУ граткою. За температур $T \approx 300$ К молекули C_{70} обертаються навколо більш довгих напрямків, які зорієнтовані паралельно один до одного, а з підвищеннем температури вище $T = 573$ К відбувається розупорядкування вказаних напрямків. Полімеризація структури в плівках C_{70} більш слабка в порівнянні з фулеритами C_{60} . Водночас виникнення полімеризованих структур реалізується не лише за рахунок (2+2)–циклопід’єднання, а також в результаті появи (3+3)–ланок. Якщо коливна структура та екситонні стани молекул C_{70} мало змінюються при підвищенні температур і тисків, то у випадку втілення у міжвузлові пустоти домішкових атомів спостерігається суттєве зміщення смуг коливних мод, особливо у високочастотному діапазоні. При окисленні плівок C_{70} спостерігається складна температурна залежність електропровідності.

Очевидно, що наявність вказаних відмінностей у властивостях фулеритів C_{60} і C_{70} обумовлена різними механізмами їх змін, в тому числі при довготривалому відпалі та іонізаційному опроміненні. Для дослідження трансформації кристалічної структури, коливних і електронних властивостей у випадку відпалу та високоенергетичного електронного опромінення були одержані тверді плівки фулерита товщиною 1800 нм шляхом вакуумної конденсації сублімованих при температурі 773 К молекул C_{70} на підкладинки з нержавіючої сталі. Відпал плівок проводився при температурі 473 К протягом 5 год. Енергія електронів дорівнювала $E_e = 1,8$ MeВ, а дози поглинання вибиралися від 0,5 до 4,0 МГр [57].

На рис. 1.11 наведено спектри КРС для відпалених та опромінених плівок фуллерита C_{70} .

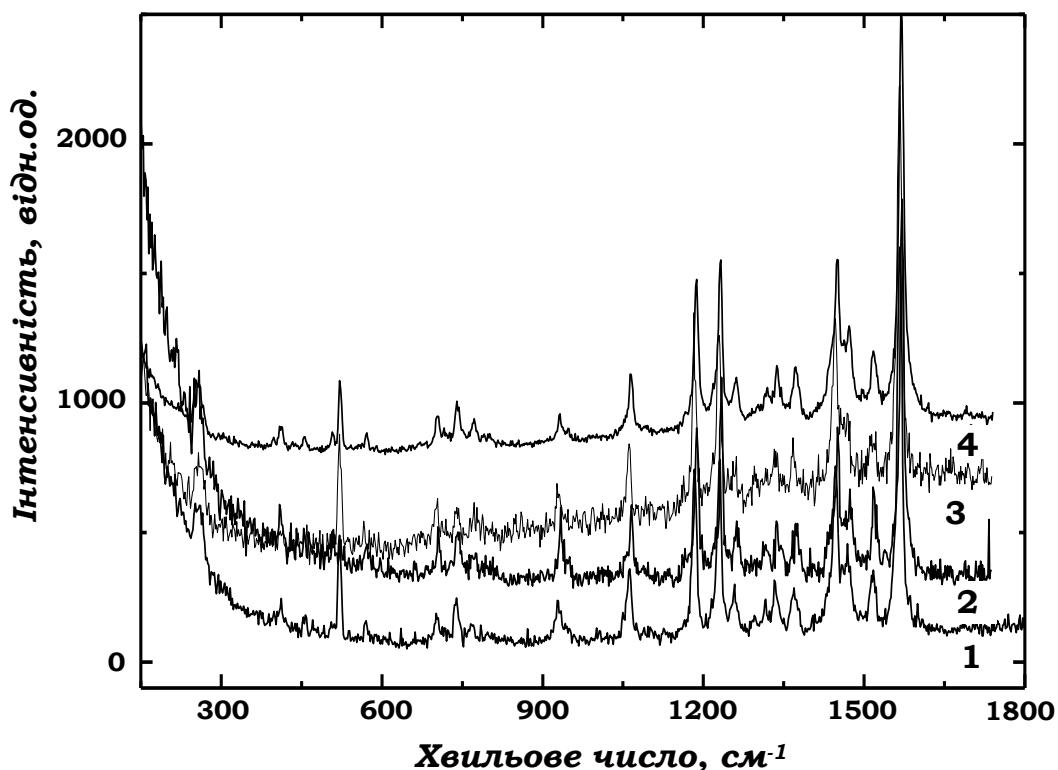


Рис. 1.11. Спектри КРС для плівок фуллерита C_{70} у вихідному стані напилення (1), після відпалу за температури 473 К протягом 300 хв. (2) та електронного опромінення з дозами поглинання 2,0 (3) і 4,0 МГр (4) (підкладинка – нержавіюча сталь, $d = 1800$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ).

Видно, що вже при відпалі виникає незначне розщеплення майже всіх смуг коливних мод. Водночас зміни в спектрах КРС для плівок C_{70} значно менші ніж для фулеритів C_{60} , оскільки для останніх в результаті відпалу виникає суттєве зростання фону, сильне розщеплення смуг H_g , відчутне зміщення повносиметричного коливання $A_g(2)$. Крім того, в спектрі КРС для плівок C_{60} виникають додаткові смуги розсіяння, не активні в цих спектрах. Вказану перебудову коливних спектрів, як і для плівок C_{60} , можна пояснити присутністю в ГЦУ гратці фулерита C_{70} інтеркальованих атомів (молекул) кисню. Разом з тим, необхідно врахувати, що перенесення заряду з молекул C_{70} на атоми кисню значно менше ніж з фулеренів C_{60} , що супроводжується меншими ефектами полімеризації структури.

Більш суттєвим зняття виродження для смуг КРС виникає внаслідок електронного опромінення з дозою поглинання 2,0 МГр. Лінії від окремих коливних мод стають більш розмитими не лише в порівнянні з вихідним станом, а також відпаленою плівкою. Крім того, особливо у високочастотній області спостерігається зростання фону КРС. Такий фон обумовлений виникненням статичних спотворень на каркасі молекул C_{70} внаслідок генерації радіаційно-індукованих пар Френкеля. При цьому в міжвузлових пустотах гратки можуть локалізуватися не лише атоми вуглецю, а також комплекси ($C-O_2$). Перенесення зарядів між даними комплексами та молекулами C_{70} породжує міжмолекулярну взаємодію, яка відповідає за зниження симетрії фулеренів, яке з одного боку вище ніж у випадку відпалу, але менше в порівнянні з молекулами C_{60} .

При опроміненні з дозою поглинання 4,0 МГр крім зменшення фону КРС спостерігається зміщення найбільш інтенсивних смуг $n(\sim 1183 \text{ см}^{-1})$, $o(\sim 1231 \text{ см}^{-1})$, $u(\sim 1446 \text{ см}^{-1})$, $z(\sim 1567 \text{ см}^{-1})$ в бік більших частот. Для інших коливних мод $h(\sim 705 \text{ см}^{-1})$, $f(\sim 739 \text{ см}^{-1})$, $r(\sim 1334 \text{ см}^{-1})$, $t(\sim 1369 \text{ см}^{-1})$ має місце перебудова відносних інтенсивностей. Таким чином, із збільшенням доз поглинання, на відміну від плівок C_{60} , в спектрах КРС зміни, які свідчили б про полімеризацію структури, не відбуваються. Можна припустити, що радіаційні

пошкодження каркасу молекул C_{70} супроводжується таким перерозподілом зарядів, яке стимулює підсилення C-C-зв'язків.

На рис. 1.12 наведено спектри ФЛ для плівок фуллеритів C_{60} і C_{70} у вихідному стані напилення та після електронного опромінення плівки C_{70} .

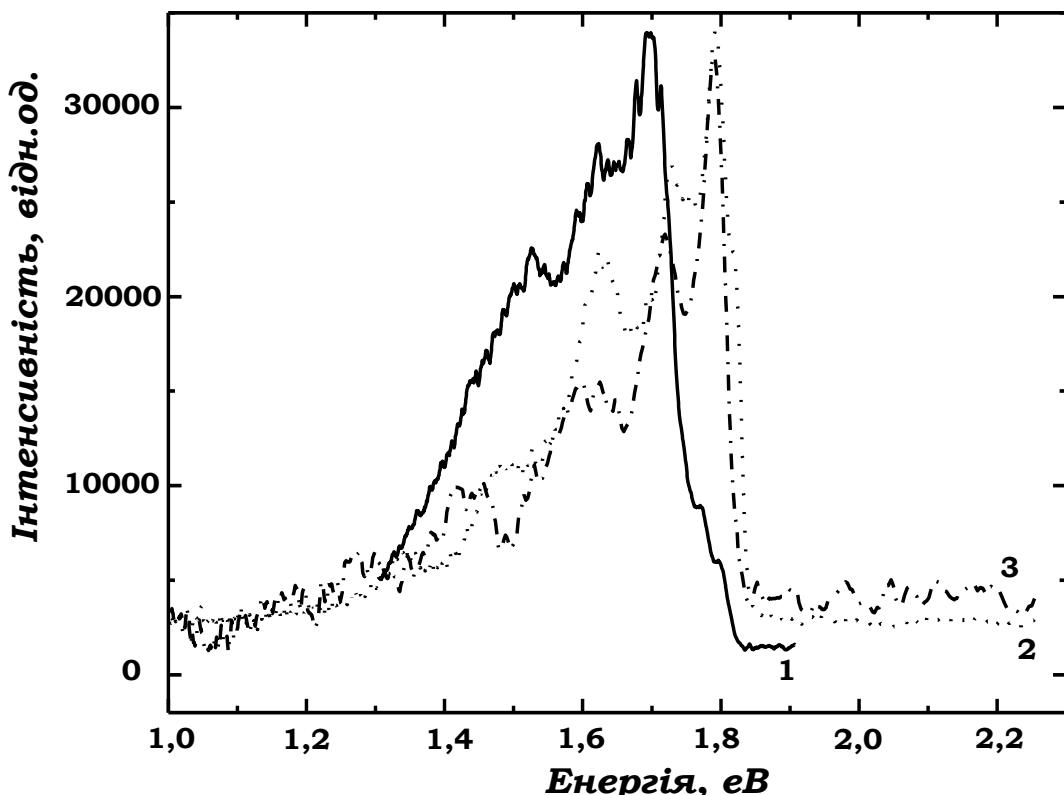


Рис. 1.12. Спектри ФЛ для плівок фуллеритів C_{60} (1) і C_{70} (2) у вихідному стані напилення та після електронного опромінення плівки C_{70} з дозою поглинання 2,0 МГр (3) (підкладинка – нержавіюча сталь, $d_{C_{60}} = 700$ нм, $d_{C_{70}} = 1800$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ, $T = 77$ К).

Спектр ФЛ для плівок фуллерита C_{70} в порівнянні з аналогічним спектром для фуллерита C_{60} більш складний і включає крім основного піка біля 1,8 еВ чотири додаткові смуги поблизу 1,75; 1,65; 1,5 і 1,35 еВ. Природа цих піків не вивчена. При опроміненні інтенсивність цих піків не зростає, як для плівок C_{60} , а, навпаки, падає. Положення низькоенергетичних смут зміщується до менших значень.

Якщо припустити, що в плівках C_{70} , як в фулеритах C_{60} , ФЛ також обумовлена емісією мігруючих синглетних і триплетних екситонів на Х-пастках різної природи, то очевидно, що в процесі опромінення відбувається формування нових Х-пасток, які сприяють виникненню безвипромінювальної рекомбінації. Такими пастками можуть бути атоми кисню, радіаційно-індуковані атоми вуглецю або їх комплекси з молекулами кисню ($C-O_2$). Таким чином, при дозі поглинання електронного опромінення 2,0 МГр радіаційні пошкодження каркасу молекули C_{70} супроводжуються виникненням додаткових Х-центрів безвипромінювальної рекомбінації та зміщенням локалізованих електронних станів.

Така перебудова електронних станів в результаті опромінення знаходить підтвердження при вивчені спектрів оптичної провідності. На рис. 1.13 наведено спектри оптичної провідності для плівки фулерита C_{70} у вихідному стані напилення, після відпалу та опромінення електронами.

Для зразка у вихідному стані видно максимум оптичного поглинання біля 4 eВ, обумовлений міжзонним переходом. При менших енергіях поглинання світла незначне і помітних особливостей не спостерігається. Вже при відпалі характер оптичної провідності змінюється, що проявляється у виникненні додаткової смуги поглинання поблизу 2,6 eВ і різкому зменшенні максимума $\sigma(\omega)$ біля 4,0 eВ. У випадку, плівок фулеритів C_{60} було встановлено, що таке падіння оптичної провідності обумовлено акцепторною дією на електрони фулеренів атомів кисню. Можна припустити, що для плівок фулеритів C_{70} насичення міжвузлових пустот атомами кисню внаслідок відпалу також призводить до перенесення заряду від молекул, яке супроводжується падінням поглинання при міжзонних переходах.

Перебудова спектрів $\sigma(\omega)$ також спостерігається при радіаційних пошкодженнях молекул в результаті електронного опромінення. Так, при дозі поглинання 2,0 МГр відбувається значне підвищення оптичної провідності в інтервалі енергій до 3,5 eВ з виникненням додаткових міжзонних переходів поблизу 2,3 і 3,0 eВ. Падіння поглинання в області максимума біля 4,0 eВ не

спостерігається, а отже роль інтеркальованих атомів кисню в процесах опромінення незначна.

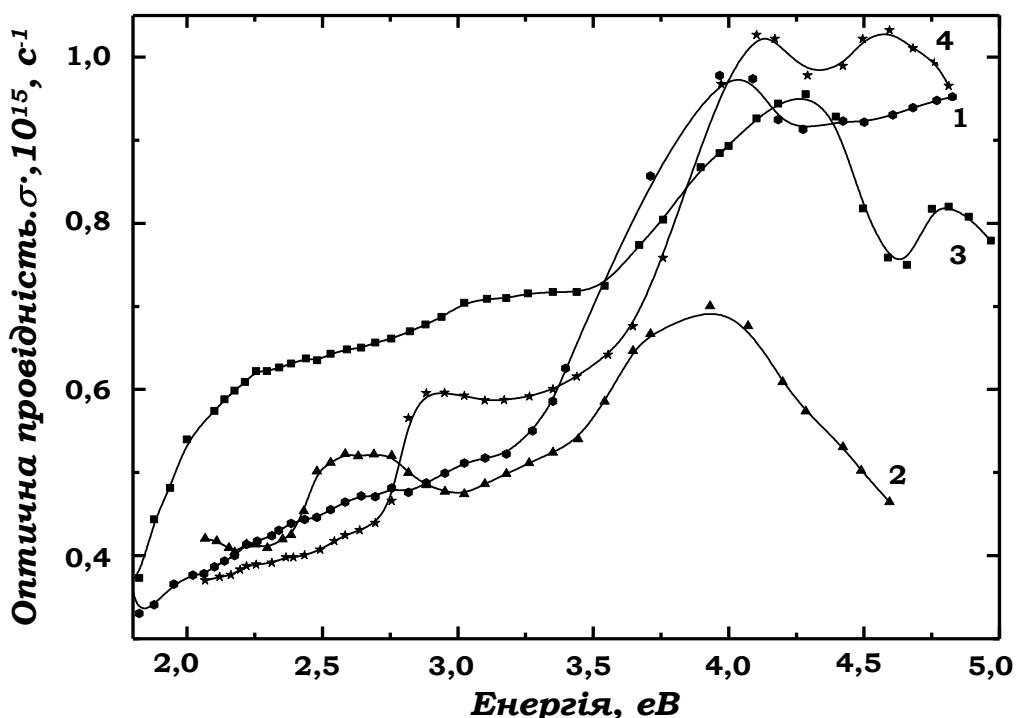


Рис. 1.13. Спектри оптичної провідності для плівки фуллерита C_{70} у вихідному стані напилення (1), після відпалу за температури 473 К протягом 300 хв. (2) та електронного опромінення з дозами поглинання 2,0 (3) і 4,0 МГр (4) (підкладинка – нержавіюча сталь, $d = 1800$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ).

Враховуючи, що внаслідок радіаційної генерації пар Френкеля можливим є накопичення атомів вуглецю у міжузлових пустотах ГЩУ гратки, які сприяють формуванню ковалентних міжмолекулярних зв'язків в результаті перенесення зарядів між молекулами C_{70} та зміщеними атомами вуглецю. Утворення нових полімерних структур впливає на перерозподіл електронних станів і як наслідок на міжзонні переходи, що і спостерігається в спектрах $\sigma(\omega)$.

Із збільшенням дози поглинання до 4,0 МГр спектр оптичної провідності на відміну від плівок C_{60} наближається до його вигляду для фуллерита C_{70} у

вихідному стані. Разом з тим, в спектрі $\sigma(\omega)$ для опроміненої плівки з'являється додаткова смуга поглинання поблизу 3,0 еВ, а смуга біля 4,25 еВ розщеплюється на дві особливості з енергіями максимумів поблизу 4,2 і 4,6 еВ. Природно очікувати, що вказані перетворення спектру $\sigma(\omega)$ також обумовлені втіленими у міжвузля атомами вуглецю або їх комплексами (C_{70} -C), вплив яких на спотворення молекул C_{70} менший ніж у випадку більш низьких доз поглинання.

Якщо перебудова коливних та електронних спектрів при електронному опроміненні обумовлена втіленими у міжвузля атомами вуглецю, то останні повинні впливати на значення параметрів гратки ГЦУ – структури фулеритів C_{70} . Крім того, із зміною концентрації міжвузлових атомів вуглецю може мати місце складний характер перебудови параметрів гратки a і c .

На рис. 1.14 представлено спектри рентгенівської дифракції для плівки фулерита C_{70} у вихідному стані напилення та після електронного опромінення.

Як видно з дифракційної картини, структура плівки фулерита відповідає ГЦУ фазі. У вихідному стані напилення параметри гратки відповідають значенням $a = 1,265$ нм і $c = 1,800$ нм ($c/a = 1,42$), що вказує на низьку щільність пакування гратки. За доз поглинання 0,5 і 1,0 МГр параметр гратки a збільшується, а параметр гратки c залишається незмінним.

У випадку дози поглинання 2,0 МГр при збереженні ГЦУ структури параметр гратки a досягає максимального значення 1,324 нм, в той час як параметр гратки c продовжує залишатися незмінним. Щільність пакування при цьому погіршується ($c/a = 1,36$). Вказана зміна параметрів гратки свідчить про заповнення атомами вуглецю тетраедричних пор, розміщених поблизу базової площини ГЦУ–структурі.

Характерно, що із підвищенням дози поглинання до 4,0 МГр параметри гратки повертаються до значень, які відповідають вихідному стану напилення. При цьому параметри гратки дорівнюють $a = 1,260$ нм і $c = 1,803$ нм ($c/a = 1,43$).

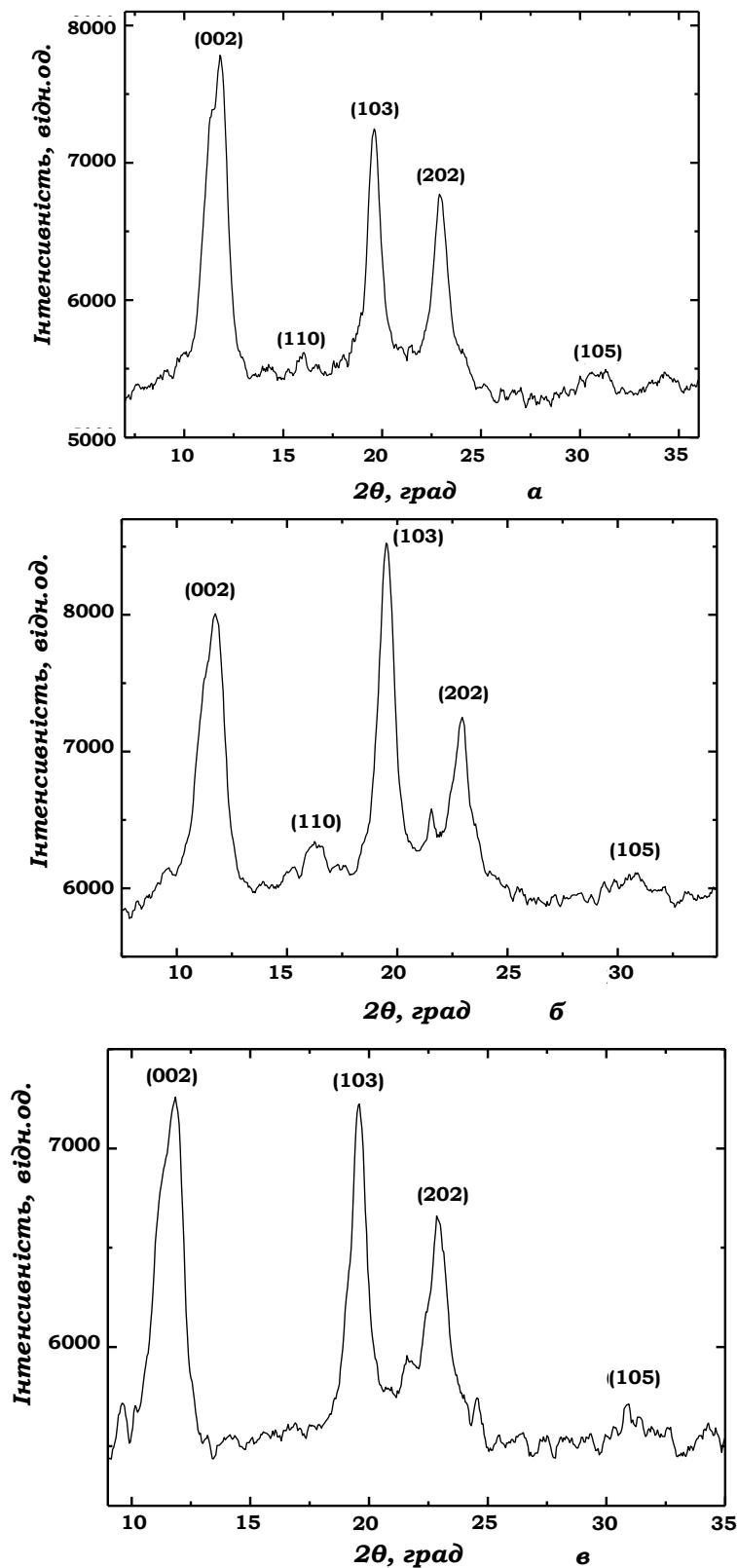


Рис. 1.14. Спектри рентгенівської дифракції для плівок фулерита C_{70} у вихідному стані напилення (а) та після електронного опромінення з дозами поглинання 2,0 (б) і 4,0 МГр (в) (підкладинка – нержавіюча сталь, $d = 1800$ нм, $\lambda_{CoK\alpha} = 0,17902$ нм, $E_e = 1,8$ MeB).

Таким чином, з підвищеннням вмісту радіаційно-індукованих атомів вуглецю у тетраедричних міжвузлях ГЦУ гратки можливим є зростання деформаційної взаємодії між домішковими атомами, яка не супроводжується ковалентною міжмолекулярною взаємодією, а отже полімеризацією структури. Така взаємодія, як відмічалося, сприяє розпаду твердого розчину C_{70} -C, тобто виходу атомів вуглецю з об'єму гратки з формуванням нових фаз типу C_xC_{70} . Дійсно, вже за дози поглинання 2,0 МГр між дифракційними піками (103) і (202) з'являється додатковий інтерференційний максимум, який не властивий ГЦУ – структурі. За дози поглинання 4,0 МГр даний максимум зберігається і виникають більш виражені дифракційні смуги (100) і (104) ГЦУ – фази. Не виключено, що вказані піки належать іншій фазі і випадковим чином співпадають з відбитками ГЦУ – структури.

Варто відмітити, що в фулеритах C_{60} із зростанням дози поглинання параметр ГЦК гратки a також падає, але при цьому на відміну від фулерита C_{70} відбувається різке ускладнення спектрів КРС, ФЛ, оптичної провідності. Це вказує на відмінність механізмів впливу електронного опромінення на обидві наноструктури. Якщо в фулеритах C_{60} радіаційні пошкодження стимулюють формування полімеризаційної структури за рахунок втілених атомів вуглецю, то в фулеритах C_{70} внаслідок деформаційної взаємодії між втіленими атомами можливим є формування додаткових фаз C_xC_{70} при розпаді твердого розчину C_{70} -C.

Таким чином, в результаті радіаційних пошкоджень молекул C_{70} разом із втіленням атомів вуглецю у міжвузлових пустотах ГЦУ гратки відбувається їх зв'язування в комплекси з киснем ($C-O_2$), а також виведення з об'єму гратки з формуванням нових фаз. Цей процес підсилюється із зростанням дози поглинання електронного опромінення, яке призводить до накопичення домішкових атомів у міжвузлях і відрізняється від механізму впливу іонізаційного опромінення у фулеритах C_{60} , в яких втілені атоми вуглецю, в першу чергу, сприяють не розпаду твердого розчину, а полімеризації структури.

1.5. Радіаційні пошкодження плівок фулеритів $C_{60}-C_{70}$, $C_{60}-C_{70}-Cd$.

У фулеритах C_{60} і C_{70} домішкові атоми, які знаходяться в положеннях втілення, відіграють важливу роль у зміні їх структури та властивостей. З іншого боку представляє інтерес вивчення впливу домішкових атомів, наприклад Cd, на системи $C_{60}-C_{70}$, в яких молекули C_{70} є домішками заміщення, в умовах радіаційних пошкоджень, викликаних бомбардуванням молекул іонами аргону в плазмі тліючого розряду [58-60].

Плівки фулеритів $C_{60}-C_{70}$ і $C_{60}-C_{70}-Cd$ були отримані при одночасній сублімації молекул і атомів та їх вакуумної конденсації на підкладинку з нержавіючої сталі. Концентрація молекул C_{70} складала 14 ваг. %, а атомів кадмію – 4 ваг. %. Температура підкладинки витримувалася при 473 К. Товщини плівок дорівнювали 1200 і 1400 нм, відповідно. Опромінення фулеритів проводилося іонами аргону з енергією $E_A = 1,0 \text{ keV}$ в плазмі тліючого розряду протягом 30 хв. при струмі 3,5 mA, а також при подальшій обробці цих зразків протягом 75 хв. при струмі 5,5 mA і 35 хв. при струмі 7,0 mA.

На рис. 1.15 наведено спектри КРС для плівок $C_{60}-C_{70}$, $C_{60}-C_{70}-Cd$ у вихідному стані та після опромінення іонами аргону з різними флюенсами. Спектр КРС для плівки $C_{60}-C_{70}$ в основному відповідає аналогічному спектру для фулеритів C_{60} . Водночас мають місце відмінності, які в першу чергу відносяться до змін співвідношення інтенсивностей для смуг коливних мод H_g , а також виникнення окремих особливостей, обумовлених коливаннями молекул C_{70} . Смуги від коливних мод фулерена C_{70} дуже розширені, як, наприклад, для моди h в області хвильового вектора 1200 cm^{-1} .

При початковому опроміненні іонами аргону (3,5 mA протягом 30 хв.) має місце зміщення піка повносиметричної коливної моди $A_g(2)$ (1469 cm^{-1}) в бік менших частот. При подальшому опроміненні цієї плівки при струмі 5,5 mA протягом 75 хв. виникає падіння інтенсивності максимумів КРС. Можна припустити, що обробка іонами аргону на перших етапах сприяє полімеризації структури в ГЦК – фазі фулеритів C_{60} , в подальшому відбувається руйнування молекул, тобто аморфізація структури.

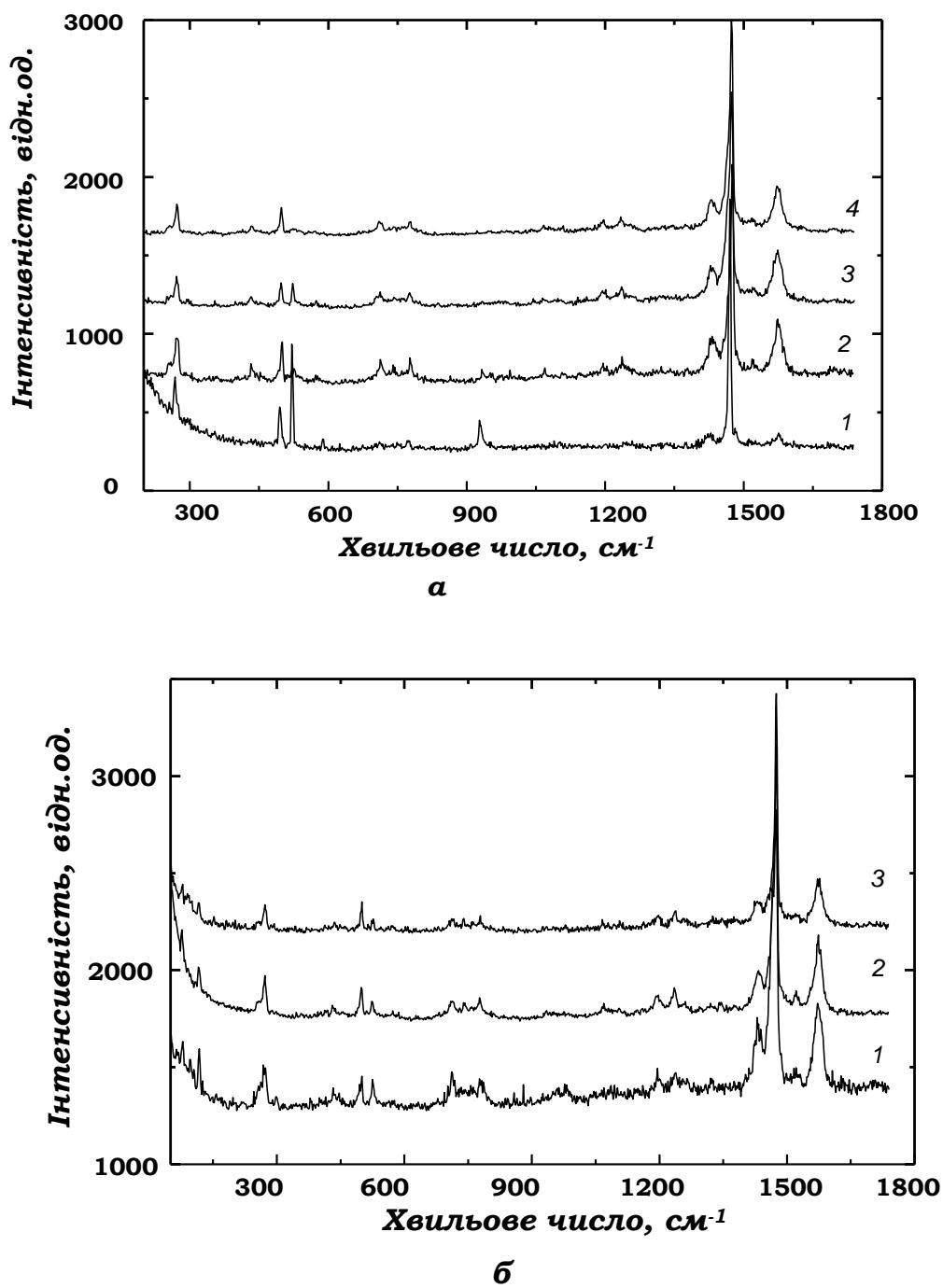


Рис. 1.15. Спектри КРС для плівок фуллеритів C₆₀, C₆₀–C₇₀ (*a*), у вихідному стані напилення C₆₀ (1), C₆₀–C₇₀ (2) і після опромінення іонами аргону в плазмі тліючого розряду протягом 30 хв. при струмі 3,5 мА(3), 30 хв. (3,5 мА) та 75 хв. (5,5 мА) (4), а також C₆₀–C₇₀–Cd (*б*) у вихідному стані напилення (1) та після опромінення протягом 30 хв. (3,5 мА) (2), 35 хв. (7 мА) (3) (підкладинка – нержавіюча сталь, d_{C₆₀–C₇₀} = 1200 нм, d_{C₆₀–C₇₀–Cd} = 1400 нм, λ = 514,5 нм, E_A = 1,0 кеВ).

Вже у вихідному стані плівок $C_{60}-C_{70}-Cd$ смуги КРС коливних мод H_g розмиваються, а лінія $A_g(2)$ суттєво зміщується. Опромінення іонами аргону при менших навантаженнях призводить до зменшення розширення смуг H_g , а за більших флюенсів знову відбувається розширення цих максимумів розсіяння.

Іонне опромінення також супроводжується модифікацією спектрів фотолюмінесценції, рис.1.16.

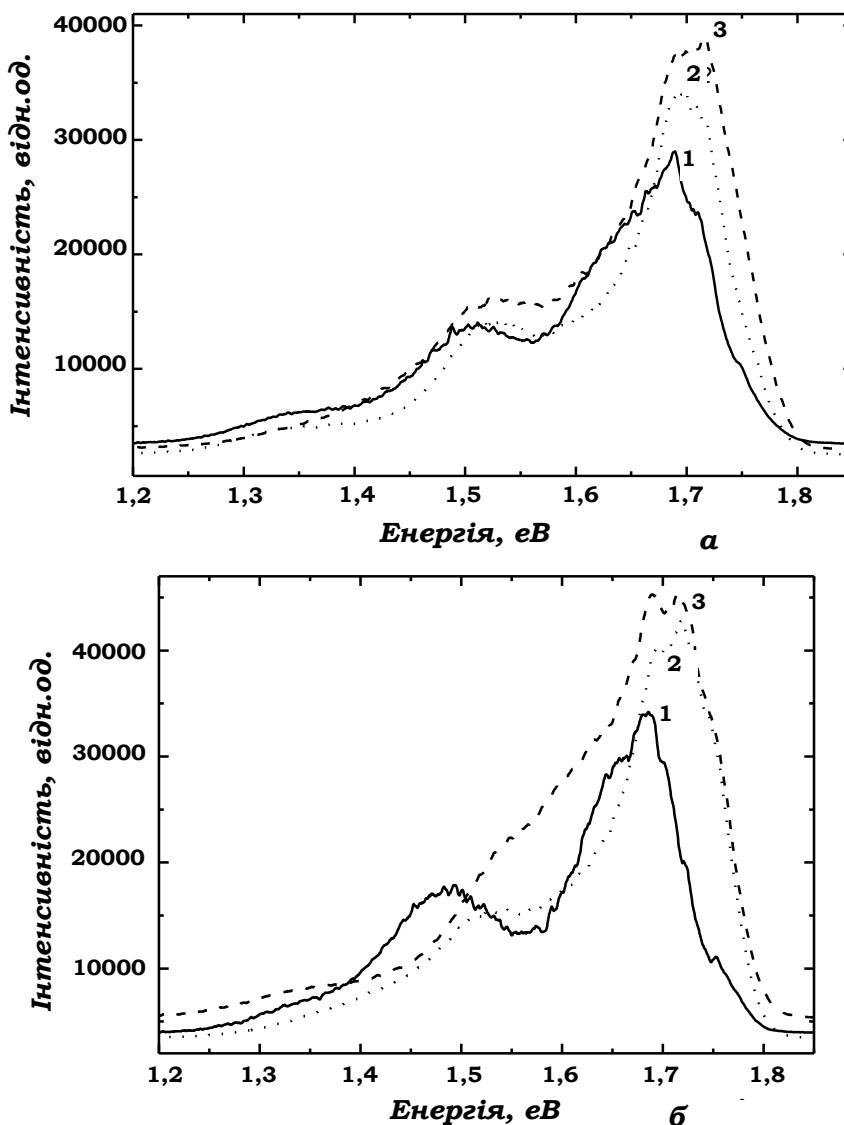


Рис. 1.16. Спектри ФЛ для плівки фулериту $C_{60}-C_{70}$ (а) у вихідному стані напилення (1) та після опромінення іонами аргону протягом 30 хв. при струмі 3,5 мА (2) і 75 хв. (5,5 мА) (3), а також $C_{60}-C_{70}-Cd$ (б) у вихідному стані напилення (1) та після опромінення іонами аргону протягом часу 30 хв. при струмі 3,5 мА (2), 35 хв. (7 мА) (3) (підкладинка – нержавіюча сталь, $\lambda = 514,5$ нм, $d_{C_{60}-C_{70}} = 1200$ нм, $d_{C_{60}-C_{70}-Cd} = 1400$ нм, $E_A = 1,0$ кеВ).

У вихідному стані напилення для плівки $C_{60}-C_{70}$ основний пік ФЛ, як і для фулерита C_{60} , знаходиться біля 1,69 еВ, але має місце його асиметрія в бік більших енергій, тобто до положення головної смуги для плівок фулеритів C_{70} ($\sim 1,8$ еВ). При опроміненні вказаний пік зміщується до більших енергій. З іншого боку, різкий пік поблизу 1,6 еВ, характерний для фулерита C_{60} , відсутній, але в цій області розміщена широка смуга, яка зберігається при опроміненні. Зростом флюенса ширина цієї смуги збільшується. Аналогічна поведінка спектру ФЛ зберігається для плівки $C_{60}-C_{70}-Cd$, що вказує на сприяння опромінення і легування домішковими атомами полімеризації структури.

На насичення міжузлових пустот радіаційно-індукованими атомами вуглецю вказує збільшення параметра гратки при зростанні часу обробки іонами аргону, що витікає з розгляду рентгенодифракційних картин, рис. 1.17.

Параметр гратки для плівки $C_{60}-C_{70}$ у вихідному стані складає $a = 1,431$ нм, що перевищує його значення для плівок C_{60} ($a = 1,414$ нм). Очевидно, що таке збільшення параметра гратки обумовлено заміщенням молекул C_{60} ГЦК-гратки фулеренами C_{70} , розміри яких, як відомо, більші.

Для фулерита $C_{60}-C_{70}-Cd$ у вихідному стані напилення параметр гратки ГЦК-структурі збільшується до величини $a = 1,437$ нм, більшої за параметр гратки для плівки $C_{60}-C_{70}$. Очевидно, що зростання параметра гратки для даної плівки зв'язано з втіленням атомів Cd в міжузлові пустоти. При опроміненні з меншим флюенсом параметр гратки для плівки $C_{60}-C_{70}$ збільшується мало, досягаючи значення $a = 1,434$ нм, а з підвищенням флюенса виникає значно вище зростання параметра гратки до величини $a = 1,443$ нм. Analogічно при початковому флюенсі параметр гратки для плівки $C_{60}-C_{70}-Cd$ підвищується до значення $a = 1,439$ нм, а у випадку наступного флюенса він збільшується до величини $a = 1,442$ нм.

Варто відмітити, що в розглянутих плівках спостерігається не лише ГЦК – фаза, а також ГШУ структура. Для фулеритів $C_{60}-C_{70}$ у вихідному стані напилення параметри гратки складають $a = 1,198$ нм, $c = 1,716$ нм ($c/a = 1,43$), а

для плівки $C_{60}-C_{70}-Cd$ вони дорівнюють $a = 1,209$ нм, $c = 1,719$ нм ($c/a = 1,42$). Видно, що для розглянутих плівок параметри гратки ГЦУ структури вищі в порівнянні з аналогічними параметрами для плівок фуллерита C_{60} ($a = 1,002$ нм, $c = 1,644$ нм).

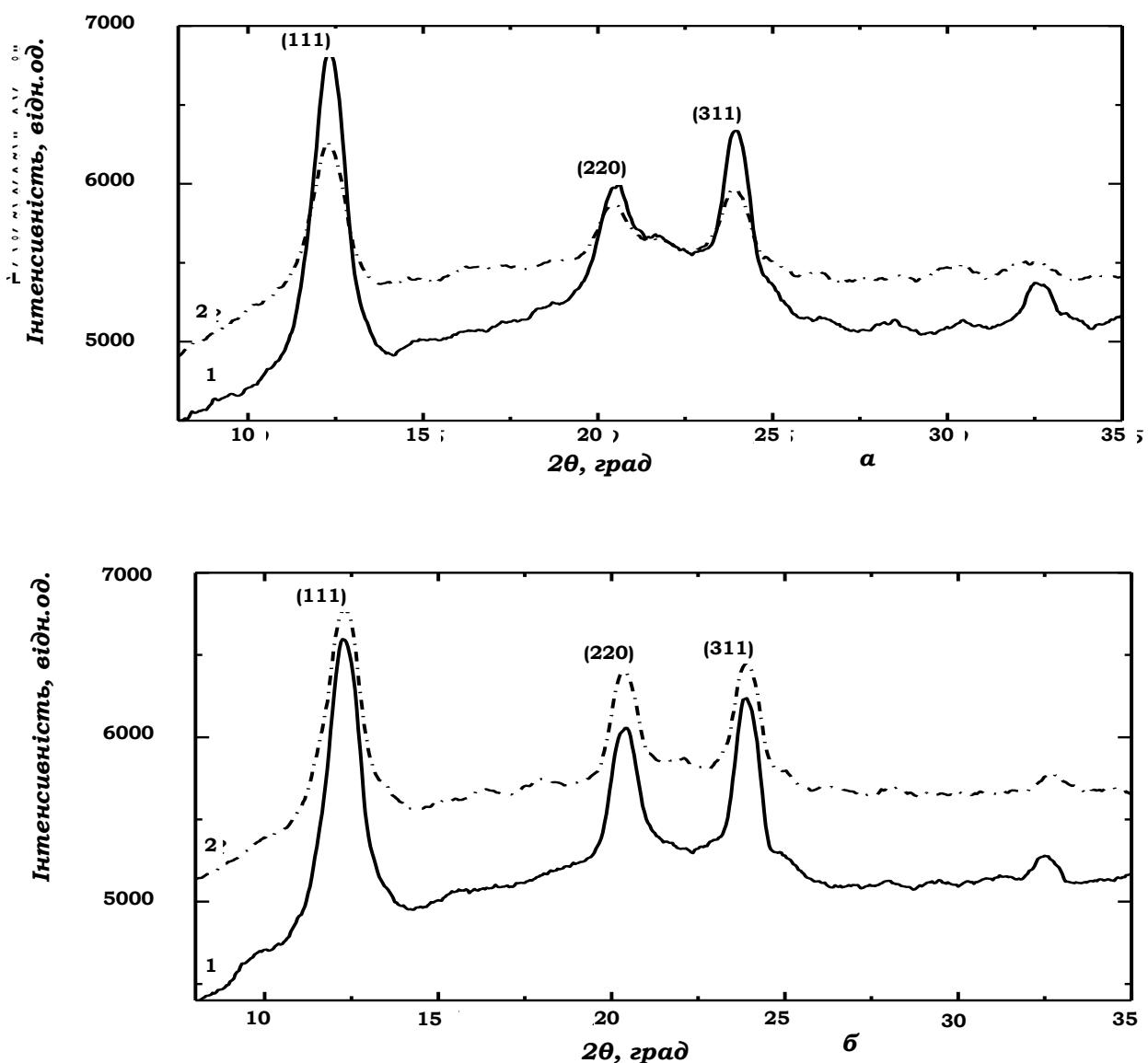


Рис. 1.17. Спектри рентгенівської дифракції для плівок фуллерита $C_{60}-C_{70}$ (а) у вихідному стані напилення (1) та після іонного опромінення 30 хв. (3,5 mA) і 75 хв (5,5 mA) (2), а також $C_{60}-C_{70}-Cd$ (б) у вихідному стані напилення (1) та після іонного опромінення 35 хв. (7 mA) (2). (підкладинка – нержавіюча сталь, $d_{C_{60}-C_{70}} = 1200$ нм, $d_{C_{60}-C_{70}-Cd} = 1400$ нм, $\lambda_{CoK\alpha} = 0,17902$ нм).

Таким чином, іонне опромінення сприяє заповненню міжвузлових пустот в гратках фулеритів $C_{60}-C_{70}$ і $C_{60}-C_{70}-Cd$ атомами вуглецю. Перенесення зарядів між фулеренами та втіленими атомами або їх комплексами супроводжується гібридизацією електронних станів і, як наслідок, виникненням міжмолекулярної взаємодії, яка призводить до полімеризації структури. Очевидно, що в цьому випадку електронна структура буде змінюватися, але її перебудова має залежати від присутності у вузлах ГЦК- і ГЩУ-граток не лише молекул C_{60} , а також фулеренів C_{70} , а у міжвузлях домішкових атомів Cd. Втілення атомів у міжвузлові положення призводить до виникнення в межах енергетичної щілини локальних домішкових рівнів, зниження вільної енергії системи, зміщення рівня Фермі.

Перебудова густини електронних станів впливає на оптичні міжзонні переходи, що видно на рис. 1.18, на якому наведено спектри оптичної провідності для фулеритів C_{60} , $C_{60}-C_{70}$, $C_{60}-C_{70}-Cd$ у вихідному стані напилення.

Видно, що при заміщенні молекулами C_{70} вузлів ГЦК-гратки характер оптичної провідності залишається незмінним, але величина поглинання при міжзонних переходах збільшується. Максимуми оптичної провідності $\sigma(E)$ при цьому розширяються. Аналогічно у випадку втілення атомів Cd максимуми $\sigma(E)$, властиві фулериту C_{60} , зберігаються, але відбувається перерозподіл їх висоти. Крім того, поблизу положення 2,3 еВ з'являється особливість. Водночас необхідно відмітити, що втілення атомів Cd в меншій мірі впливає на поведінку спектрів $\sigma(E)$ в порівнянні із заповненням структурних пустот ГЦК-гратки атомами міді.

Таким чином, заміщення вузлів кристалічної гратки фулерита C_{60} молекулами C_{70} , легування плівок $C_{60}-C_{70}$, $C_{60}-C_{70}-Cd$ іонами аргону в плазмі тліючого розряду, як показують результати досліджень рентгенівської дифракції, КРС, ФЛ, оптичної провідності, також супроводжується полімеризацією кристалічної структури C_{60} .

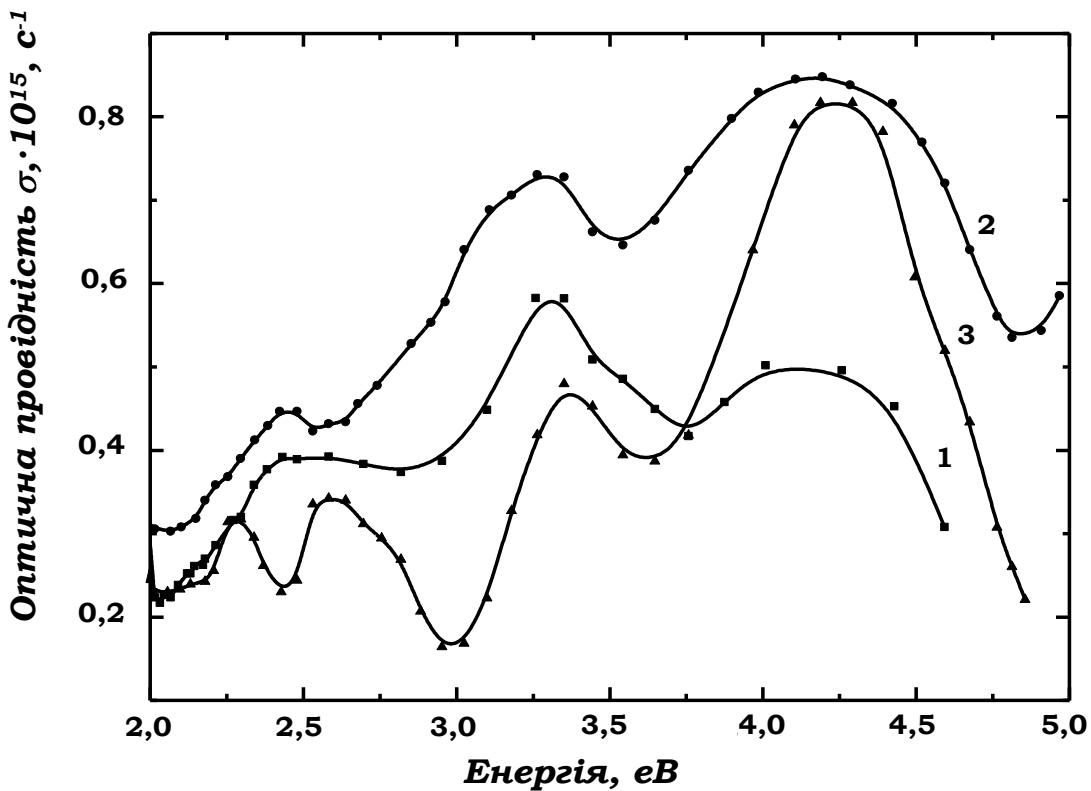


Рис. 1.18. Спектри оптичної провідності для плівок фулеритів C_{60} (1), $C_{60}-C_{70}$ (2), $C_{60}-C_{70}-Cd$ (3).

Варто зазначити, що наявність кристалічного поля в плівках фулеритів суттєво впливає на тонку структуру коливних смуг ІЧ-поглинання та КРС. Так, в спектрах ІЧ-поглинання виникають додаткові смуги коливань, активні в спектрах КРС і, навпаки, в останніх з'являються смуги коливних мод, активних в спектрах ІЧ-поглинання. Крім того, має місце низько- та високочастотна асиметрія смуг $H_g(1)$, $A_g(1)$, $A_g(2)$, поява різницевих та сумарних тонів $H_g(3)-H_g(2)$, $H_g(4)-A_g(1)$, $H_g(2)-H_g(1)$, $H_g(3)+H_g(4)$, пов'язана з наявністю міжмолекулярної взаємодії в молекулярних кристалах C_{60} , яка супроводжується зниженням симетрії фулеренів [61, 62].

1.6. Висновки до Розділу 1.

- Дослідження дифузії ізотопів ^{63}Ni в плівках фулеритів C_{60} показує, що коефіцієнт дифузії $D_f=2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{s}$, обумовлений міграцією атомів металу по окта- і тетраедричним міжузловим пустотам ГЦК гратки. Присутність

домішкових атомів в цих порах внаслідок статичних спотворень гратки призводить до їх деформаційної взаємодії, яка сприяє розпаду твердого розчину фуллерита C_{60} з можливим виділенням окремих фаз.

- В результаті високоенергетичного опромінення електронами з енергією $E_e=1,8$ MeВ із збільшенням дози поглинання від 1,0 до 4,0 МГр в плівках фуллеритів C_{60} виникає полімеризація ГЦК структури, викликана формуванням радіаційно-індукованих комплексів $C_{60}\text{-C}$, що проявляється у накладанні смуг випромінювальної рекомбінації синглетних екситонів Френкеля на власних димерних X-пастках (1,69 eВ) та X-центратах (1,6 eВ), породжених вказаними комплексами.

- Радіаційні пошкодження плівок фуллеритів C_{70} в значно меншій мірі в порівнянні з фуллеритами C_{60} впливають на полімеризацію молекул в ГЩУ-фазі, але вони сприяють виникненню деформаційної взаємодії між втіленими атомами вуглецю, яке супроводжується розпадом твердого розчину $C_{70}\text{-C}$ з виділенням фази C_xC_{70} .

Основні результати Розділу 1 опубліковані автором в роботах [53-55, 57, 58, 61, 62].

РОЗДІЛ 2

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ПЛІВОК ФУЛЕРИТІВ C_{60} , ЛЕГОВАНИХ НЕЛУЖНИМИ МЕТАЛАМИ

2.1. Комплекси молекул C_{60} з атомами нелужних металів.

Дослідження структури, електронних та коливних властивостей плівок фуллеритів C_{60} , легованих атомами Cu, Ag, Ti, вказають на реалізацію в них полімеризації і як наслідок на можливість утворення комплексів з молекулами C_{60} . Для атомів Cu і Ti їх виникнення пояснюється гібридизацією 2p станів атомів вуглецю та 3d станів атомів металів. Існування таких комплексів підтверджується з першопринципних теоретичних розрахунків структури, електронних, коливних, магнітних властивостей молекул C_{60} з атомами металів та квантово-хімічними обчисленнями [63-113].

Квантово-хімічні розрахунки геометрії комплексів і коливних станів проводилися не лише для 3d-елементів Cu, Ti, Fe, а також p-елементів Sn, In, Bi. Вони виконувалися із застосуванням програмного пакету Gaussian 03 методом Хартрі-Фока з використанням валентно розщепленого базису 3-21G.

Ці розрахунки показують, що чотирьохвалентний атом олова може під'єднуватися до молекули C_{60} як до подвійних (6,6), так і одинарних (5,6) зв'язків. Крім утворення вказаних звичайних комплексів $C_{60}\text{-Sn}(6,6)$, $C_{60}\text{-Sn}(5,6)$ атоми Sn формують полімерний комплекс $C_{60}\text{-Sn-}C_{60}$. В цьому випадку атом олова приєднується до подвійних зв'язків (6,6) молекул C_{60} при їх розорієнтації на 90° , рис. 2.1. З передачею заряду до молекули атом Sn стає позитивно зарядженим. У випадку приєднання атома олова до фулерена на межі між шестикутниками вісім атомів вуглецю отримують позитивний заряд, а решта атомів стають зарядженими негативно [114]. Заряди на різних атомах вуглецю розподіляються нерівномірно, але симетрично відносно площини симетрії молекули C_{60} .

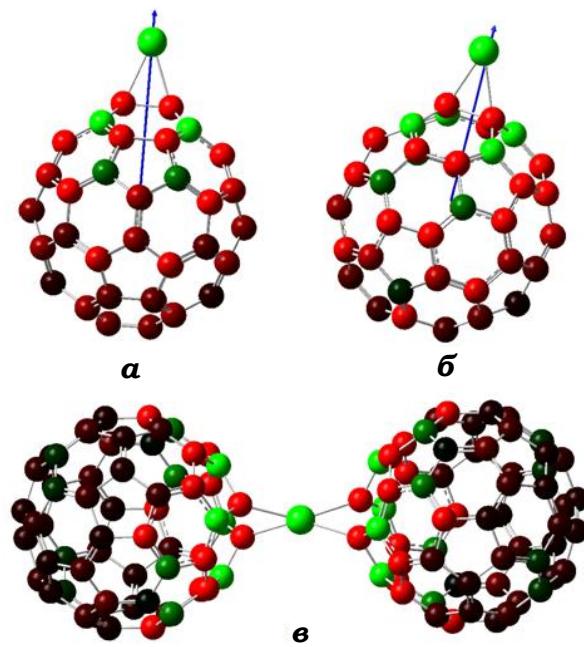


Рис. 2.1. Комплекси молекул C_{60} з атомами олова $C_{60}-Sn$ (6-6) (а), $C_{60}-Sn$ (5-6) (б) і $C_{60}-Sn-C_{60}$ (в). (Стрілки показують напрям та величину дипольного моменту. Різний контраст атомів С та його насищення відповідає відмінностям знаків та величин заряду, перенесеного з атома Sn і розподіленого на фуллерені C_{60} .

У випадку приєднання атома олова на межі шестикутник-п'ятикутник розподіл заряду, навпаки, несиметричний. При цьому 9 атомів вуглецю отримують позитивний, а решта негативний заряди. Величина заряду, перенесеного з атома Sn в обох випадках відрізняється несуттєво і для комплексу $C_{60}-Sn(6,6)$ становить величину 0,977 електрона. Для комплексу $C_{60}-Sn(5,6)$ ця величина складає 0,972 електрона. У випадку формування полімерного комплексу $C_{60}-Sn-C_{60}$ системі із зв'язаних двох молекул C_{60} передається майже вдвічі більший заряд 1,738. Він рівномірно розподіляється між сусідніми молекулами і приводить до того, що більша кількість атомів вуглецю в даному комплексі стає заряджена позитивно в порівнянні з комплексом $C_{60}-Sn(6,6)$. Нерівномірний розподіл зарядів на різних атомах комплексів C_{60} з Sn приводить до виникнення дипольного момента, величина якого становить 6,102Д та 5,862Д для випадків (6,6) і (5,6) зв'язків, відповідно.

За несиметричного розподілу зарядів на атомах вуглецю дипольний момент зменшується, а його напрям змінюються.

Перенесення заряду та перерозподіл електронної густини на атомах молекули C_{60} приводить до зміни довжин зв'язків, що особливо проявляється в околі під'єднання ліганда. В залежності від типу комплекса змінюється довжина зв'язку між атомами вуглецю в місці розриву подвійного зв'язку та атомом ліганда d_1 , а також довжина зв'язку d_2 , між атомами вуглецю на каркасі молекули, що були об'єднані подвійним зв'язком. Зміна цих довжин в околі під'єднання супроводжується встановленням певних значень кутів α між обома одинарними зв'язками при вершині, в якій розташований ліганд. В таблиці 2.1 наведено значення d_1 , d_2 і α для різних комплексів з Sn, Ti, Fe, Cu.

Таблиця 2.1.

Довжини зв'язків в околі під'єднання атома ліганда до молекули C_{60} між найближчими атомами вуглецю на каркасі фуллерена та атомом металу d_1 , між атомами вуглецю на оболонці молекули d_2 і кут α між одинарними зв'язками при вершині, в якій знаходитьться під'єднаний ліганд в комплексах фуллеренів C_{60} з різними металами

Комpleкси молекул C_{60} з атомами металів	d_1 , нм	d_2 , нм	α , град
$C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$	0,221	0,157	41,55
$C_{60}\text{-Sn(5, 6)}$	0,222	0,161	42,47
$C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$	0,213	0,164	45,29
$C_{60}\text{-Ti(6, 6)}$	0,204	0,159	45,90
$C_{60}\text{-Ti(5, 6)}$	0,204	0,165	47,83
$C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$	0,206	0,155	44,31
$C_{60}\text{-Fe(6, 6)}$	0,191	0,165	50,90
$C_{60}\text{-Fe(5, 6)}$	0,188	0,155	48,70
$C_{60}\text{-Cu(5, 6)}$	0,1843	0,155	49,80

Довжини одинарних і подвійних зв'язків для всіх комплексів із зміщенням від місця під'єднання зменшуються і наближаються до значень, властивих молекулі C_{60} . З таблиці 2.1 видно, що для обох комплексів з оловом,

відстань d_1 в порівнянні з комплексами з іншими лігандами є найбільшою. Найменшою відстань d_1 є для комплексу $C_{60}\text{-Cu}(5,6)$. В полімерних комплексах $C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$ і $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$ ці відстані 0,213 і 0,205 нм мало відрізняються між собою. Довжини зв'язків d_2 і кути α для різних комплексів змінюються нерегулярно. Разом з тим, в полімерних комплексах $C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$ і $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$ довжини зв'язків між атомами вуглецю d_2 на каркасі C_{60} 0,164 і 0,155 нм суттєво відрізняються.

Таким чином, геометричні фактори d_1 , d_2 , α у випадку під'єднання до молекули C_{60} різних лігандів відрізняються, але вони є більш близькими для комплексів з чотирьовалентними металами Sn і Ti в порівнянні з комплексами з Fe і Cu. Більше того, можливість формування комплексів $C_{60}\text{-Cu}(6,6)$, $C_{60}\text{-Cu-C}_{60}$, $C_{60}\text{-Fe-C}_{60}$ не встановлена.

В таблиці 2.2 наведено порівняння енергетичних та електронних характеристик комплексів молекул C_{60} з атомами Sn, Ti, Fe, Cu.

Таблиця 2.2.

Енергетичні та електронні характеристики комплексів молекул C_{60} з атомами різних металів

Комpleкси молекул C_{60} з атомами металів	Сумарна енергія, а.о.	Енергія зв'язку, кДж/моль	Величина перенесеного заряду, електрон	Дипольний момент, Д
C_{60}	-2273,52			0
$C_{60}\text{-Sn (6,6)}$	-8255,73	511,36	+0,97	6,1
$C_{60}\text{-Sn (5,6)}$	-8255,69	512,48	+0,97	5,86
$C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$	-10514,73	933,74	+1,74	0
$C_{60}\text{-Cu (5,6)}$	-3889,95	512,7	+0,66	2,72
$C_{60}\text{-Ti(6,6)}$	-3103,27	509,13	+1,08	10,85
$C_{60}\text{-Ti(5,6)}$	-3103,24	510,2	+1,06	9,68
$C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$	-5362,41	929,0	+2,06	0
$C_{60}\text{-Fe(6,6)}$	-3515,19	508,06	+1,415	13,63
$C_{60}\text{-Fe(5,6)}$	-3515,1	510,83	+0,79	3,84

Видно, що сумарна енергія комплексів $C_{60}\text{-Sn}(6,6)$ і $C_{60}\text{-Sn}(5,6)$ перевищує значення цієї енергії для всіх інших комплексів крім полімерного комплексу $C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$.

У випадку полімерного комплексу $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$ ця енергія $E=-5362,4$ а.о. значно менша. Для інших комплексів, крім з Sn енергії мало відрізняються між собою, але вони значно перевищують величину енергії $E=-2273,52$ а.о. Значення енергії основного стану для молекул C_{60} полімерного комплексу з Sn, яка дорівнює $E=-10514,7$ а.о., значно перевищує аналогічні величини енергій для інших комплексів.

Енергії зв'язку $E_{\text{зв}}$ для всіх комплексів крім полімерних близькі між собою і знаходяться в межах 508-512,7 кДж/молль. Для полімерних комплексів $C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$ і $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$ енергії зв'язку близькі і майже вдвічі більші (933,74 і 929,0 кДж/молль) за величини $E_{\text{зв}}$ для інших комплексів. Таким чином, полімерні комплекси є більш стійкими в порівнянні з іншими комплексами, а отже легування металами сприяє формуванню полімерних структур.

Величини перенесених зарядів від атома олова в комплексах $C_{60}\text{-Sn}(6,6)$ і $C_{60}\text{-Sn}(5,6)$ майже однакові і близькі до одного електрона, як і у випадку аналогічних комплексів з титаном. Водночас, вони менші у порівнянні з комплексами $C_{60}\text{-Fe}(6,6)(1,415)$ і більші, ніж одержані для комплексу $C_{60}\text{-Cu}(5,6)$. Разом з тим, ці величини менші у порівнянні з полімерними комплексами $C_{60}\text{-Sn-C}_{60}(1,74)$ і $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}(2,06)$.

Великі значення зарядів, що переносяться з атомів Fe, Ti, Sn на молекулу C_{60} , призводять до такого їх перерозподілу на атомах вуглецю, що більшість цих атомів у фулерені стають негативно зарядженими. У випадку передачі малого заряду від атомів Cu, навпаки, більшість атомів вуглецю в молекулі C_{60} одержують позитивний заряд.

Як вже відмічалося, перерозподіл перенесеного заряду між атомами вуглецю молекул C_{60} призводить до виникнення дипольного моменту, напрям якого залежить від симетрії розподілу зарядів. Величини дипольного моменту для комплексів $C_{60}\text{-Sn}(6,6)$, $C_{60}\text{-Sn}(5,6)$ та $C_{60}\text{-Ti}(6,6)$, $C_{60}\text{-Ti}(5,6)$ майже однакові

і менші від його значення для комплексу $C_{60}\text{-Fe}(6,6)$ ($P=13,6\text{Д}$). Водночас у вказаних комплексах з Sn величини дипольного моменту майже вдвічі менші за його значення для розглянутих комплексів з Ti. У випадку полімерних комплексів $C_{60}\text{-Sn-}C_{60}$ і $C_{60}\text{-Ti-}C_{60}$ внаслідок компенсації зарядів різних знаків їх дипольний момент дорівнює нулю.

Таким чином, розрахунки показують, що атоми Sn, які належать до p-елементів, як і атоми Ti, що відповідають d-елементам, здатні формувати звичайні і полімерні комплекси. Із створенням комплексів має місце перенесення зарядів та їх перерозподіл на атомах вуглецю молекули C_{60} , який залежить від типу ліганда та самого комплексу.

Разом з виникненням при цьому дипольних моментів відбувається зміна довжин міжатомних зв'язків, що призводить до порушення ікосаедричної симетрії фулеренів. Таке погіршення симетрії повинно супроводжуватися перебудовою коливних спектрів комплексів у порівнянні з аналогічними спектрами молекул C_{60} .

Проведення аналогічних розрахунків з використанням інших p-елементів вісмуту (Bi), індію (In) вказує на неможливість формування комплексів молекул C_{60} з даними металами.

2.2. Квантово-хімічні розрахунки коливних станів комплексів.

Квантово-хімічні розрахунки спектрів ІЧ поглинання та КРС молекули C_{60} показано на рис. 2.2.

Ці розрахунки для фулеренів правильно відображають наявність чотирьох коливних мод $F_u(1-4)$ у спектрах ІЧ поглинання та восьми $H_g(1-8)$ і двох $A_g(1, 2)$ коливних смуг у спектрах КРС. Водночас значення частот, виявлених фундаментальних коливань не співпадають зі встановленими їх величинами, що обумовлено модельними наближеннями, які використовуються у програмному пакеті Gaussian 03.

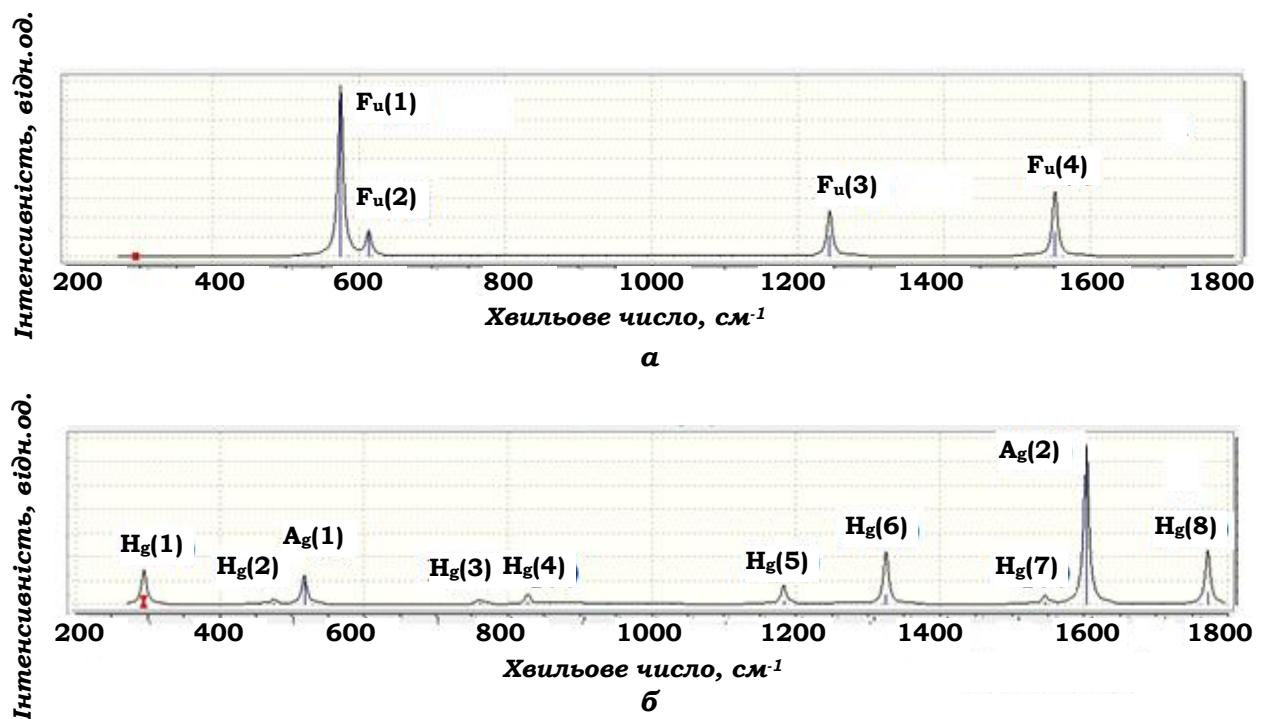


Рис. 2.2. Коливні спектри ІЧ-поглинання (а) та КРС (б) молекули C_{60} .

Розрахунок коливних спектрів методом Хартрі-Фока має систематичну похибку внаслідок нехтування електронними кореляціями, що проявляється у зсуві частот коливань на 10-12% відносно експериментальних значень. Враховуючи коректність одержаних результатів, очевидно, що вони можуть бути також використані для комплексів молекул C_{60} з металами. Ці розрахунки показують, що для всіх розглянутих комплексів C_{60} з Sn, Ti, Fe, Cu в спектрах ІЧ поглинання та КРС відбуваються суттєві зміни в порівнянні з аналогічними спектрами для молекули C_{60} .

З рис. 2.3, який наведено для комплексів $C_{60}\text{-Sn}(6, 6)$ і $C_{60}\text{-Sn}(5, 6)$, видно, що із зниженням симетрії молекул C_{60} відбувається значна перебудова спектрів ІЧ-поглинання.

Для комплексу $C_{60}\text{-Sn}(6,6)$ видно не лише піки коливних мод $F_u(1-4)$ біля відповідних положень 527, 577, 1183, 1428 cm^{-1} , а також ряд додаткових інтенсивних максимумів поглинання біля частот 800, 1225, 1240, 1370, 1530, 1550, 1570 cm^{-1} і цілого набору малоінтенсивних піків.

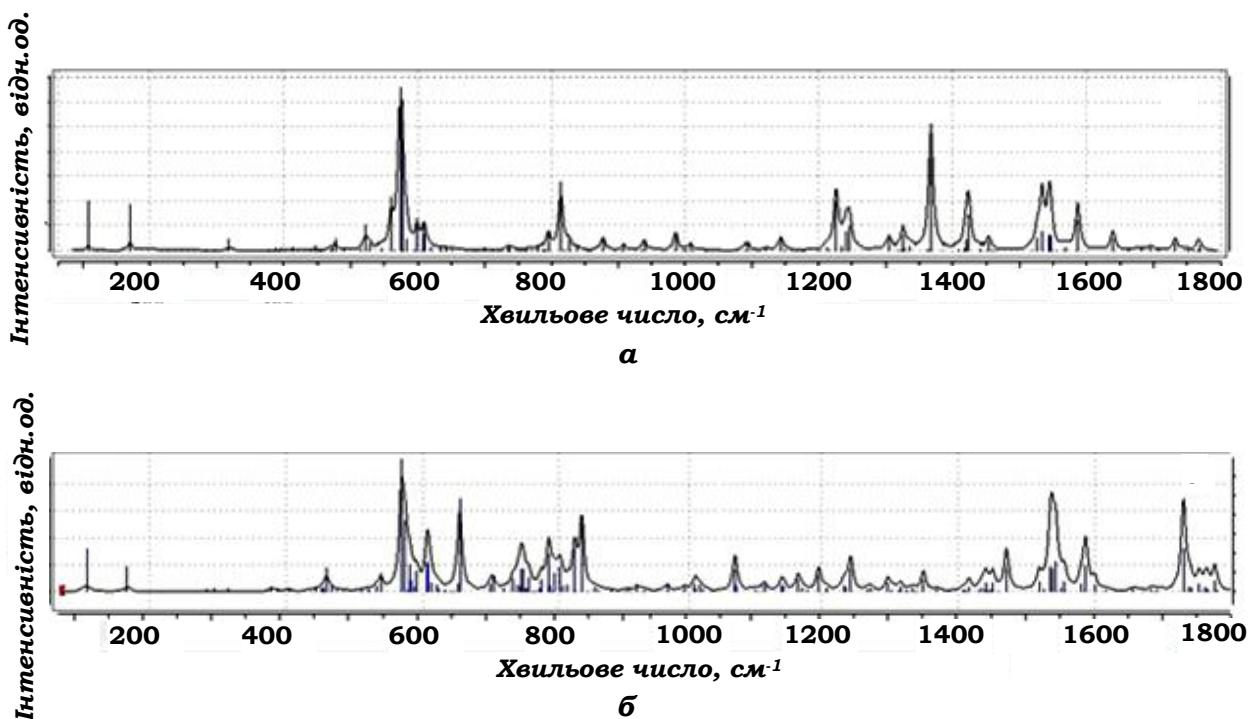


Рис. 2.3. Коливні спектри ІЧ-поглинання для комплексів $C_{60}\text{-Sn}(6, 6)$ (а) та $C_{60}\text{-Sn}(5, 6)$ (б).

Вигляд коливного спектру при ІЧ поглинанні ще більше ускладнюється для асиметричного комплексу $C_{60}\text{-Sn}(5,6)$. Незважаючи на різний вплив атома Sn, під'єднаного до подвійного або одинарного зв'язків фулерена на поведінку спектрів ІЧ поглинання, можна відмітити, що в обох спектрах смуги коливних мод $F_u(4)$ зберігаються.

Аналогічно, коливні спектри, активні у КРС, показують на присутність не лише властивих юому 10 коливних мод для C_{60} , а також на їх розщеплення і виникнення для обох комплексів нових коливань, у тому числі мод $F_u(1,2)$, які відповідають спектру ІЧ-поглинання. Коливні спектри КРС для комплексів $C_{60}\text{-Sn}(6,6)$ і $C_{60}\text{-Sn}(5,6)$ наведено на рис. 2.4.

Для симетричного комплексу $C_{60}\text{-Sn}(6, 6)$ під'єднання атома призводить до значного розщеплення коливної моди $H_g(1)$ і сильного зростання інтенсивності коливань $H_g(8)$. Водночас коливні моди $A_g(1,2)$, $H_g(1-3,5,7)$ мають малі значення інтенсивності або відсутні. Крім того, виникають додаткові сильно інтенсивні коливання, які у спектрі КРС ізольованих молекул C_{60} , відсутні.

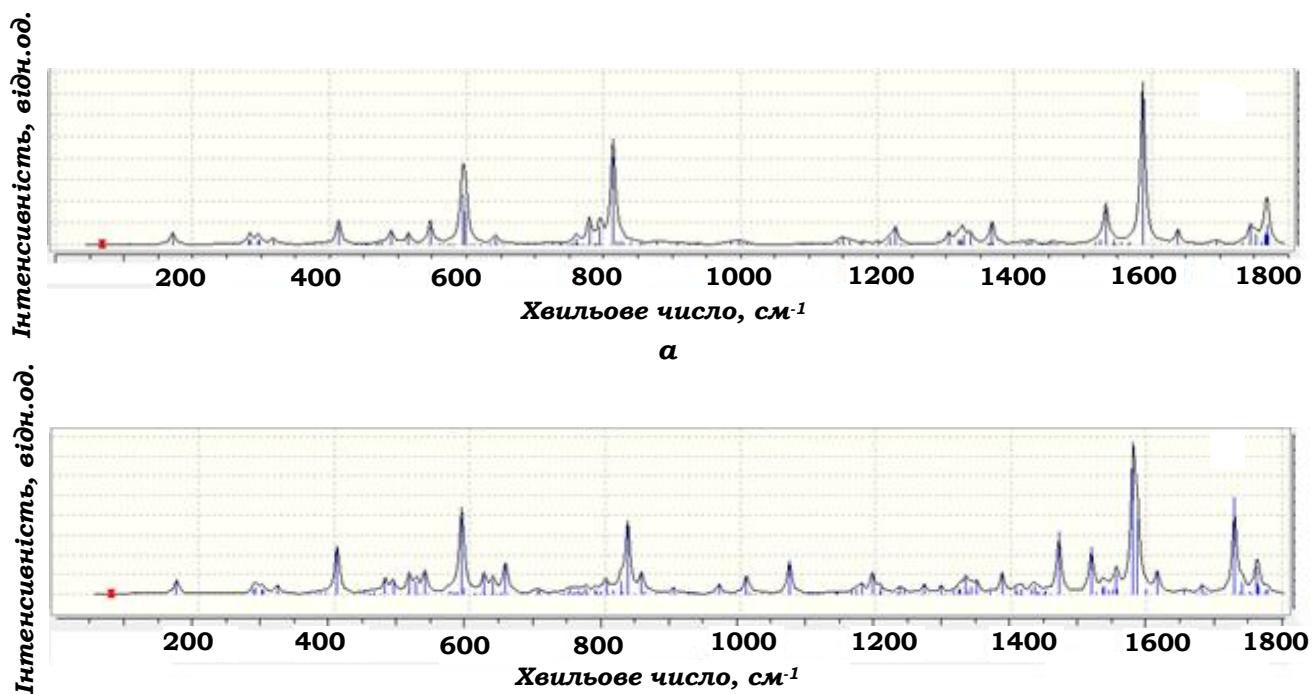


Рис. 2.4. Коливні спектри КРС для комплексів $C_{60}\text{-Sn}(6, 6)$ (*a*) і $C_{60}\text{-Sn}(5, 6)$ (*b*).

У спектрі КРС для несимметричного комплексу $C_{60}\text{-Sn}(5,6)$, навпаки, ці інтенсивні лінії пригнічуються, а інтенсивність інших піків, наприклад $H_g(5)$, $A_g(2)$ зростає.

Як і у випадку ІЧ-поглинання, під'єднання атома Sn^+ до молекули C_{60} призводить до виникнення нелінійної взаємодії коливань, що має проявляються в перебудові коливних і електронних спектрів плівок C_{60} .

Внаслідок високої симетрії полімерних комплексів $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$, $C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$ багато із коливань залишаються мовчазними. Водночас, спектри КРС для полімерних комплексів з Sn і Ti значно відрізняються. Для полімерного комплексу $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$ у спектрі ІЧ-поглинання коливні смуги у високочастотній області пригнічуються, а інтенсивні піки зосереджені лише в інтервалі малих частот, рис. 2.5.

Ці смуги, подібно до комплексів $C_{60}\text{-Ti}(6,6)$ і $C_{60}\text{-Ti}(5,6)$, відповідають підсиленим коливанням розщеплених станів мод F_u , H_g . Видно, що виникнення полімерних комплексів в більшій мірі проявляється на поведінці коливних мод $F_u(1)$ і $F_u(2)$.

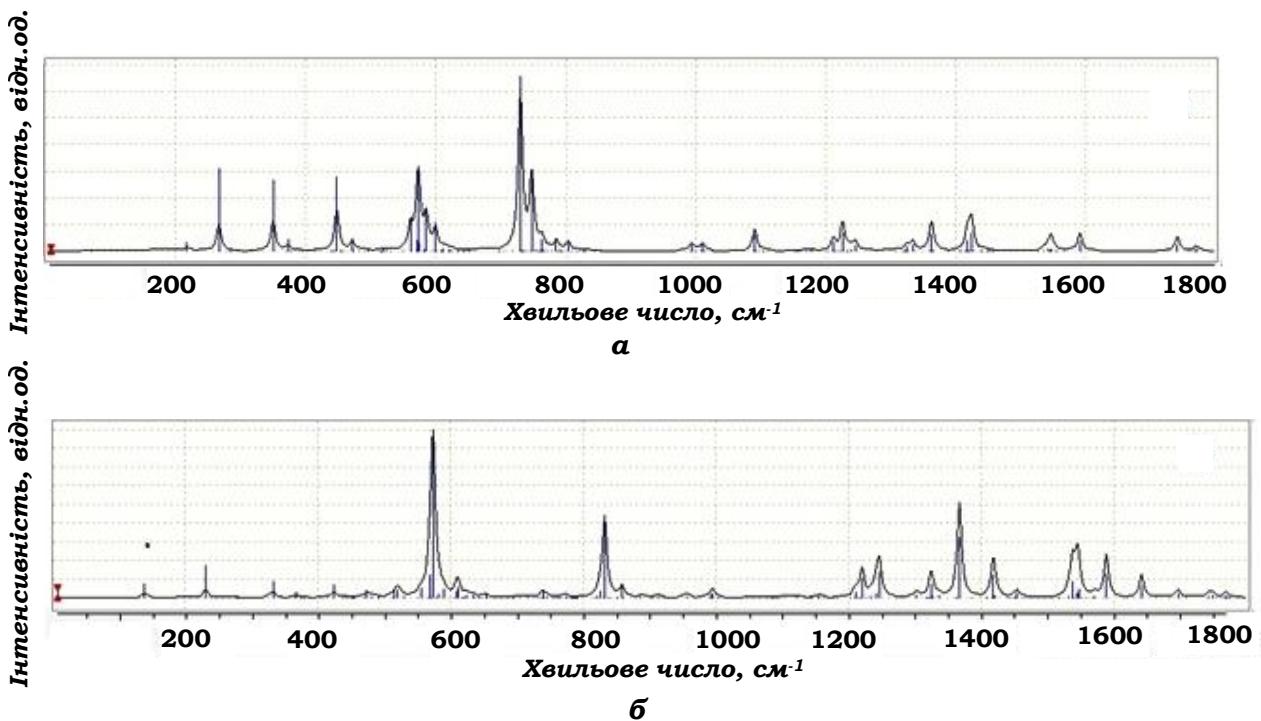


Рис. 2.5. Коливні смуги ІЧ-поглинання полімерних комплексів C_{60} -Ti- C_{60} (a) та C_{60} -Sn- C_{60} (b).

Відносна інтенсивність смуги $F_u(2)$ при формуванні полімерного комплексу C_{60} -Ti- C_{60} зростає в порівнянні з модою $F_u(1)$. В молекулі C_{60} , навпаки, інтенсивність коливання $F_u(1)$ перевищує її значення для моди $F_u(2)$. Така поведінка інтенсивностей також є характерна для комплексу C_{60} -Ti(6,6). Очевидно, що під'єднання атома Ti, в першу чергу, впливає на радіальну коливну моду $F_u(1)$ молекули C_{60} . Спектр ІЧ-поглинання полімерного комплексу C_{60} -Ti- C_{60} є більш наближеним для аналогічного спектру молекули C_{60} і тому він мало подібний до такого ж спектру комплексу C_{60} -Ti(6,6).

У спектрі ІЧ-поглинання полімерного комплексу C_{60} -Sn- C_{60} багато з коливань, активних для звичайних комплексів C_{60} -Sn(6,6) і C_{60} -Sn(5,6), є мовчазними. На відміну від спектру для комплексу C_{60} -Ti- C_{60} всі моди $F_u(1-4)$ мають помітну інтенсивність і характеризуються незначним розщепленням. При цьому, як і для молекул C_{60} , інтенсивність коливань $F_u(1)$ значно перевищує інтенсивність смуги $F_u(2)$. Якщо для полімерного комплексу з Ti у спектрі ІЧ-поглинання присутні інтенсивні коливання $H_g(3,4)$, то для комплексу C_{60} -Sn- C_{60} коливні моди, активні у спектрах КРС, зосереджені поблизу мод

$F_u(3,4)$. Таким чином, обидва спектри, особливо для полімерного комплексу C_{60} -Sn- C_{60} , мають ряд типових відмінностей у порівнянні з аналогічним спектром молекули C_{60} . Незважаючи на значні величини енергій зв'язку в обох полімерних комплексах (~ 930 кДж/моль), це вказує на малі спотворення в них фуллеренів. Даний висновок також витікає з розгляду коливних спектрів КРС для обох полімерних комплексів. Внаслідок високої симетрії полімерного комплексу C_{60} -Ti- C_{60} із 357 активних коливань у спектрі КРС залишається лише близько 30 розщеплених станів. Іншим коливанням, що виникають внаслідок коливально-електронної взаємодії, відповідають малі інтенсивності.

На рис. 2.6 представлено коливні спектри КРС для полімерних комплексів C_{60} -Ti- C_{60} та C_{60} -Sn- C_{60} .

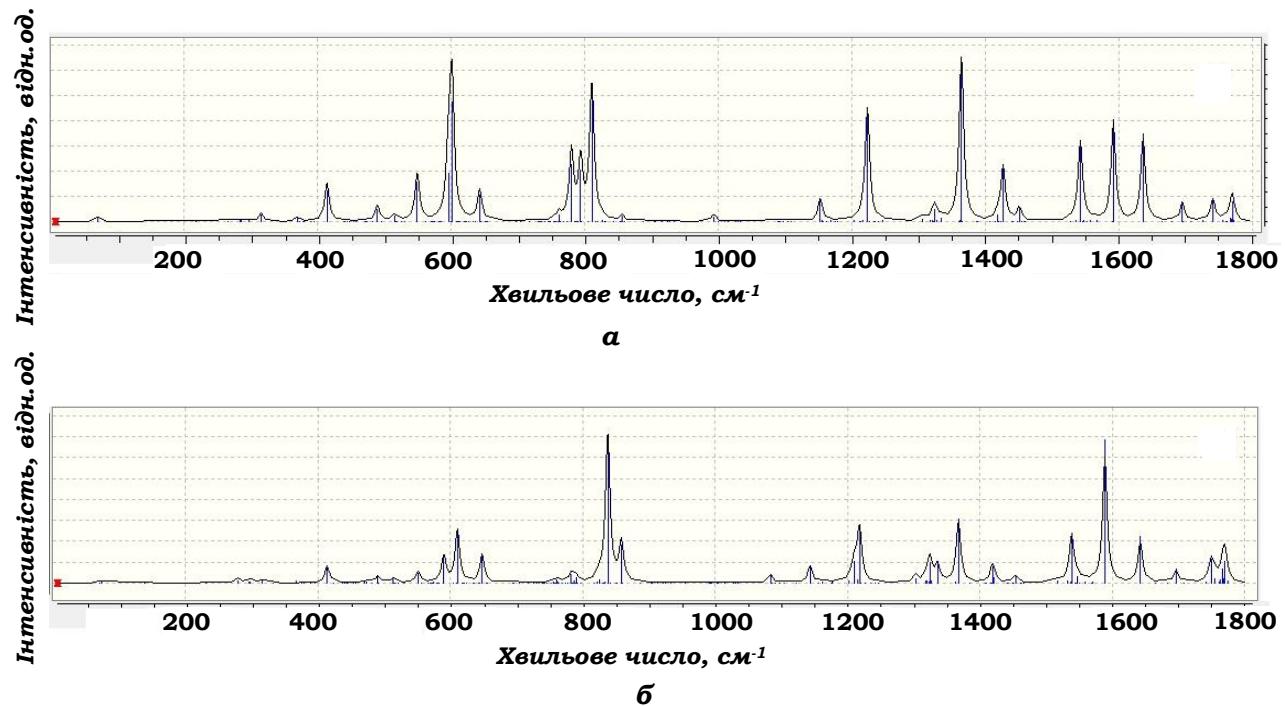


Рис. 2.6. Коливні спектри КРС полімерних комплексів C_{60} -Ti- C_{60} (a) та C_{60} -Sn- C_{60} (b).

Малоінтенсивна мода біля 70 см^{-1} відповідає симетричним валентним коливанням молекул C_{60} від спільногого центра. Поблизу $266\text{--}349\text{ см}^{-1}$ коливні

смуги пов'язані з поздовжнimi та поперечnimi антисиметричnimi коливаннями молекул.

При утвореннi полiмерних комплексiв $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$ спостерiгається суттєва перебудова спектру КРС в порiвняннi із аналогiчним спектром молекул C_{60} в областях низьких i високих частот. Спектр КРС у випадку цього полiмерного комплекса в iнтервалi частот $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ бiльш подiбний до аналогiчного спектра для симетричного комплекса $C_{60}\text{-Ti}(6,6)$. Водночас, особливо у високочастотнiй областi, спостерiгаються суттєвi вiдмiнностi. Вони вiдносяться до вигляду спектру в областi смуг коливних мод $H_g(5)$, $H_g(6)$, $H_g(7)$.

Крiм того, з'являються iнтенсивнi максимуми поблизу пiнч-моди $A_g(2)$, а також новi пiки в дiапазонi бiльш високих частот мiж положеннями мод $A_g(2)$ i $H_g(8)$. Чутливий до полiмеризацiї фулеритiв пiк $A_g(2)$ у спектрах КРС для димерного комплексу $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$ зсувається в biк менших частот на значну величину 12 cm^{-1} . Характерною є появa у спектрi КРС мод $F_u(1,2)$, якi на вiдмiну вiд iх вiдносних iнтенсивностей у спектрах ГЧ-поглинання, бiльше подiбнi до iх поведiнки для фулеренiв. В спектрi КРС для даного комплексу вiдбувається значне зростання iнтенсивностi коливних мод H_g .

У випадку полiмерного комплексу $C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$ спектр КРС подiбний до аналогiчного спектру для комплексу $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$, але має мiсце перерозподiл iнтенсивносней для рiзних смуг i змiнюється iх розщеплення. Водночас вiдбувається зникнення смуг, активних у спектрах ГЧ-поглинання. Вказана перебудова спектру КРС вiдповiдає зменшенню навантаження на молекулу C_{60} з боку атома Sn у порiвняннi з атомом Ti, незважаючи на те, що перший з них має бiльшу масу.

Очевидно, що при близьких значеннях енергiї зв'язку для полiмерних комплексiв з Ti i Sn взаємодiя атома Ti з фулереном призводить до iї бiльших спотворень. Вигляд спектрiв комплексу $C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$ в порiвняннi з аналогiчними спектрами для полiмерного комплексу з Ti в бiльшiй мiрi набiжається до поведiнки спектрiв фулерена. Це дозволяє стверджувати, що формування полiмерних комплексiв супроводжується не лише зростанням енергiї зв'язку, а

також зменшенням спотворень молекул у порівнянні із звичайними симетричними і несиметричними комплексами. У більшій мірі вказані зміни з'являються для полімерних комплексів C_{60} -Sn- C_{60} .

2.3. Кристалічна структура полімеризованих плівок фулеритів C_{60} , легованих атомами In.

Легування плівок фулеритів атомами Ti, як одним з d-елементів, призводить до виникнення полімеризованих структур. Очевидно, що таку полімеризацію можна пояснити схильністю атомів титану до утворення полімерних комплексів. Водночас виникнення полімеризованих фаз також спостерігається в плівках фулеритів C_{60} , легованих атомами міді [115], незважаючи на те, що для систем C_{60} -Cu можливість формування полімерних комплексів не встановлена. При цьому варто зауважити на те, що при легуванні атомами Ti спостерігається суттєва перебудова коливних і електронних спектрів молекул C_{60} , яка свідчить про більш значну роль цих атомів у створенні полімеризованого стану. Це означає, що виникнення полімеризованих структур у фулериті C_{60} , легованого металами, є більш складним і не обмежується лише можливістю зародження полімерних комплексів.

У зв'язку з невизначеністю умов, за яких нелужні метали сприяють формуванню полімерних структур, доцільно визначити вплив на полімеризацію фулеритів р-елементів, в тому числі In і Bi, квантово-хімічні розрахунки для яких вказують на неможливість утворення з ними не лише полімерних, а навіть звичайних комплексів з молекулами C_{60} .

Для дослідження були виготовлені двошарові плівки. Атоми індію у вигляді тонкого шару ($d_{In} = 5$ нм) наносилися на плівку фулериту C_{60} ($d_{C_{60}} = 1200$ нм), осаджену на підкладинку Si(100). В подальшому ця двошарова плівка для термічної активації дифузії атомів In в об'єм кристалічної ГЦК фази C_{60} відпалювалася при температурі 373 К протягом 10 год. Аналіз хімічного складу відпаленої плівки показав, що в ній

знаходиться 10-52% атомів C, 10-24 % O, 33-66 % Si і 0,12-1,22 % атомів індію. Середній розмір кристалітів фулерита складав 55 нм. Відокремлена фаза In не спостерігалась.

На рис. 2.7 наведено спектри рентгенівської дифракції двохшарової плівки In-C₆₀.

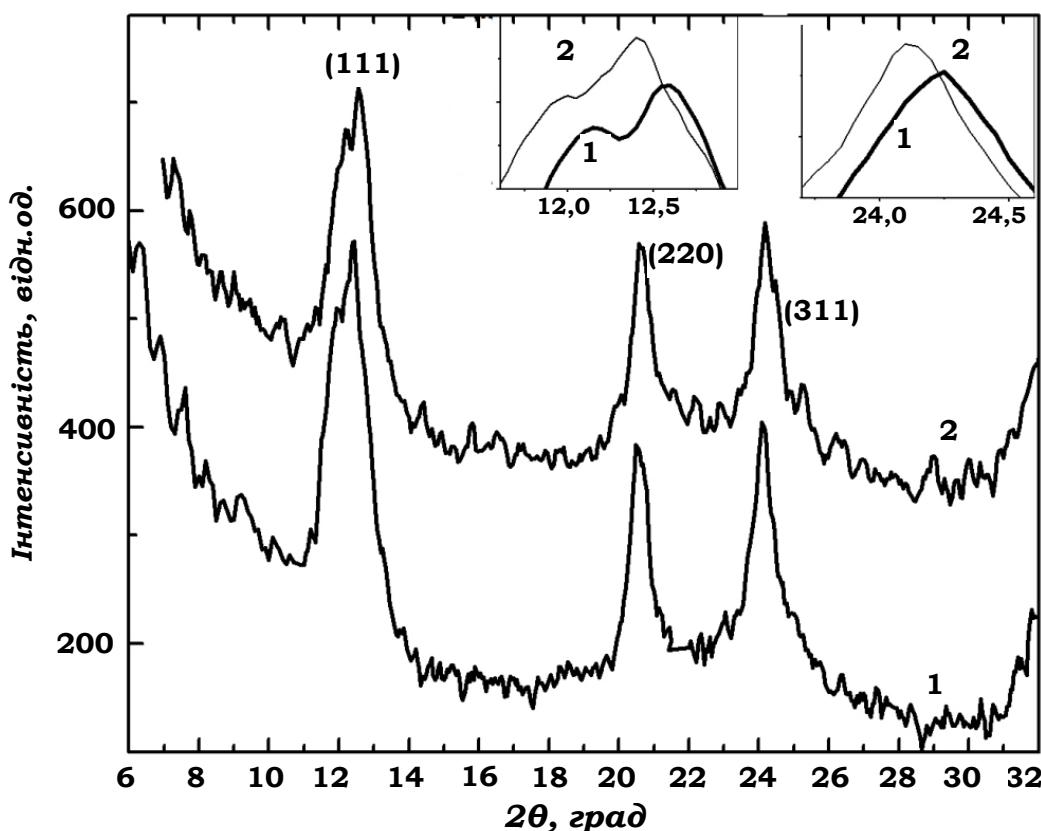


Рис. 2.7. Спектри рентгенівської дифракції для двохшарової плівки In-C₆₀ у вихідному стані напилення (1) та після відпалу за 373 К протягом 10 год.(2) (на вставках наведено зглажені криві для обох зразків в околі дифракційних піків (111) і (311) (Si(100), $d_{C_{60}} = 1200$ нм, $d_{In} = 5$ нм, $\lambda_{CoK\alpha} = 0,17902$ нм).

Картина рентгенівської дифракції плівки In-C₆₀ вказує на присутність лише кристалічної структури фулериту C₆₀ на фоні розвинutoї аморфної фази.

Дифракційні піки, які засвідчували б виникнення гранульованої структури з включеннями дисперсних областей атомів In, не з'являються, що вказує на гомогенний розподіл легуючих атомів у плівці фулериту.

Характерною особливістю є відсутність інтерференційного максимума (200), який спостерігається у випадках легування плівок d-елементами і є однією з ознак формування полімеризованих структур [116]. Разом з тим, вже для вихідної плівки у стані напилення має місце розщеплення дифракційних піків ГЦК фази, яке вказує на складність кристалічної структури фулериту C_{60} . Вона може бути описана співіснуванням основної ГЦК структури, а також ГЩУ і тетрагональної фаз. При цьому параметр гратки ГЦК фази $a = 1,431$ нм суттєво перевищує його значення $a = 1,417$ нм для фулериту C_{60} . Для ГЩУ фази параметри гратки дорівнюють $a = 0,970$ нм $c = 1,653$ нм, ($c/a = 1,65$), а у випадку тетрагональної фази $a = 1,418$ нм. $c = 1,507$ нм. З відпalom, виникає зміщення інтерференційних максимумів (111) і (311), а також додаткові розщеплення піків (220) і (311), що вказує на зміни параметрів граток вказаних фаз. Так для ГЦК структури, параметр гратки суттєво зменшується до величини $a = 1,412$ нм, в той час як для ГЩУ параметри гратки падають до значень $a = 0,981$ нм. $c = 1,630$ нм. Найбільшим є зменшення параметрів гратки для тетрагональної фази до величини $a = 1,401$ нм. $c = 1,290$ нм. Отримані параметри вказують на значні спотворення всіх присутніх фаз, які є наслідком проникнення в плівку фулерита C_{60} атомів індію. При цьому заряжені атоми призводять не до зростання, а до різкого зменшення параметрів гратки. Незважаючи на те, що квантово-хімічні розрахунки вказують на відсутність комплексів In- C_{60} , зменшення параметрів може бути обумовлено полімеризацією структури. Не виключено, що полімеризація фулеритів виникає вже у процесі нанесення на плівку C_{60} тонкого шару атомів In. Полімеризація структури можливо реалізується не лише в кристалічній, а також в аморфній складовій твердої фази фулерита C_{60} .

Зменшення параметрів гратки при втіленні в ГЦК гратку атомів індію вказує на виникнення міжмолекулярної взаємодії, яка має супроводжуватися спотворенням молекул і, як наслідок, перебудовою спектрів КРС.

2.4. Коливні стани полімеризованих плівок фулеритів C_{60} , легованих атомами In.

На рис. 2.8 наведено спектри КРС для плівок фулериту C_{60} , легованого атомами In, у вихідному стані напилення та після відпалу.

Видно, що вже у вихідному стані напилення тонкого шару атомів In на плівку C_{60} у спектрі КРС виникають нові смуги у порівнянні з аналогічним спектром для плівок фулериту C_{60} .

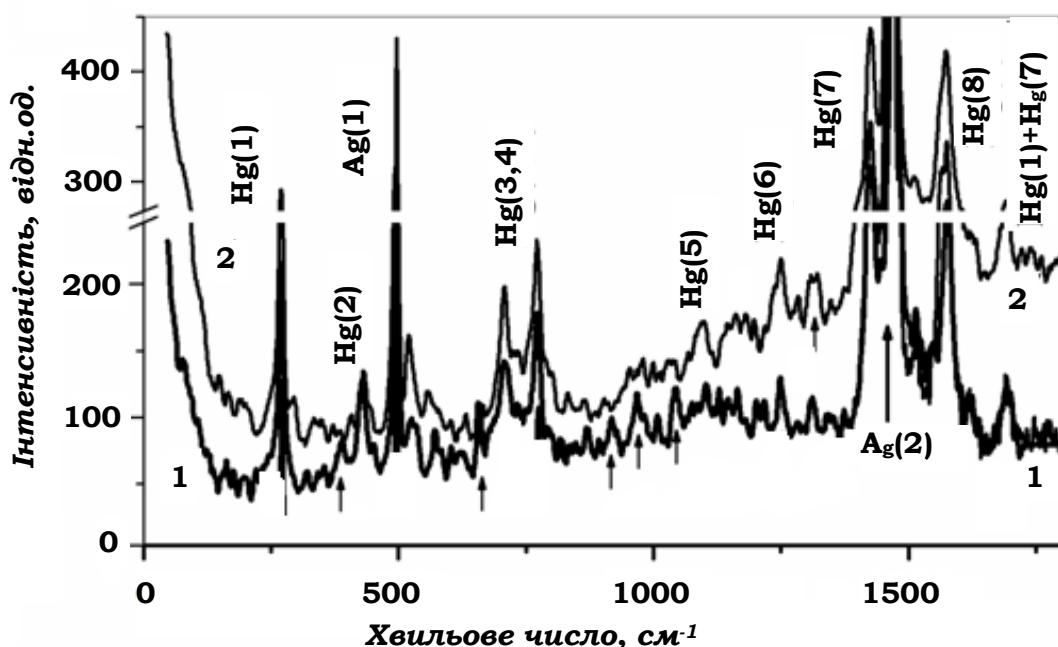


Рис. 2.8. Спектри КРС для плівок фулериту, легованого атомами In, у вихідному стані напилення (1) та після відпалу за 373 К протягом протягом 10 год.(2) ($Si(100)$, $d_{C_{60}} = 1200$ нм, $d_{In} = 5$ нм, $\lambda = 514,5$ нм).

Крім того, спостерігається зміна тонкої структури максимумів КРС і поява широкосмугового фону в області частоти 1400 cm^{-1} , який вказує на перебудову електронних станів. Одночасно відмічається підсилення ряду сумарних та різницевих тонів, наприклад, біля $390, 658, 870, 917, 1045, 1300-1320\text{ cm}^{-1}$ (окремі тони відмічені на рис.2.8 стрілками). Таке підсилення тонів вказує на підвищення коливної нелінійності.

Після відпалу відбувається подальше зростання широкосмугового фону, особливо у високочастотній області спектру КРС ($\nu > 1000 \text{ см}^{-1}$). Водночас відбувається суттєва перебудова форми, інтенсивностей та зміщення по частоті смуг КРС. Найбільш помітні зміни виникають для структурочутливих коливних мод $A_g(1,2)$, рис. 2.9. Видно, що з відпалом інтенсивність коливної моди $A_g(1)$ продовжує зменшуватися, її асиметрична форма стає більш симетричною, а на півширина ν_0 зростає від 4,6 до 10,4 см^{-1} . Крім того, вона зміщується в бік менших частот.

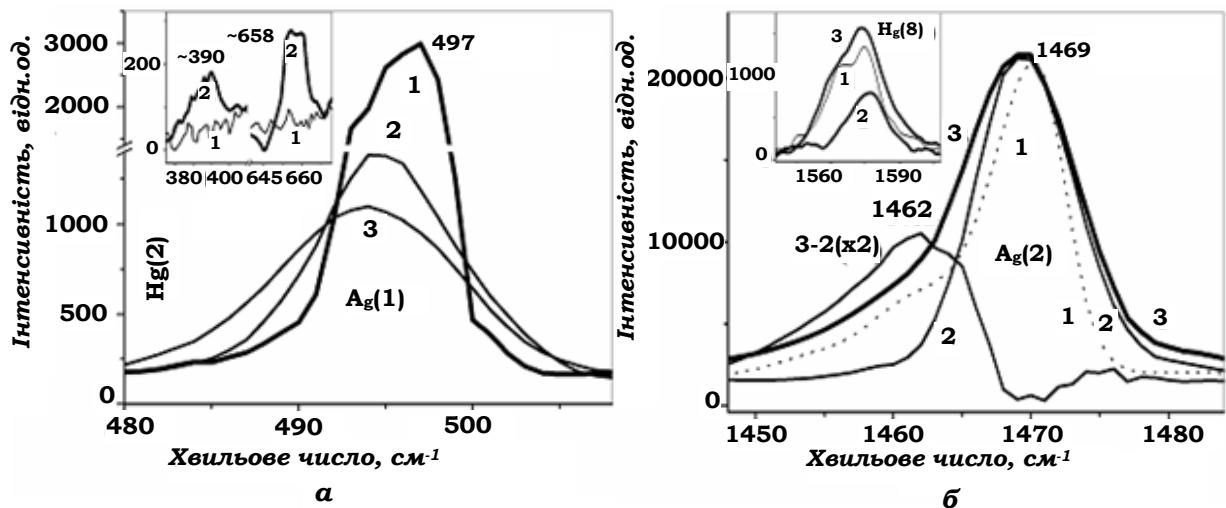


Рис. 2.9. Спектри КРС в інтервалі коливних мод $A_g(1)$ (а) і $A_g(2)$ (б) для нелегованої плівки фуллериту C_{60} (1) і легованої атомами In у вихідному стані напилення (2) та після відпалу за 373 К протягом 10 год. (3) (на вставках наведені смуги різницевих тонів біля 390, 658 см^{-1} та коливної смуги $H_g(8)$ після відпалу).

Ці ефекти обумовлені виникненням іон-металевої компоненти внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків за участі атомів індію, яка призводить до підсилення даних зв'язків. На вставці до рис. 2.9 показано зростання інтенсивностей різницевих тонів $H_g(5)-H_g(3)$ і $F_u(4)-H_g(4)$, локалізованих поблизу частот 390 і 658 см^{-1} , що є наслідком ангармонічних коливань молекул C_{60} у плівці фуллериту після осадження атомів In.

У підсиленні міжмолекулярної взаємодії важливу роль відіграють кілька факторів. Насамперед необхідно відмітити існування резонансів Фермі-

Давидова $H_g(1)+H_g(2)=H_g(3)$, $H_g(1)+A_g(1)=H_g(4)$, у яких задіяні всі низькочастотні коливання молекули C_{60} , частина з яких термічно збуджена. З іншого боку, резонансні умови суттєво підвищують ефективність нелінійної взаємодії коливних мод, якій також сприяє просторове накопичення дефектів, в тому числі під'єднання атомів In до молекул C_{60} . Наявність взаємодії між атомами і молекулами обумовлено перенесенням заряду, яке призводить до змін електронної густини та гібридизації станів, що сприяє реалізації (2+2)-циклопід'єднання. Крім того, підсиленню міжмолекулярної взаємодії сприяє нерівноважне збудження коливань середовища, що супроводжується виникненням донор-акцепторної взаємодії.

Зміни в області найбільш інтенсивної у спектрі КРС смуги $A_g(2)$ та сусідньої з нею моди $H_g(8)$ представлено на рис. 2.9 (б). На цьому ж рисунку приведена різниця інтенсивностей КРС для кривих 3 і 2, (3-2). Видно, що високочастотний край смуги при відпалі змінюється мало, але суттєво підвищується інтенсивність низькочастотного краю даної смуги, що є характерною тенденцією для полімеризованих структур фуллериту C_{60} . Як видно з різницевого спектру 3-2, з'являється нова смуга з максимумом біля 1462 cm^{-1} , яка локалізована поблизу пінч-моди $A_g(2)$. Компоненти цієї смуги, розміщені біля положень 1458 і 1464 cm^{-1} , властиві полімеризованим структурам фуллериту C_{60} . Інтенсивність максимуму поблизу 1462 cm^{-1} на відміну від «дихальної» коливної моди $A_g(1)$ не змінюється. Разом з тим, її інтегральна інтенсивність зростає, оскільки при тангенціальних зміщеннях атомів вуглецю відсутня її радіальна компонента. Крім складних змін спектру КРС в області моди $A_g(2)$ після відпалу плівки In- C_{60} відбувається подальша трансформація інтенсивності та форми коливної смуги $H_g(8)$, яка відповідає коливанням $C=C$ зв'язків, що приймають участь у створенні полімеризованих фаз. З іншого боку, складна структура смуг $A_g(2)$ і $H_g(8)$ може бути також пов'язана з давидівським розщепленням, яке зростає після відпалу плівки In- C_{60} . Крім того, з відпалом відмічається зростання широкосмугового фону, підвищення інтенсивностей смуг $H_g(6,7,8)$, що свідчить про зміни електронного стану молекул C_{60} .

Таким чином, в плівках In-C₆₀ формуються ГЦК, ГЩУ та тетрагональні структури, параметри граток яких після довготривалого відпалу зменшуються, що свідчить про виникнення в цій системі міжмолекулярної взаємодії, стимульованої інтеркальованими атомами In. Наявність такої взаємодії супроводжується спотвореннями молекул C₆₀, що призводить до перебудови спектрів КРС. В них з'являються різницеві тони, що включають коливні моди, активні при ІЧ-поглинанні. Найбільш суттєві зміни в спектрі КРС відбуваються в області структурно-чутливих повносиметричних коливних мод A_g(1,2). Однією з особливостей таких змін є виникнення у відпаленій плівці смуги біля 1462 см⁻¹ з компонентами поблизу 1458 і 1464 см⁻¹, які вказують на формування полімеризованих структур. Суттєвої трансформації також зазнає смуга H_g(8), яка виникає як результат коливань атомів вуглецю, зв'язаних подвійними зв'язками C=C, відповідальних за формування полімеризованих фаз. Не виключено, що тонка структура смуг A_g(2) і H_g(8) пов'язана з давидівським розщепленням, яке зростає після відпалу. Зміни спектру КРС в околі смуг A_g(2) і H_g(8) у порівнянні з перебудовою аналогічних спектрів у випадку фотополімеризації, стиснення, легування лужними металами фулеритів менші, що може вказувати на незначну ступінь полімеризації фулеритів, яка досягається при їх легуванні атомами індію.

2.5. Кристалічна структура та коливні стани плівок фулеритів C₆₀, легованих атомами Bi.

Для дослідження можливості полімеризації плівок фулерита C₆₀ при його легуванні атомами Bi, була виготовлена двошарова плівка. Як і атоми In, атоми Bi осаджувалися на плівку C₆₀, товщиною d_{C₆₀} = 1200 нм, у вигляді тонкого шару, товщиною d_{Bi}=5 нм. Підкладинкою, як для системи In-C₆₀ вибиралася пластинка кремнію Si(100). Хімічний склад плівки Bi-C₆₀ відповідає 18-34% C, 15-20% O, 50-60% Si і 0,04-0,06 Bi. Середній розмір кристалітів фулериту складає близько 50 нм.

Спектри рентгенівської дифракції для двохшарової плівки $\text{Bi}-\text{C}_{60}$ у вихідному стані напилення та після довготривалого відпалу залишається незмінною і подібною до аналогічного зображення нелегованої плівки фулерита C_{60} , рис. 2.10.

Видно, що в плівці формується кристалічна ГЦК фаза на фоні значної долі аморфної структури. У вихідному стані напилення та після відпалу смуга (200) не з'являється, що вказує на відсутність полімеризації структури, параметр гратки в обох станах приготування плівки залишається однаковим і рівним $a = 0,142$ нм, властивим плівці фулерита. Додаткових інтерференційних піків, які свідчили б про утворення гранульованої плівки, не спостерігаються.

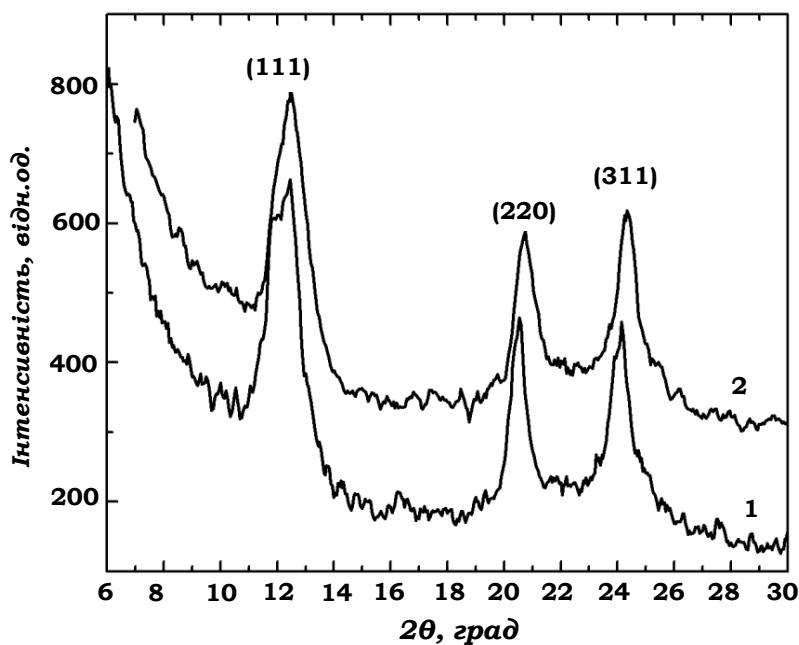


Рис. 2.10. Спектри рентгенівської дифракції для двохшарової плівки $\text{Bi}-\text{C}_{60}$ у вихідному стані напилення (1) та після відпалу при 373 К протягом 10 год.(2) ($\text{Si}(100)$, $d_{\text{C}_{60}} = 1200$ нм, $d_{\text{Bi}} = 5$ нм, $\lambda \text{ CoK}\alpha = 0,17902$ нм).

Вказані результати показують, що взаємодія атомів Bi з молекулами C_{60} , яка могла б сприяти полімеризації в ГЦК фазі, відсутня. Очевидно, що за відсутності такої взаємодії не можна очікувати суттєвої перебудови спектру КРС у випадку легування фулерита C_{60} атомами Bi . Спектри КРС для двохшарової плівки $\text{Bi}-\text{C}_{60}$ у вихідному стані напилення та після відпалу наведено на рис. 2.11.

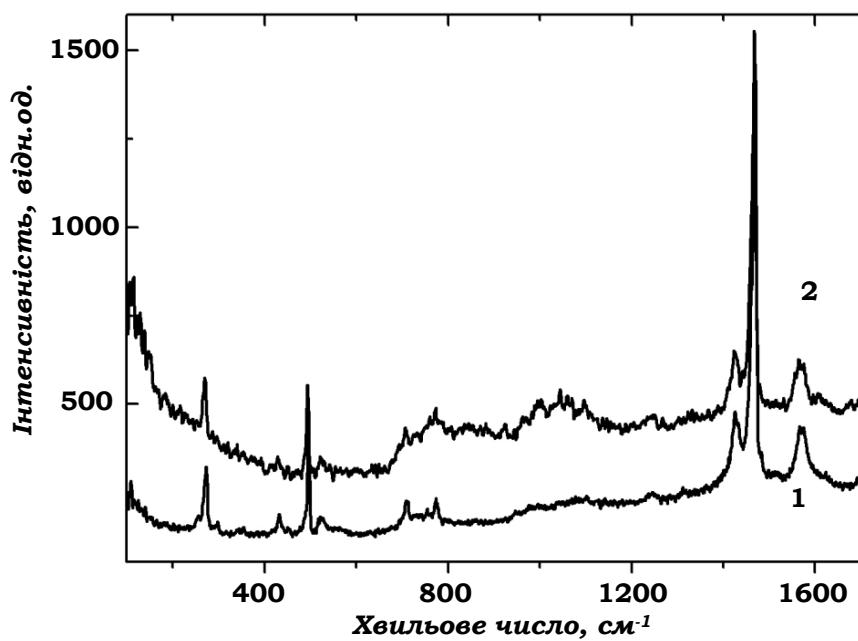


Рис. 2.11. Спектри КРС для двохшарової плівки Bi-C₆₀ у вихідному стані напилення (1) та після відпалу при 373 К протягом 10 год.(2) (Si(100), d_{C₆₀} = 1200 нм, d_{Bi} = 5 нм, λ = 514,5 нм).

Разом з тим, в плівках Bi-C₆₀, для яких у вихідному стані напилення, спектр КРС подібний до його поведінки у випадку фулерита C₆₀, виникає фон. Він свідчить про перебудову електронного стану молекул C₆₀, яка мало впливає на зміни коливної структури в цих плівках як наслідок слабкої електрон-фононної взаємодії. З відпалом з'являється широка смуга в області коливання H_g(3), H_g(4) та помітне зростання інтенсивності цих смуг. Виникає інтенсивна структурована смуга поблизу частоти 963 см⁻¹. Вказана перебудова спектру КРС обумовлена зростанням електрон-фононної взаємодії, яка зв'язана з гібридизацією станів в системі Bi-C₆₀, що може сприяти полімеризації структури. Разом з тим, можна припустити, що атоми Bi на відміну від атомів In, більш схильні до кластеризації на поверхні плівки C₆₀, яка перешкоджає дифузійному проникненню домішкових елементів в об'єм фулериту і, як наслідок, суттєво зменшує полімеризаційні ефекти. Не виключено, що формування на поверхні плівки C₆₀ кластерних утворень з атомів Bi призводить до поверхневого підсилення КРС [112].

2.6. Гранульована морфологія та кристалічна структури полімеризованих плівок фулеритів C_{60} , легованих атомами Sn, Fe, Cu.

Вже в процесі осадження плівки фулерита C_{60} , товщиною $d_{C_{60}} = 1200$ нм, на плівку олова, товщиною $d_{Sn} = 600$ нм, яка напилена на підкладинку Si(100) відбувається формування гранульованої одношарової плівки C_{60} -Sn. В більшій мірі даний процес прискорюється при довготривалому відпалі внаслідок інтенсивної дифузії атомів Sn в об'єм фулерита C_{60} . Після такого відпалу в плівці фулерита спостерігається однорідний розподіл кристалітів Sn з розмірами 100-500 нм. Вказані кристаліти розміщуються у середовищі кристалітів фулерита C_{60} , рис. 2.12.

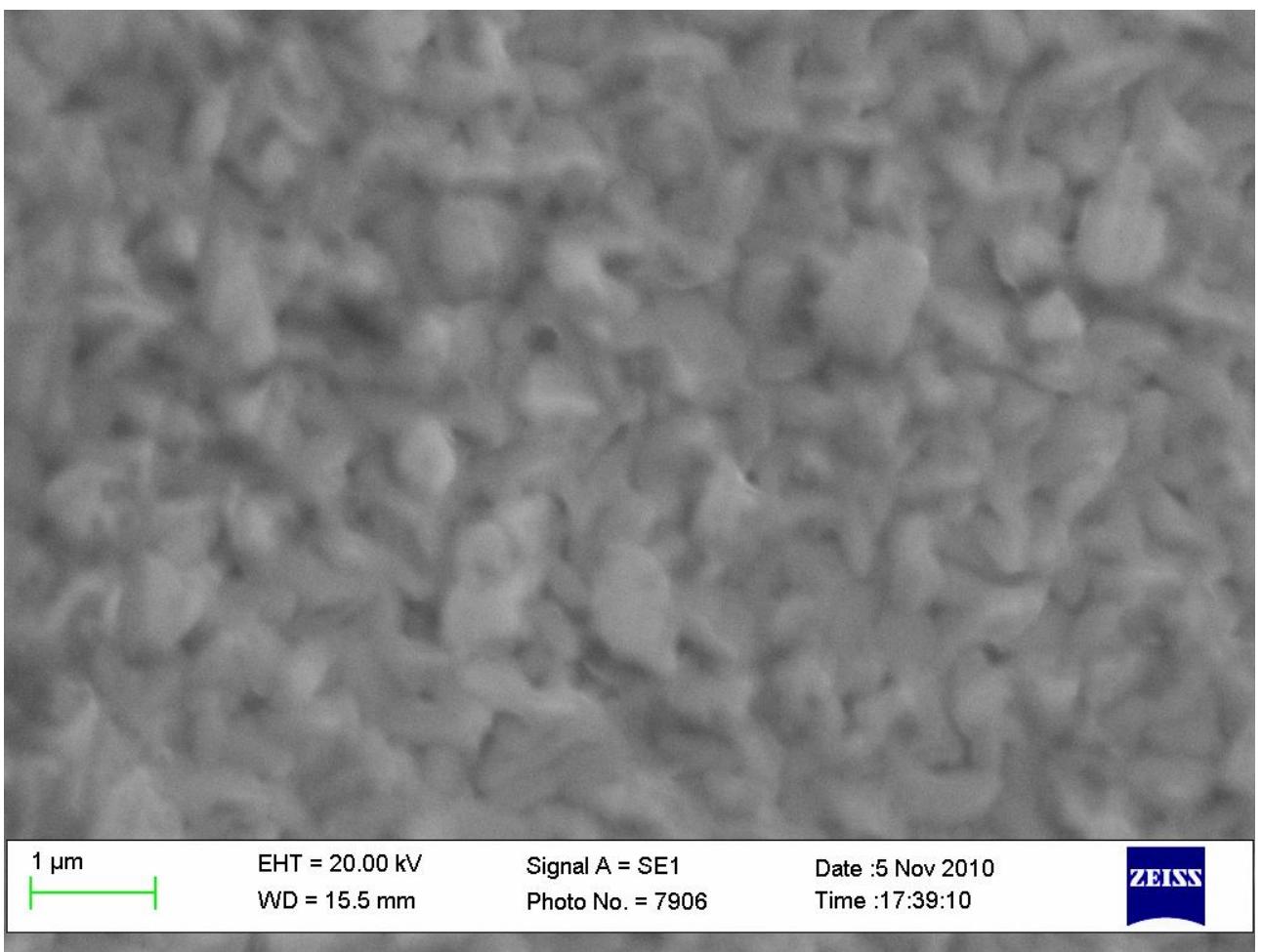


Рис. 2.12. Зображення скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) для гранульованої плівки C_{60} -Sn після віпалу за температури $T=473$ К протягом 10 год. ($Si(100)$, $d_{Sn} = 600$ нм, $d_{C_{60}} = 1200$ нм, напруга $U = 20$ кВ, збільшення $\times 3000$).

Хімічний вміст плівки C_{60} -Sn після відпалу складав 3-4% C, 1-3% O, 2-3% Si, 90-92% Sn. Подібна морфологія гранульованих плівок також спостерігається для одношарових плівок C_{60} -Fe, C_{60} -Cu, синтезованих в результаті одночасного напилення молекул C_{60} і атомів Fe, Cu.

На рис. 2.13 наведено зображення СЕМ для плівки C_{60} -Fe у вихідному стані напилення.

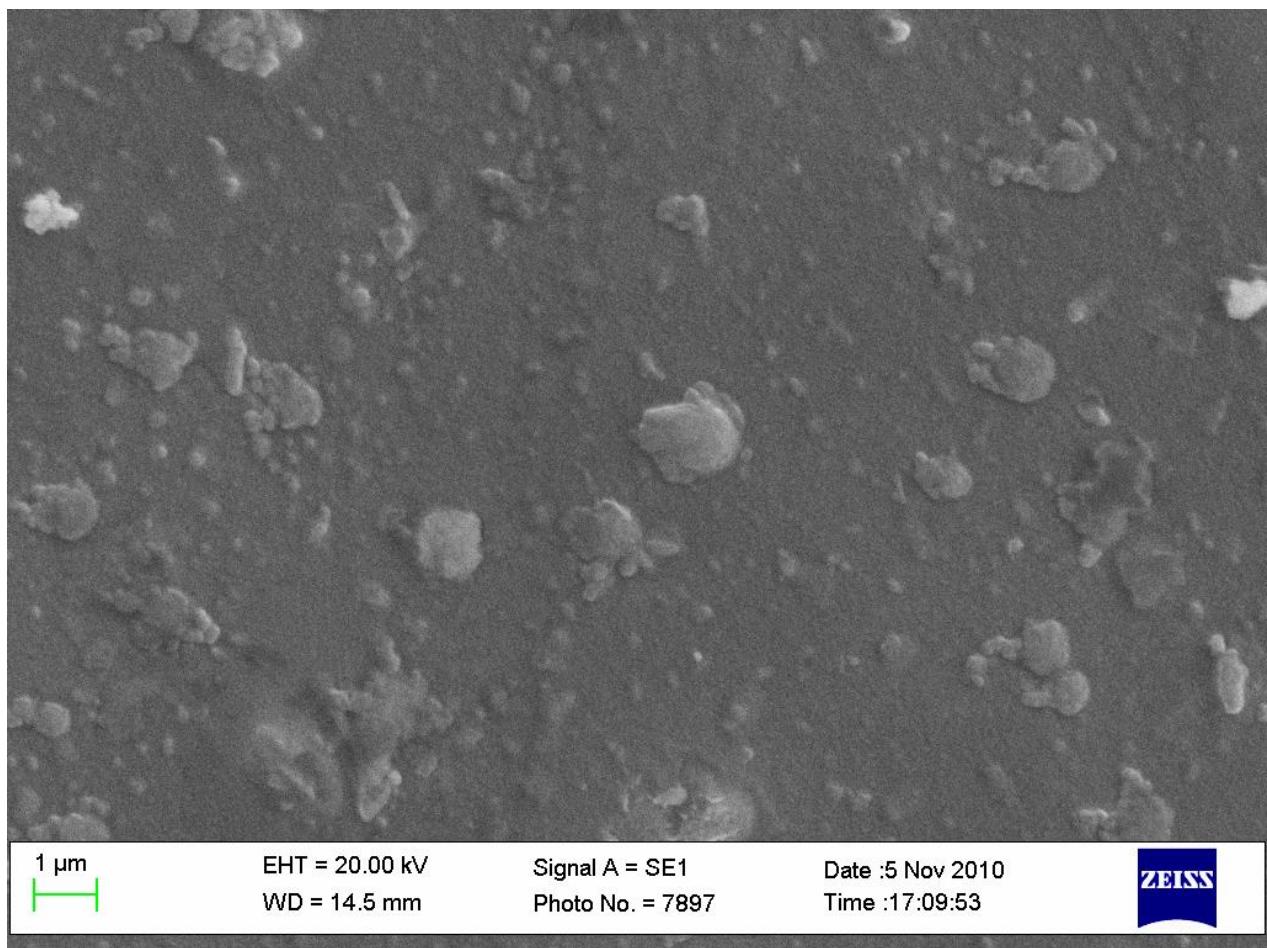


Рис. 2.13. Зображення СЕМ для одношарової гранульованої плівки фуллерита C_{60} , легованого 5 ваг.% Fe у вихідному стані напилення (Si(100), d = 2000 нм, U = 20 кВ, збільшення $\times 15000$).

Розміри кристалітів заліза у плівці C_{60} -Fe відповідає 100-1500 нм. Варто відмітити, що атоми Fe зосереджені не лише в гранулах заліза, а також в об'єму фуллерита C_{60} . Дійсно, як видно з рис. 2.14, на якому наведено розподіл атомів Fe і C в околі одного з кристалітів заліза, високий відсоток атомів Fe

знаходиться не лише в межах гранули заліза, а також в оточуючій фазі фулерита C_{60} .

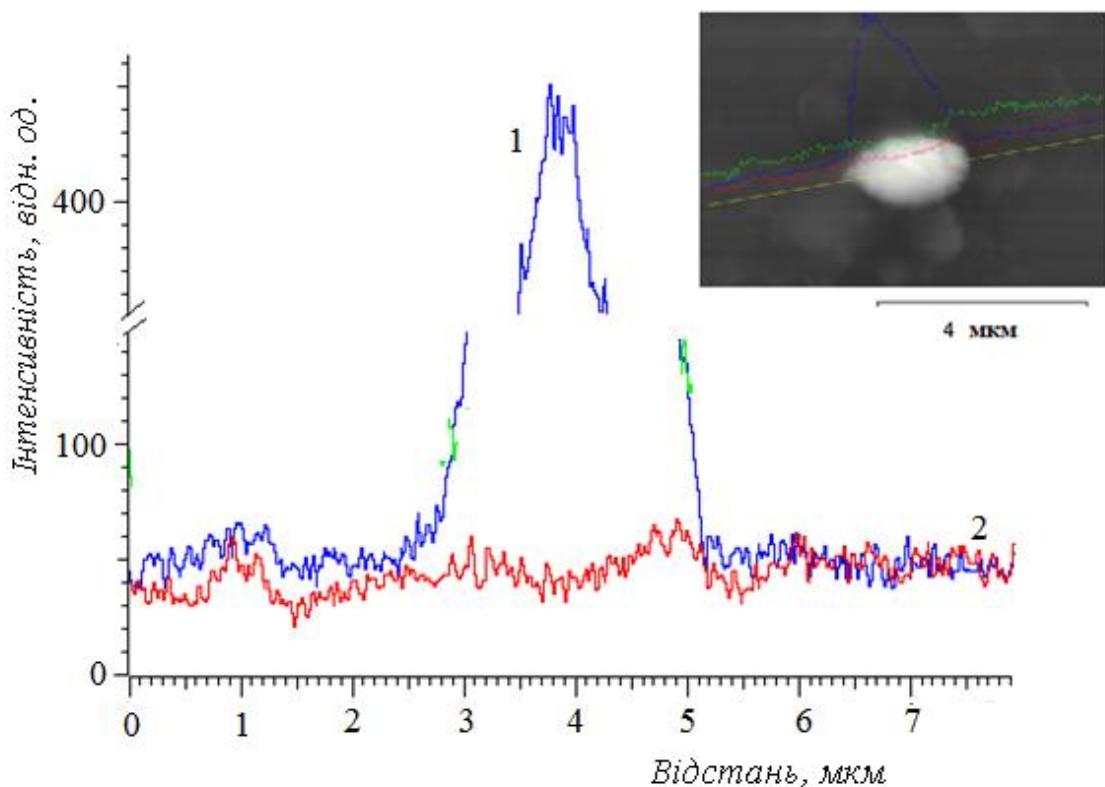


Рис. 2.14. Розподіл атомів Fe(1) і C(2) в околі одного з кристалітів заліза, наведеного на вставці, в одношаровій гранульованій плівці C_{60} -Fe.

Видно, що вміст атомів заліза змінюється від 5 до 60%, в той час як концентрація атомів вуглецю в розглянутому розмірному інтервалі залишається постійною. Вказані результати свідчать, що при синтезі плівки C_{60} -Fe відбувається не лише формування гранул Fe, а також дифузія цих атомів в об'єм фулериту. На наявність кристалічних утворень Fe також вказує поява дифракційних піків при вивченні рентгенівських променів. Аналогічні зображення СЕМ та розподілу піків рентгенодифракційної картини спостерігається для плівок C_{60} -Cu. Як і для плівок C_{60} -Sn, C_{60} -Fe, атоми міді розміщуються не лише в кристалітах Cu, а також поза їх межами в об'ємі фулерита. Концентрація атомів Cu за межами гранул міді при легуванні плівок фулерита C_{60} 20 ваг.% Cu складає не менше 5 ваг.%. Як було показано,

рентгенодифракційна картина від фулерита C_{60} , легованого атомами міді включає піки від ГЦК фази твердого C_{60} та куприту Cu_2O . Для одношарових плівок $C_{60}-Ti$ гранульована структура не спостерігається, а вміст компонент для фулерита C_{60} , легованого 13 ваг.% Ti без врахування долі Si дорівнює 18-23% C, 8-12% O, 9-13% Ti. Рентгенівське дифракційне зображення не показує наявність максимумів від кристалічної фази Ti та C_{60} . Водночас існує фон з широким гало, які свідчать про перебування твердого C_{60} в аморфному стані.

Таким чином, на відміну від легування плівок фулерита C_{60} атомами Ti, In, Bi у плівках з Sn, Fe, Cu з'являється гранульована структура, незважаючи на різні методи синтезу зразків та вміст компонент. Більше того, виникнення кристалітів у вигляді окремих гранул відбувається вже на стадії осадження. Для атомів Sn це відбувається при напиленні молекул C_{60} на плівку олова. Поява таких кристалітів Sn пояснюється дислокаційним механізмом, в основі якого лежить присутність внутрішніх напруг [117]. Очевидно, що атоми олова на межі кристалітів Sn і C_{60} можуть взаємодіяти між собою. Така можливість витікає з квантово-хімічних розрахунків і може сприяти полімеризації фулерита C_{60} , що має супроводжуватися змінами структури та властивостей плівок C_{60} , легованих атомами Sn.

Рентгенівська дифрактограма двошарової плівки $C_{60}-Sn$ у вихідному стані напилення вказує на присутність слабких максимумів ГЦК гратки фулерита та інтенсивних структурних ліній олова, що відповідають тетрагональній сингонії, рис. 2.15.

Параметр гратки твердої фази C_{60} для плівки $C_{60}-Sn$ дорівнює $a = 1,470$ нм і є вищим у порівнянні з параметром $a = 1,414$ нм, характерним для полікристалічних зразків [118]. Параметри гратки олова відповідають значенням $a = 0,560$ нм, $c = 0,320$ нм, що властиві β -фазі ($a = 0,583$ нм, $c = 0,3181$ нм) [117]. З поведінки дифракційної картини також видно присутність в плівці фулерита значної долі аморфної фази. Це дозволяє представити плівку фулерита як вкраплення в аморфну матрицю високодисперсних кристалітів C_{60} .

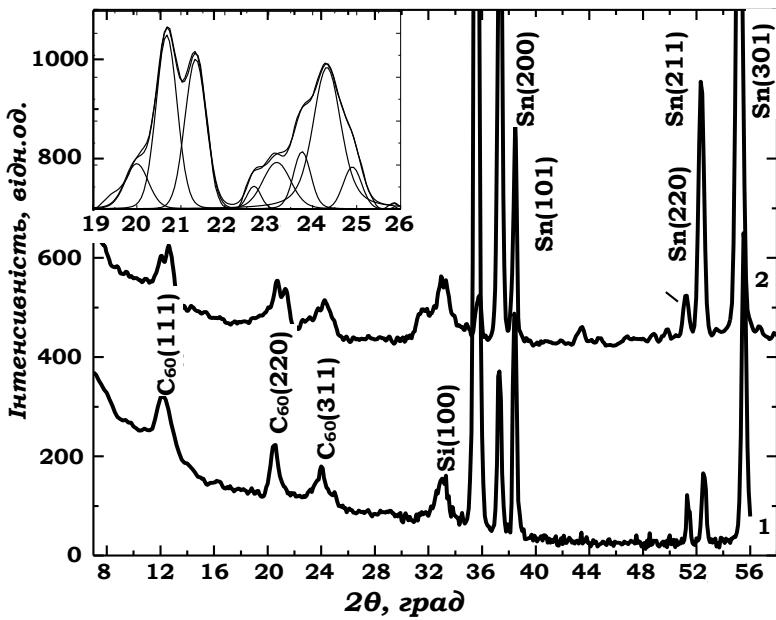


Рис. 2.15. Спектри рентгенівської дифракції для двохшарової плівки C_{60} -Sn у вихідному стані напилення (1) та після відпалу за $T=473$ К протягом 10 год. (На вствці показано розклад смут (220) і (311) ГЦК фази відпаленої плівки фуллерита C_{60} на окремі компоненти, $Si(100)$, $d_{Sn} = 600$ нм, $d_{C_{60}} = 1200$ нм, $\lambda CoK\alpha = 0,17902$ нм).

Варто відмітити, що вже в процесі осадження має місце дифузія атомів Sn в пустоти ГЦК гратки фуллерита C_{60} . Наявність таких атомів олова призводить до зростання параметра гратки і її спотворення. Про це свідчить появу асиметрії для всіх дифракційних піків кубічної структури твердого C_{60} .

У випадку довготривалого відпалу (10 год.) при $T=473$ К дифракційна картина значно змінюється. В першу чергу спостерігається суттєве зростання інтенсивності дифракційних піків кристалічної фази β -олова, а також розщеплення максимумів, що відповідають структурі фуллерита C_{60} . Очевидно, що така картина стає можливою при формування одношарової гранульованої плівки C_{60} -Sn, в якій існують не лише кристаліти фуллерита C_{60} , а також виникають кристаліти олова значних розмірів і встановлюється їх однорідний розподіл в плівці.

Взаємодія атомів Sn на поверхні розділу фаз та дифундованих в міжвузлові положення з молекулами C_{60} призводить до формування

полімеризованих структур. Їх виникнення супроводжується появою тонкої структури дифракційних максимумів ГЦК фази фулерита C_{60} . Розгляд компонент цієї структури вказує, що легування атомами Sn призводить до виникнення орторомбічної фази з параметрами гратки $a = 1,230 \text{ нм}$, $b = 1,540 \text{ нм}$, $c = 1,640 \text{ нм}$. В спектрі рентгенівської дифракції з'являються додаткові смуги в інтервалі кутів $2\theta=32\text{--}34^\circ$, які відсутні для ГЦК гратки C_{60} . Такі смуги можуть належати виділеним внаслідок деформаційної взаємодії сполукам $C_{60x}Sn_y$, які в свою чергу можуть сприяти виникненню полімеризованих фаз.

Поява складної кристалічної структури, обумовленої полімеризацією фулерита C_{60} має проявлятися на перебудові спектрів КРС.

2.7. Коливні стани полімеризованих плівок фулеритів C_{60} , легованих атомами Sn.

На рис. 2.16. наведено спектри КРС для двохшарової плівки фулерита C_{60} і Sn у вихідному стані напилення та після тривалого відпалу.

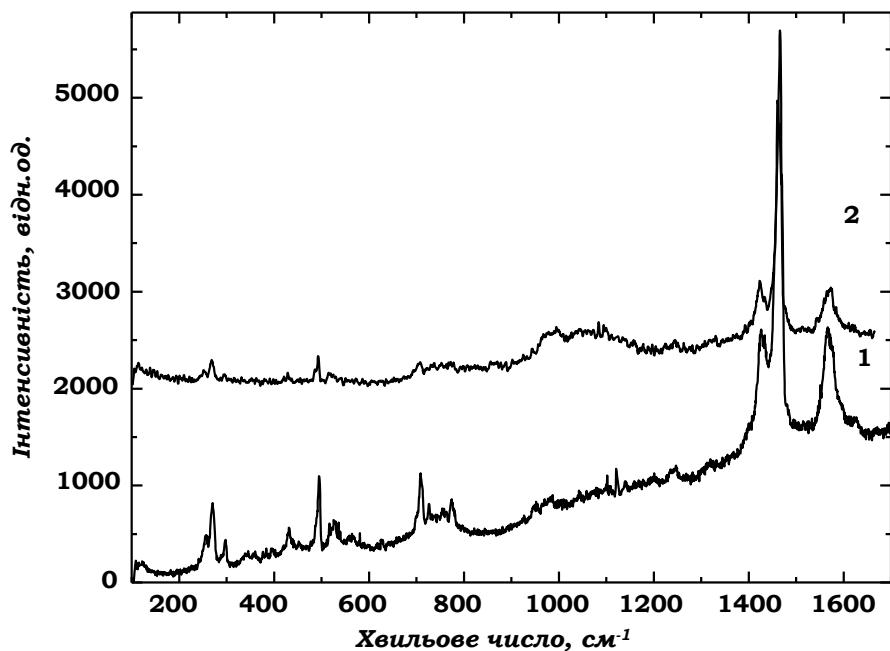


Рис. 2.16. Спектри КРС для двохшарової плівки C_{60} -Sn у вихідному стані напилення (1) та після відпалу за $T=473 \text{ К}$ протягом 10 год.(2) ($\text{Si}(100)$, $d_{\text{Sn}} = 600 \text{ нм}$, $d_{C_{60}} = 1200 \text{ нм}$, $\lambda = 514,5 \text{ нм}$).

У вихідному стані напилення спектр КРС плівки C₆₀-Sn повністю відтворює аналогічний спектр, характерний для плівок C₆₀. Водночас розщеплення ліній, зростання фону вказують на реалізацію початкових стадій полімеризації структури. Після осадження шару C₆₀ на плівку олова, як і для розрахованого спектру полімерних комплексів C₆₀-Sn, спостерігається поява двох додаткових смуг біля коливної моди H_g(1) (272 cm⁻¹) з частотами 257 і 298 cm⁻¹, рис. 2.17.

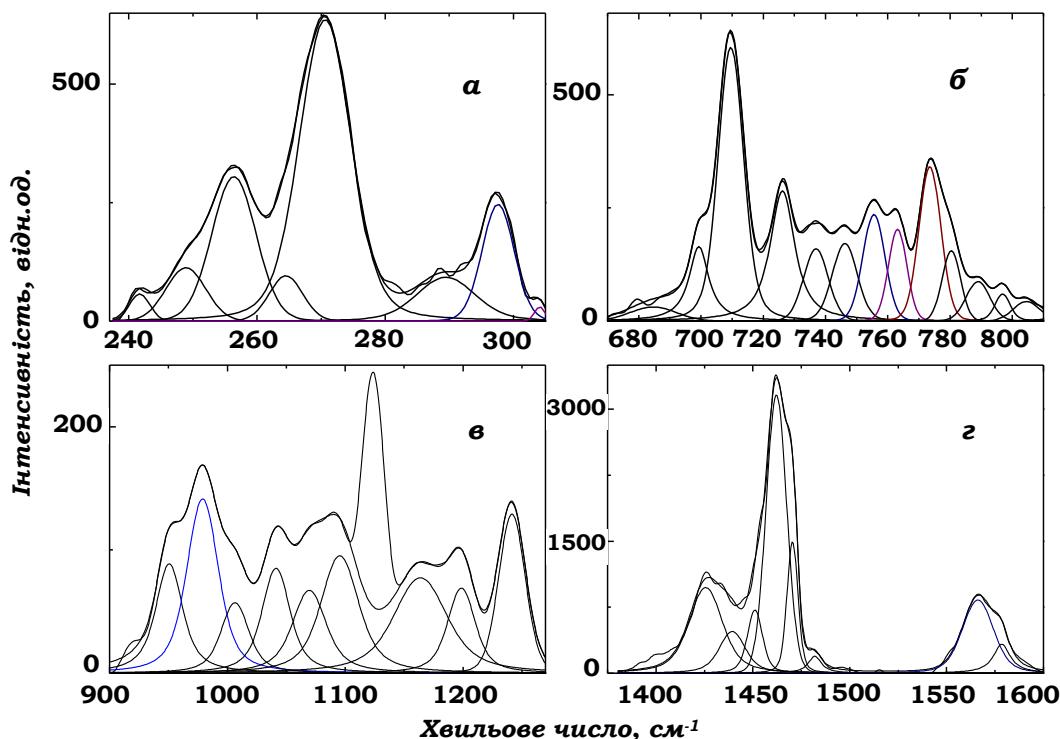


Рис. 2.17. Розклад коливних смуг H_g(1)(α), H_g(3,4)(β), H_g(5,6)(γ), A_g(2), H_g(8) (ε) спектру КРС для плівки C₆₀-Sn у вихідному стані напилення.

В результаті розщеплення коливних мод H_g(3,4) має місце значне ускладнення спектру КРС в інтервалі частот 700-800 cm⁻¹, а також частот 900-1300 cm⁻¹ в околі коливань H_g(5,6), що також спостерігається при розрахунках спектру коливань для комплексів C₆₀-Sn-C₆₀. Крім того, суттєво ускладнюється спектр КРС поблизу смуг H_g(7), A_g(2), H_g(8). Відомо, що повносиметрична коливна мода, яка не розщеплюється, є чутливою до появи у зразках фуллерита полімеризованого стану. Можна помітити, що вже у вихідному стані напилення спектр КРС поблизу смуг A_g(2), H_g(8) збагачується додатковими компонентами,

присутність яких вказує на виникнення в фулериті C_{60} полімеризованих фаз. Водночас, відбувається зсув коливної моди $A_g(2)$ в бік менших частот на 9 cm^{-1} , що також типово для випадку формування полімеризованих структур. Варто звернути увагу на підсилення КРС, що може бути обумовлено дисперсною наногранульованою структурою Sn.

Таким чином, вже на стадії осадження плівки C_{60} відбувається міграція атомів Sn у плівку фулериту C_{60} , яка призводить до появи полімерних комплексів $C_{60}\text{-Sn-}C_{60}$ і, як наслідок, до полімеризації структури фулерита C_{60} . У відповідності до вказаних механізмів полімеризації зміни в спектрах КРС відбуваються як за рахунок утворення комплексів, так і в результаті появи ковалентних міжмолекулярних зв'язків. Додатковий пік поблизу 120 cm^{-1} відповідає власним коливанням атомів Sn.

Після проведення відпалу відбувається підсилення дифузійних процесів, які супроводжуються подальшим легуванням фулерита C_{60} та формуванням гранул олова з різними розмірами. Для такої одношарової плівки у всьому діапазоні частот спектр КРС стає більш розмитим. Водночас у ньому зберігаються не лише розглянуті основні риси, а суттєве зростання інтенсивності широкої смуги в інтервалі частот $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Для смуги $A_g(2)$ можна виділити компоненти поблизу частот 1466 і 1461 cm^{-1} , які відповідають коливанням димерів та одномірних ланцюгів, які призводять до зародження орторомбічної структури. Якщо для вихідного стану осадження інтенсивність компоненти розсіяння, зв'язаної з присутністю димерів перевищувала інтенсивність смуги, обумовленої коливанням полімерного ланцюга, то після відпалу співвідношення вказаних компонент змінюється на протилежне. Це означає, що з підвищенням концентрації міжвузлових атомів Sn та в результаті встановлення гранульованої структури внесок димерів зменшується і, навпаки, доля орторомбічної фази зростає, і як наслідок ступінь полімеризації підвищується. Ускладнення поведінки спектру КРС при полімеризації є наслідком не лише нелінійної взаємодії між різними коливаннями, а також проявом взаємодії між електронною і коливальною підсистемами, в результаті якої

виникає перебудова електронної структури молекул C_{60} , яка має призводити до зміни спектрів ФЛ.

2.8. Спектри фотолюмінесценції полімеризованих плівок фулеритів C_{60} , легованих атомами Bi, In, Sn.

Спектри дезактивації електронних збуджених станів для молекул C_{60} характеризуються особливостями, обумовленими унікальністю будови π -системи для квазідвомірної сферичної поверхні каркасу фулерена. З іншого боку, сферична симетрія будови молекули C_{60} є вразливою до спотворень за рахунок різних факторів, в тому числі полімеризації структури фулерита C_{60} .

На рис. 2.18 наведено спектри ФЛ для плівки Bi- C_{60} у вихідному стані напилення та після відпалу.

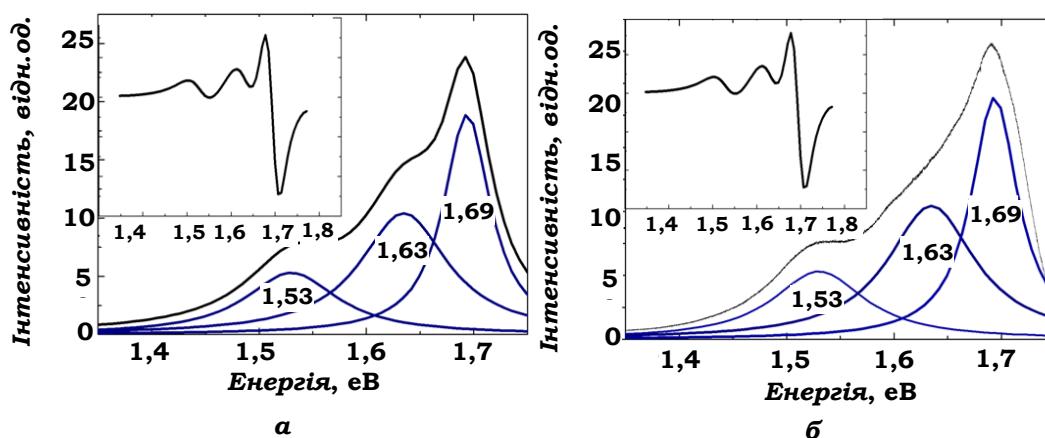


Рис. 2.18. Спектри ФЛ для двохшарової плівки Bi- C_{60} у вихідному стані напилення (a) та після відпалу за $T=373$ К протягом 10 год.(б) (на вставках наведено спектри других похідних ФЛ ($Si(100)$, $d_{C_{60}} = 1200$ нм, $d_{Bi} = 5$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $T = 77$ К).

Обидва спектри характеризуються присутністю трьох піків, перший з яких найбільш інтенсивний основний максимум, обумовлений випромінюванням центром рекомбінації, яким виступає власна димерна Х-пастка поблизу 1,69 еВ, а другий пік поблизу енергії 1,63 еВ відповідає вібріонним повторенням основного піка ФЛ, а третя смуга біля енергії 1,53 еВ обумовлена випромінювальною рекомбінацією автолокалізованого синглетного

екситона після його безвипромінювальної інтеркомбінаційної конверсії до триплетного стану димерної X-пастки. Відносна інтенсивність випромінювання екситона з триплетного стану незначна, що характерно для спектру дезактивації електронних збуджень не полімеризованим фулеритом C_{60} . Після довготривалого відпалу помітна зміна в поведінці спектру ФЛ не спостерігається.

В більшій мірі відбувається перебудова спектру ФЛ у випадку легування плівки фуллерита C_{60} атомами In, рис. 2.19.

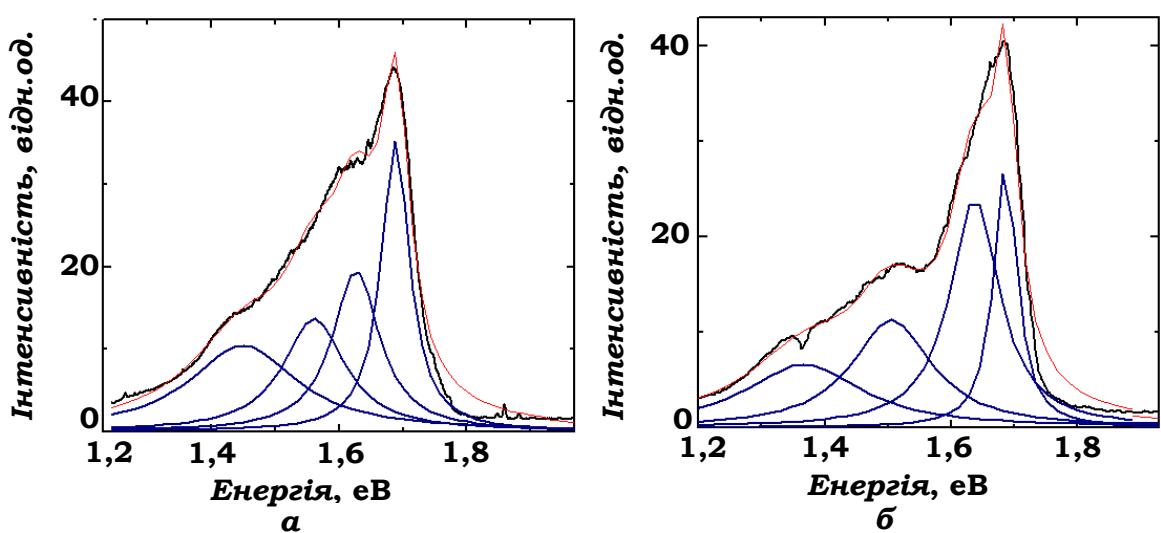


Рис. 2.19. Спектри ФЛ двохшарової плівки In- C_{60} у вихідному стані напилення (а) та після відпалу за $T=373$ К протягом 10 год.(б) (Si(100), $d_{C_{60}} = 1200$ нм, $d_{In} = 5$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $T = 77$ К).

Для плівки In- C_{60} вже у вихідному стані напилення звертає на себе увагу значне зростання інтенсивності у низькочастотному діапазоні біля 1,43 еВ, тобто в області випромінювання триплетних екситонів. Разом з тим, у випадку полімеризації структури, якій сприяє перебування молекули C_{60} в триплетному стані, може відбуватися перебудова X-пасток, зумовлена виникненням в тому числі нових пасток, відповідальних за зростання інтенсивності випромінювання в низькоенергетичному інтервалі. Видно, що для плівок In- C_{60} спостерігається тенденція до вирівнювання інтенсивності випромінювання на цих пастках з

інтенсивністю емісії на власних димерних Х-пастках. Розглянуті пастки є об'ємними, оскільки поверхневі пастки є надто глибокими з енергіями рівнів поблизу 1,76 еВ.

Варто відмітити, що в багатьох дослідженнях припускається можливість локалізації вільних екситонів на пастках, якими виступають слабкі π -зв'язки. Саме такі автолокалізовані на двох атомах вуглецю синглетні екситони розглядаються причиною виникнення основної смуги об'ємного випромінювання плівок фулерита, а подвійні зв'язки при цьому виступають центрами випромінювання з малим часом затухання. Відсутність у плівках фулерита C_{60} довготривалої компоненти випромінювання вказує на безвипромінювальну релаксацію збуджень молекули C_{60} з триплетного стану T_1 . Ефективним каналом безвипромінювальних втрат енергії з триплетного стану є розрив π -зв'язків між атомами вуглецю. Такий розрив в свою чергу призводить до знешкодження центрів випромінювання самозахоплених синглетних екситонів. З цієї причини інтенсивність випромінювання плівок C_{60} зменшується. З іншого боку, між мономером, який перебуває у першому збудженному триплетному стані T_1 з розірваним π -зв'язком, та іншим мономером, що знаходиться в основному стані S_0 , можливою є фотохімічна реакція перебудови їх, розірваних $C=C$ зв'язків в чотирьох гілкове кільце. Воно відповідає за (2+2)-циклопід'єднання двох сусідніх молекул, що є причиною фотодимеризації фулеренів. Таким чином, процес димеризації за рахунок утворення ковалентних зв'язків між молекулами C_{60} супроводжується вилученням π -зв'язків, відповідальних за випромінювальні переходи, та безвипромінювальними втратами енергії з триплетного стану при димеризації фулеренів. Це приводить до гасіння флюоресценції та фосфоресценції.

Дійсно, у випадку відпалу плівки In- C_{60} , коли ефекти полімеризації підсилюються, відбувається гасіння і розширення смуги випромінювання, зв'язаної з власною димерною пасткою. Крім того, зменшується інтенсивність фосфоресценції.

На рис. 2.20 наведено спектри ФЛ для двохшарової плівки C_{60} -Sn у вихідному стані напилення та після довготривалого відпалу.

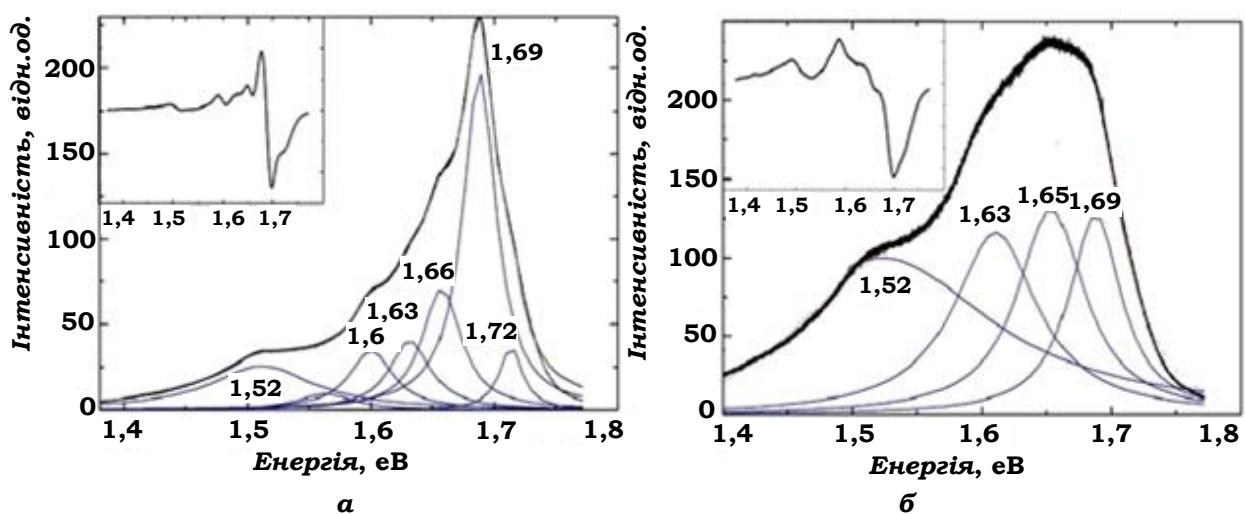


Рис. 2.20. Спектри ФЛ двохшарової плівки C_{60} -Sn у вихідному стані напилення (а) та після відпалу за $T=473$ К протягом 10 год.(б) (на вставках приведено спектри других похідних ФЛ) ($Si(100)$, $d_{Sn} = 600$ нм, $d_{C_{60}} = 1200$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $T = 77$ К).

У випадку легування плівок C_{60} атомами олова зміни спектру ФЛ відрізняються в порівнянні з поведінкою аналогічного спектру для плівок з Ві та In. Як і при легуванні атомами Cu, Ti, для плівки C_{60} -Sn з'являється підвищення інтенсивності смуги біля 1,52 еВ. З відпалом зразка інтенсивність сильно розширеної основної смуги стає близькою до інтенсивності випромінювання поблизу 1,52 еВ.

Таким чином, з більш рівномірним розподілом атомів Sn, який досягається при довготривалому відпалі спектр ФЛ стає подібним до того, який має місце при фотополімеризації [119]. Очевидно, що така поведінка спектру ФЛ є наслідком появи нових X-пасток, викликаних полімеризацією структури, які є менш глибокими в порівнянні з власною димерною X-пасткою. Широка смуга з максимумом біля 1,5 еВ також обумовлена виникненням триплетних станів на новій X-пастці, сформованій при зародженні полімеризованих

структур. Не виключено, що процеси безвипромінювальної дезактивації триплетних екситонів, які викликають димеризацію фулеренів, відбуваються за енергій, що близькі до значень, характерних для положення смуг фосфоресценції молекул C_{60} .

Одним з додаткових каналів дезактивації електронних збуджень в плівках C_{60} з металами може бути резонансна передача енергії від центрів випромінювання до вільних носіїв заряду або до центрів гасіння, в тому числі молекул кисню, за механізмом Форстера-Декстера.

Аналогія в поведінці спектрів ФЛ при фотополімеризації і легуванні фулерита C_{60} атомами металів вказує на подібні механізми полімеризації структур. Відомо, що у випадку створення бінарних систем фулеренів C_{60} з металами, між ними виникає донор-акцептона взаємодія, яка призводить до появи комплексів $C_{60}\text{-M}$ [119].

Для комплексів $C_{60}\text{-M+}C_{60}\text{-M}$ відбувається суттєве зближення гілок потенціальної енергії основного і збудженого станів на значних відстанях. Це призводить до сильного зменшення ширини енергетичної щілини E_g , яке супроводжується зменшенням або зникненням реакційного бар'єру між комплексами $C_{60}\text{-M}$ і таким чином стимулює можливість димеризації молекул C_{60} [120-122].

Очевидно, що в залежності від ймовірності утворення комплексів молекул C_{60} з атомами металів, яка визначається їх сортом та морфологією плівок, тип полімеризації і її ступінь будуть різними [123, 124]. З іншого боку, формування димерів, орторомбічної, тетрагональної, ромбоедричної фаз залежить від зовнішніх умов, в тому числі вмісту кисню, які також впливають на ймовірність реалізації ковалентної взаємодії між молекулами C_{60} [125, 126].

2.9. Висновки до Розділу 2.

- Застосування квантово-хімічних розрахунків вказує на існування звичайних комплексів фулеренів з атомами нелужних металів Cu, Fe, Sn, Ti та

полімерних комплексів з Ti і Sn за рахунок переносу зарядів від атомів металів до фулеренів.

- Легування плівок фуллерита C_{60} металами, які належать до p(Sn, In)- та d(Cu, Ti)-елементів сприяє формуванню полімеризованих структур, тип і ступінь яких залежить від здатності атомів металів створювати комплекси з молекулами C_{60} .
- У системі з чотирьохвалентним атомом олова C_{60} -Sn відбувається формування димерів та орторомбічної полімеризованої структури, появу яких впливає на поведінку рентгенодифракційних зображень та спектрів КРС і ФЛ.
- Ступінь полімеризації визначається не лише легованими атомами Sn, а також гранульованою морфологією плівок C_{60} -Sn.
- Причиною полімеризації нелужними металами є зближення гілок потенціальної енергії основного і збудженого станів для комплексів C_{60} -M, яке призводить до зменшення або зникнення реакційного бар'єру між вказаними сполуками, що сприяє генерації димерів молекул C_{60} .

Основні результати Розділу 2 опубліковані автором в роботах [86, 96, 97, 106, 109, 110, 113-116, 125, 126].

РОЗДІЛ 3

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ПЛІВКАХ

ФУЛЕРИТІВ C₆₀

3.1. Радіаційна полімеризація і аморфізація у плівках фулеритів C₆₀.

Низькоенергетичне іонне опромінення (іони B, Xe, Bi, N⁺⁺, енергія 30–300 кеВ) плівок фулеритів C₆₀ призводить до часткової або повної деструкції молекул [127, 128]. Разом з тим, у випадку опромінення D₂⁺ з енергією 5 кеВ при дозі поглинання $0,5 \cdot 10^{15}$ іон/см² у спектрі КРС спостерігається додаткова смуга біля 1459 см⁻¹, яка характерна для полімеризованого стану. Поряд з цим відбувається аморфізація структури плівок, що домінує за доз поглинання, вищих ніж $0,5 \cdot 10^{15}$ іон/см². Про початок аморфізації свідчать смуги комбінаційного розсіяння світла D і G, а також утворення графітових шарів у аморфному вуглецю, появі яких супроводжується зміщенням G-смуги до положення 1590 см⁻¹, характерного для графіту. Виявлено, що опромінення фулеренових плівок у аргоновій плазмі тліючого розряду сприяє полімеризації за рахунок об'єднання молекул, яке відрізняється від (2+2)-циклопід'єднання. На додаток до полімеризації одночасно відбувається аморфізація молекул C₆₀, коли енергія іонів аргону досягає значення 2 кеВ. Встановлено, що для випадку низькоенергетичних іонів відбувається мультифрагментація молекул C₆₀, утворення радіаційних дефектів та збудження коливних станів при електрон-фононній взаємодії [129-132].

За допомогою методу КРС показано, що у випадку бомбардування позитивними іонами H, Li, C, O і Si з енергіями у діапазоні високих значень 0,75 – 6,0 МеВ за малих доз поглинання відбувається полімеризація структури фулеритів, а за підвищення доз інтенсивність полімеризації починає спадати внаслідок переважаючої ролі радіаційних пошкоджень молекул. Підтвердженням формування полімеризованого стану є поява у спектрі КРС нових коливних мод поблизу 1466, 1460, 1444 та 1433 см⁻¹ та, які пов'язують з генерацією димерів, лінійних полімерних ланцюгів, тетрагональної і

ромбоедричної фаз [133]. Подібна картина спостерігається при опроміненні тонких плівок C_{60} іонами $^{12}C^{2+}$ з енергією 7 MeВ, для яких повна аморфизація з руйнуванням фуллеренів, як видно з трансформації спектрів КРС, виникає за флюенса $1,1 \cdot 10^{16}$ іон/ cm^2 , рис. 3.1 [134].

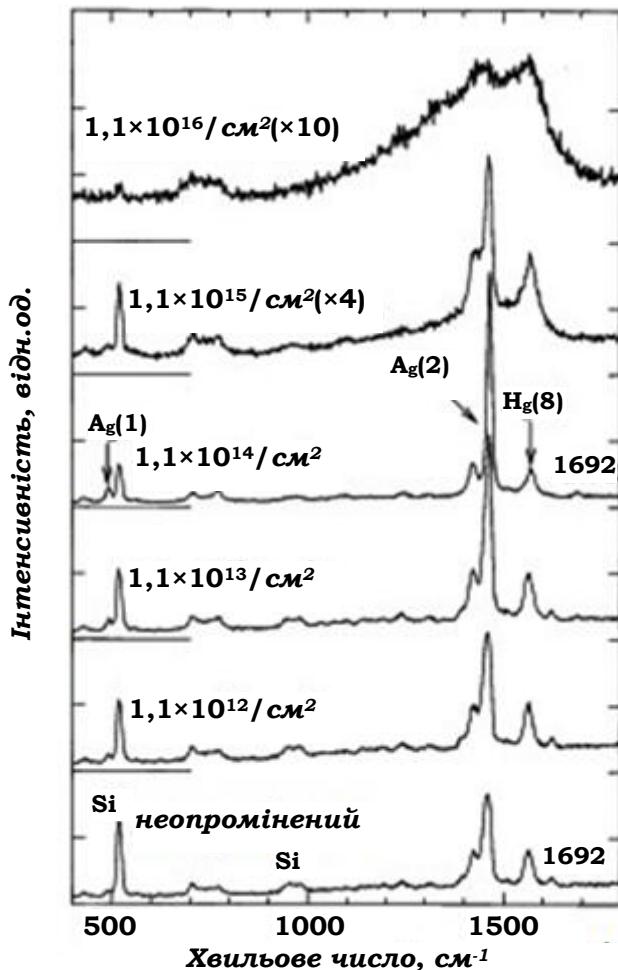


Рис. 3.1. Спектри КРС для плівок фуллеритів C_{60} , опромінених іонами $^{12}C^{2+}$ з енергією 7 MeВ для різних флюенсів.

Аналогічна перебудова від полімеризованого до аморфного стану спостерігається при зростанні дози поглинання у випадках опромінення іонами Хе з енергією $E = 2$ ГeВ та іонами Fe з енергією $E = 22$ MeВ [135, 136].

Радіаційна модифікація структури та властивостей тонких плівок C_{60} при опроміненні іонами Ni з надвисокою енергією проявляється у змінах спектрів оптичного поглинання, зменшенні енергетичної щілини E_g за високих флюенсів, які відносять до появи аморфного вуглецю з напівпровідниковою провідністю [137].

Високоенергетичне опромінення плівок фулеритів C_{60} іонами C^{4+} з енергією 15 МeВ також призводить як до пошкодження молекул, так і до полімеризації структури. Разом з тим, картина рентгенівської дифракції характеризується присутністю лише рефлексів, які властиві ГЦК фазі, незважаючи на те, що інші методи вказують на існування полімеризованого стану. Характерно, що параметри гратки ГЦК при початкових флюенсах збільшуються, а після його величини $1,5 \cdot 10^{15}$ іон/ cm^2 вони, навпаки, зменшуються до значень, що відповідають вихідному (неопроміненному) стану фулеритів. Це вказує на те, що при зростанні дози за рахунок полімеризації формується нова структура стисненої ГЦК фази [138]. Аналогічна поведінка спостерігається при опроміненні плівок фулерита C_{60} реакторними нейtronами [139].

За рахунок збудження електронної підсистеми при низьких енергіях бомбардуючих електронів відбувається полімеризація фулеритів C_{60} внаслідок реакції (2+2)-циклопід'єднання. Опромінення фулеритів за більш високих енергій електронів $10^2 - 10^3$ eВ протягом кількох годин призводить до іншого механізму об'єднання фулеренів, а саме коалесценції молекул C_{60} . При цьому між молекулами фулеренів формується горіхоподібна структура. Існує кілька типів формування горіхоподібних димерів C_{120} при електронному опроміненні у вигляді комплексів P55, P56, P66, рис. 3.2 [140].

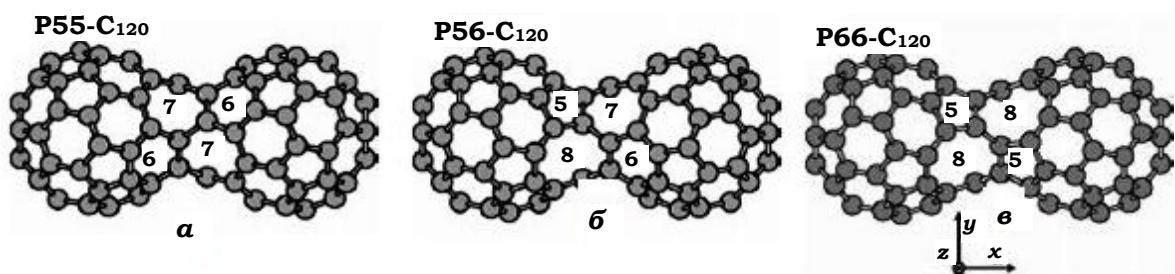


Рис. 3.2. Геометрія димерних комплексів C_{120} із структурами P55(*a*), P56(*b*) та P66(*c*) (Числа 5-8 вказують на кількість атомів вуглецю в об'єднуючих кільцях).

Відстань між центрами фулеренів для комплексів C_{120} складає 0,86 нм, що на 14% менше, ніж відстань між молекулами C_{60} у ГЦК кристалів, яка складає 0,1002 нм. Димер у формі земляного горіха є базовим елементом для формування більш довгих полімеризованих структур, які характеризуються металевою провідністю з електроопором 1 – 10 Ом·см. У розглянутому димері електронна густина ВЗМО поширюється на всю димерну структуру. Це вказує на те, що електрони можуть вільно рухатися між молекулами в комплексі без попереднього збудження, що неможливо у випадку полімерних структур у вигляді гантелі з (2+2)-циклопід'єднанням. Швидкість реакції полімеризації типу земляного горіха лінійно залежить від кількості налітаючих електронів і кубічно від потужності дози опромінення [141].

Таким чином, фулерени є структурами, чутливими до іонізаційного опромінення. У випадку опромінення бомбардуочими частинками (іонами, електронами) крім полімеризації структури може відбуватися аморфізація молекул C_{60} . Співвідношення вказаних процесів залежить від типу іонізуючих частинок, їх енергії та дози поглинання.

3.2. Комpleksi молекул C_{60} з атомами вуглецю.

Іонізаційне опромінення частинками за рахунок ядерних та електронних втрат, які забезпечують передачу атомам енергії, що перевищує поріг зміщення, може приводити до вибивання атомів вуглецю з оболонок молекул C_{60} з подальшим їх втіленням у міжвузлові положення кристалічних граток фуллерита. Гібридизація електронних станів молекул C_{60} та атомів С внаслідок перерозподілу зарядів між ними сприяє утворенню комплексів $C_{60}\text{-C}$ і як результат призводить до виникнення міжмолекулярного зв'язку і полімеризації структури [142, 143].

За допомогою квантово-хімічних розрахунків показано, що молекулі фуллерена, біля якої знаходиться атом вуглецю, енергетично вигідно об'єднуватися з ним внаслідок встановлення хімічної взаємодії. Таке об'єднання можливе як за рахунок розриву подвійного зв'язку на межі двох

шестикутників, так і внаслідок розриву одинарного зв'язку на межі п'ятикутника і шестикутника молекули C_{60} з формуванням відповідних комплексів $C_{60}\text{-C}(6,6)$ і $C_{60}\text{-C}(5,6)$, рис. 3.3.

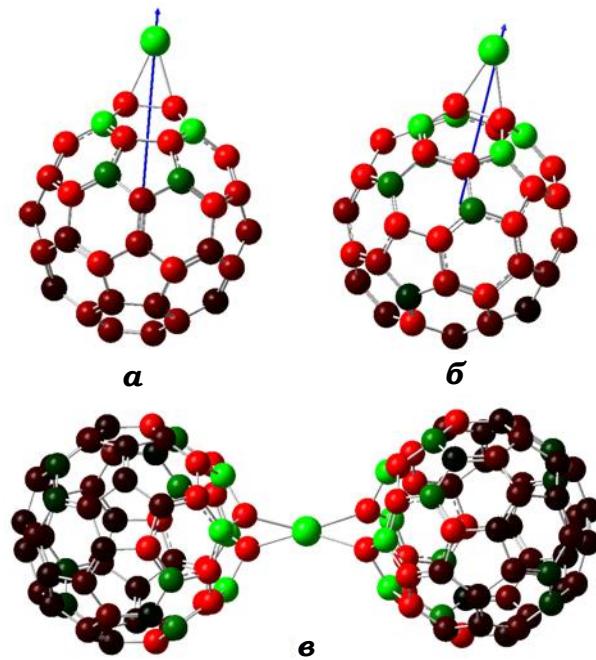


Рис. 3.3. Звичайні $C_{60}\text{-C}(6,6)$ (а), $C_{60}\text{-C}(5,6)$ (б) та полімерні $C_{60}\text{-C-}C_{60}$ (в) комплекси молекул C_{60} з атомами вуглецю. (Стрілки відповідають дипольному моменту. Контраст атомів вуглецю молекул C_{60} зв'язаний із знаком та величиною розподіленого по фулерену заряду, переданого від атомів С).

Крім того, дві молекули фулеренів за умови розміщення між ними атома вуглецю можуть об'єднуватися. При цьому внаслідок передачі від атома вуглецю по два електрони на кожний фулерен C_{60} з'являється інший, полімерний комплекс $C_{60}\text{-C-}C_{60}$. Формування такого комплексу відбувається в результаті розриву подвійних зв'язків на кожній з молекул. В даному випадку молекули розвортаються одна до одної на 90° і їх гексагони стають паралельними.

Величини зарядів, що передаються від атомів вуглецю до молекул C_{60} в звичайних комплексах в порівнянні з металічними атомами, незначні. Для комплексу $C_{60}\text{-C}(6,6)$ величина цього заряду дорівнює $+0,45$, а для системи $C_{60}\text{-C}(5,6)$ переданий заряд становить $+0,322$ електрона. Видно, що в комплексах

C_{60} з вуглецем електронна густина на фулерені перерозподіляється так, що більшість атомів вуглецю молекули на відміну від комплексів з атомами металів стають зарядженими позитивно. Дипольні моменти для комплексів $C_{60}-C(6,6)$ і $C_{60}-C(5,6)$ становлять 0,997 Д та 1,0483 Д, відповідно, і напрямлені від центру молекули у протилежний бік від під'єднаного атома С.

Енергія основного стану атома вуглецю дорівнює $E = 37,39$ а.о., тому енергія обох звичайних комплексів відрізняється мало. Для зв'язку (6,6) вона складає $-2296,539$ а.о., а у випадку (5,6) енергія становить $-2296,536$ а.о. Величини вказаних енергій свідчать, що ймовірність утворення обох комплексів обох типів майже однаакова.

Енергії зв'язку вказаних комплексів (6,6) і (5,6) також близькі між собою і дорівнюють 419,64 та 429,69 кДж/моль, відповідно. Для полімерного комплексу $C_{60}-C-C_{60}$ сумарна енергія значно вища і складає $-4555,7$ а.о. Аналогічно більша енергія зв'язку $E_{зв} = 838,6$ кДж/моль. Величина перенесеного заряду дорівнює 0,323, а дипольний момент відсутній. Варто зазначити, що сумарна енергія і енергія зв'язку для звичайних комплексів є нижчими у порівнянні з відповідними комплексами молекул C_{60} з атомами металів. У випадку полімерного комплексу $C_{60}-C-C_{60}$, навпаки, енергія зв'язку мало відрізняється за величиною від аналогічної енергії для полімерних комплексів з металами. Довжини зв'язків d_1 і d_2 та кут α наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Довжини зв'язків між найближчими атомами вуглецю молекули C_{60} та під'єднаним атомом вуглецю d_1 , між атомами вуглецю у фулерені в місці приєднання атома вуглецю d_2 і кут α між зв'язками при вершині, в якій знаходиться під'єднаний атом вуглецю у комплексах молекул C_{60} і C

	d_1 , нм	d_2 , нм	α , град
$C_{60}-C(6,6)$	0,1456	0,15	62,97
$C_{60}-C(5,6)$	0,1463	0,2187	96,76
$C_{60}-C-C_{60}$	0,1468	0,161	66,33

Звертає на себе увагу несуттєве зростання для різних комплексів довжини зв'язку d_1 . Водночас для полімерного комплексу $C_{60}-C-C_{60}$ ця відстань (0,1468 нм) найбільша. Більш суттєво для різних комплексів змінюється відстань d_2 . Найбільшою вона є для несиметричного комплексу $C_{60}-C(5,6)$ і складає 0,2187 нм. Для цього комплексу також значним є кут α ($96,76^0$). До речі, в порівнянні з комплексами з металами в комплексах з атомом С відстань d_1 менша, а відстань d_2 , навпаки, більша. Це дозволяє стверджувати, що геометричні, енергетичні, електронні характеристики комплексів молекул C_{60} з атомами вуглецю значно змінюються в порівнянні з подібними комплексами з атомами металів.

Очевидно, що в порівнянні з довжинами одинарних та подвійних зв'язків в молекулах C_{60} найбільші їх зміни в комплексах відбуваються в місцях під'єднання атома С. Водночас ці відмінності також зберігаються для віддалених зв'язків, рис. 3.4.

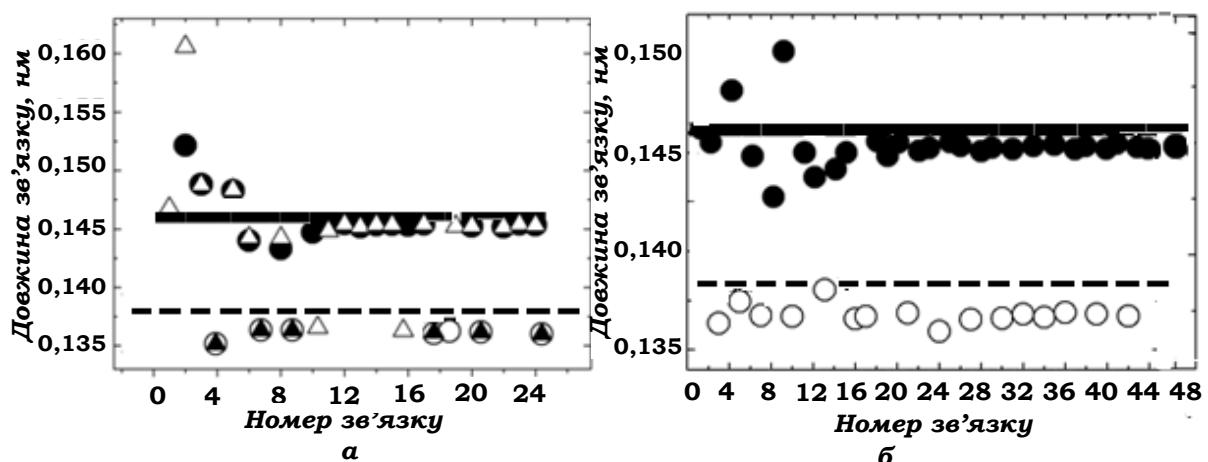


Рис. 3.4. Довжини одинарних (—) та подвійних (---) зв'язків в молекулах C_{60} та комплексах $C_{60}-C(6,6)$ (●, ○), $C_{60}-C-C_{60}$ (Δ, ●)(a) і $C_{60}-C(5,6)$ (●, ○) (b).

Нерівномірне зменшення довжин зв'язків в молекулі C_{60} внаслідок під'єднання до них атомів вуглецю у всіх комплексах призводить до зміни геометрії фуллеренів. Симетрія молекули при цьому знижується, що проявляється в поведінці коливних спектрів. Крім виникнення трьох нових

низькочастотних власних коливань атома вуглецю у комплексах спостерігаються зміни багатьох власних коливань молекули C_{60} , які проявляються в розщепленні, зміщенні частот коливних мод. Так, в спектрах ІЧ-поглинання відбувається розщеплення всіх чотирьох мод $F_u(1-4)$ для комплексів, рис. 3.5.

На відміну від спектру ІЧ-поглинання молекул C_{60} для системи $C_{60}-C(6,6)$ найбільш інтенсивними є розщеплені стани мод $F_u(3,4)$. У випадку несиметричного комплексу $C_{60}(5,6)$ у високочастотній області виникає велика кількість коливань з малою інтенсивністю.

Спектр ІЧ-поглинання полімерного комплексу $C_{60}-C-C_{60}$ подібний до аналогічного спектру для фулеренів. Так, найбільш інтенсивною є смуга $F_u(1)$. Водночас у спектрі крім коливних мод $F_u(1-4)$ виникають малоінтенсивні смуги, активні у спектрі КРС.

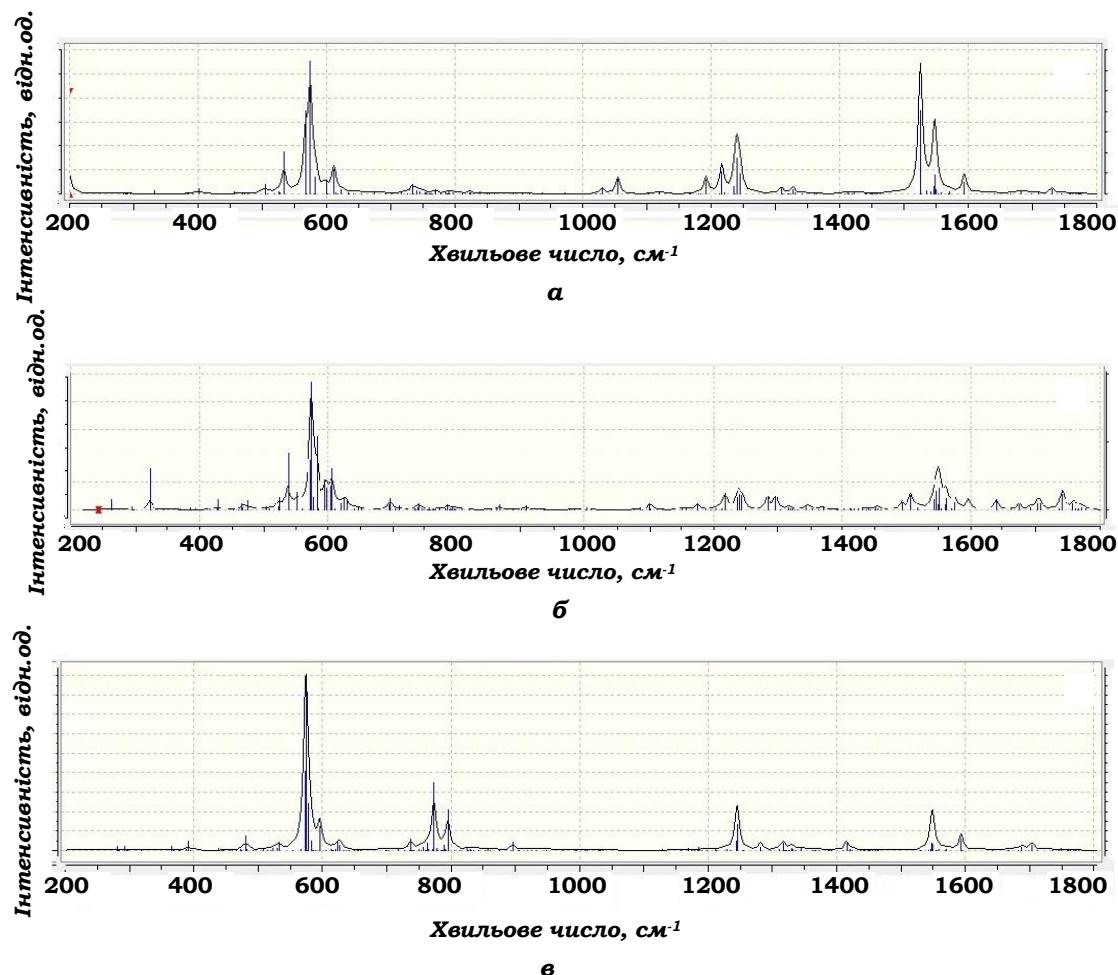


Рис.3.5. Спектри ІЧ-поглинання для комплексів $C_{60}-C(6,6)$ (a), $C_{60}-C(5,6)$ (b), $C_{60}-C-C_{60}$ (c).

Спектри КРС для всіх комплексів в загальному зберігають вигляд характерний для молекул C_{60} , що зумовлено незначним ангармонізмом, який вноситься співрозмірним за масою приєднаним атомом вуглецю, рис. 3.6.

Величина розщеплення мод комплексу $C_{60}-C(5,6)$ більша, ніж для комплексу $C_{60}-C(6,6)$. У випадку полімерного комплексу $C_{60}-C-C_{60}$ має місце зсув смуги $A_g(2)$ в бік менших частот на 9 cm^{-1} , що спостерігається у полімеризованих фуллеритах. Коливні моди розширяються внаслідок активізації розщеплених коливних станів.

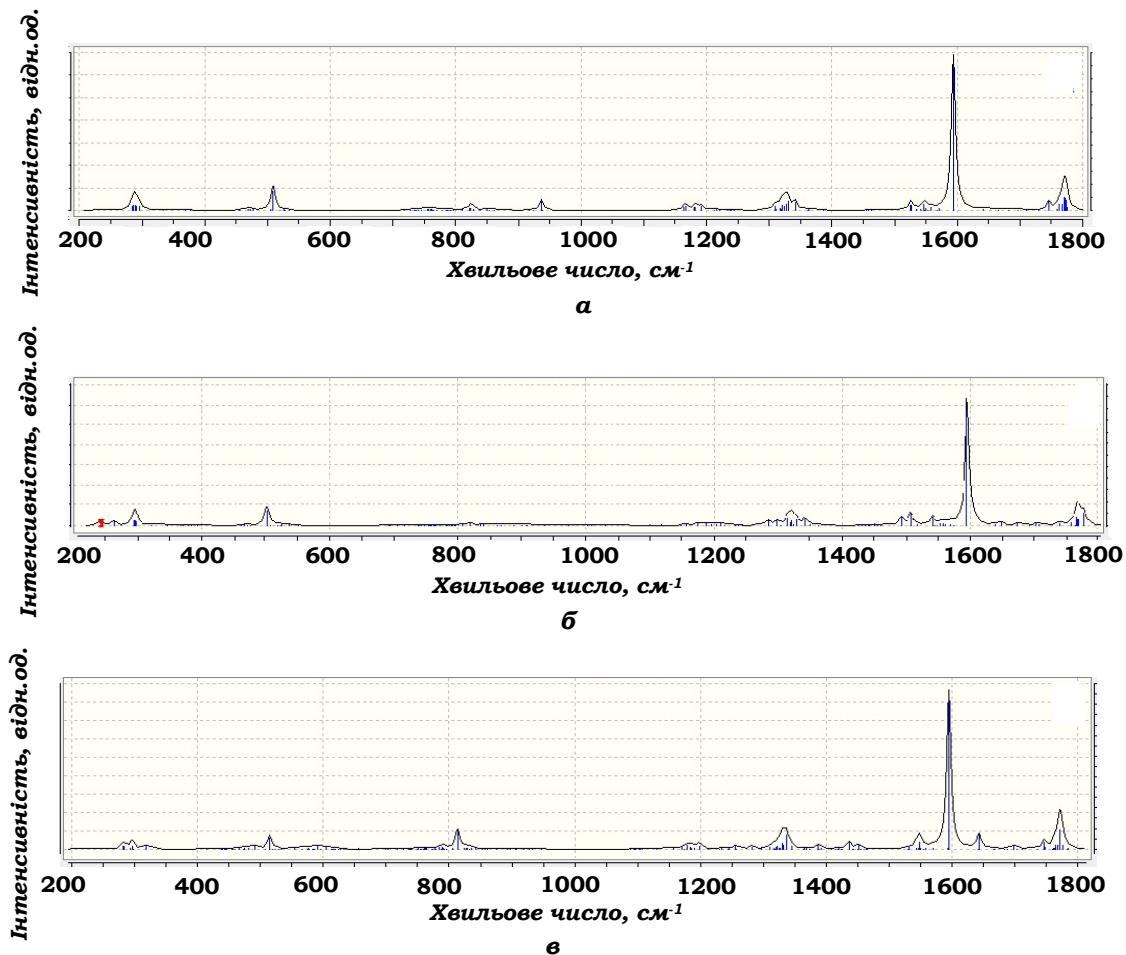


Рис.3.6. Спектри КРС для комплексів $C_{60}-C(6,6)$ (а), $C_{60}-C(5,6)$ (б), $C_{60}-C-C_{60}$ (в).

Разом з тим, величина розщеплення значно менша, ніж в комплексах з важкими атомами металів. Як і у випадку комплексів фуллеренів з металами, комплекси з атомами вуглецю є стабільними системами, які сприяють утворенню ковалентних міжмолекулярних зв'язків у фуллеритах C_{60} .

3.3. Полімеризація та аморфизація плівок фулеритів C_{60} при опроміненні електронами.

У випадку опромінення плівок фулеритів C_{60} низькоенергетичними γ -квантами спостерігається появу полімеризованих структур [144, 145]. У випадку бомбардування високоенергетичними електронами, за яких значними є ядерні втрати, що забезпечують передачу атомам вуглецю фулеренів порогової величини енергії ($E_d \approx 15$ eВ), можливо є не лише полімеризація структури, а також її аморфизація за рахунок фрагментації молекул [146-151].

На рис. 3.7 наведено рентгенівські дифрактограми для плівки фулерита C_{60} у вихідному стані напилення та після електронного опромінення з енергією іонізуючих частинок $E_e = 1,8$ MeВ за різних доз поглинання.

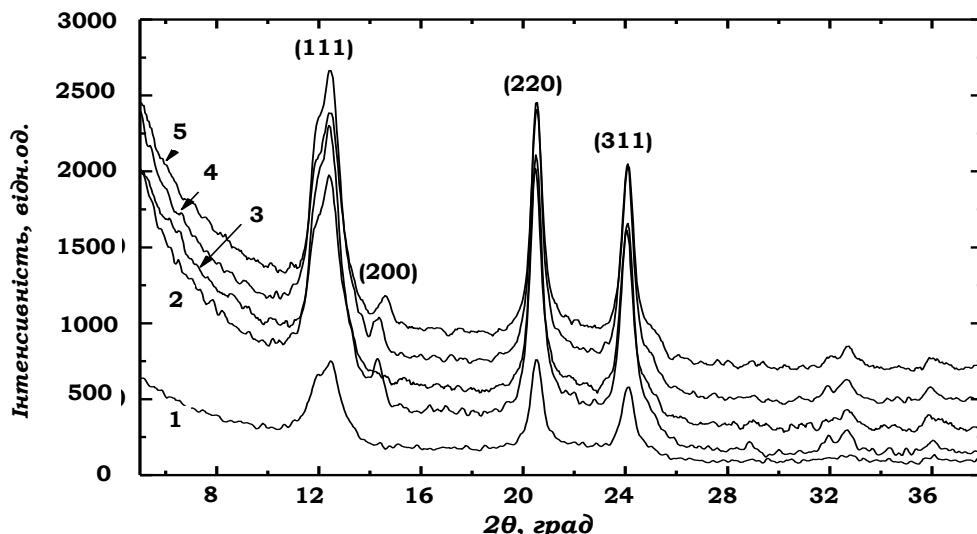


Рис. 3.7. Спектри рентгенівської дифракції для плівки фулерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після електронного опромінення з дозами поглинання 1,0 (2); 1,5 (3); 3,0 (4) і 4,0 МГр (5) (Si(100), $d = 2000$ нм, $\lambda \text{ CoK}\alpha = 0,17902$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ).

Варто зазначити, що вже у вихідному стані напилення виникає асиметрія дифракційних піків, особливо максимума (111), що вказує на формування в плівках хаотично розподілених дефектів, які призводять до появи в ГЦК фазі прошарків з ГЦУ структурою. У випадку опромінення електронами при дозах поглинання 1,0 і 1,5 МГр параметр гратки ГЦК фази збільшується до відповідних значень 1,423 і 1,425 нм, в порівнянні з $a = 1,421$ нм для плівки у

вихідному стані. Водночас, при подальшому зростанні дози поглинання до 3,0 і 4,0 МГр параметр гратки зменшується до 1,422 і 1,420 нм, відповідно. Подібні зміни параметрів гратки a і c і співвідношення c/a також мають місце для ГЩУ структури. Очевидно, що із зростанням концентрації радіаційних пошкоджень, які супроводжуються утворенням пар Френкеля, відбувається збільшення числа пустот кристалічних граток, заповнених зміщеними атомами вуглецю, а отже комплексів C_{60} -C. Створення таких комплексів призводить до виникнення донор-акцепторної взаємодії між ними, що супроводжується фіксацією орієнтації молекул. На зникнення обертальних ступенів вільності молекул вказує поява при опроміненні слабкого дифракційного піка (200). Така взаємодія стає більше помітною при зростанні дози поглинання до більших величин 3,0 і 4,0 МГ, при яких не лише виникає дифракційний максимум (200), а також відбувається зменшення параметрів гратки.

Поява при опроміненні додаткової ковалентної міжмолекулярної взаємодії має вплив на спектри КРС, рис. 3.8.

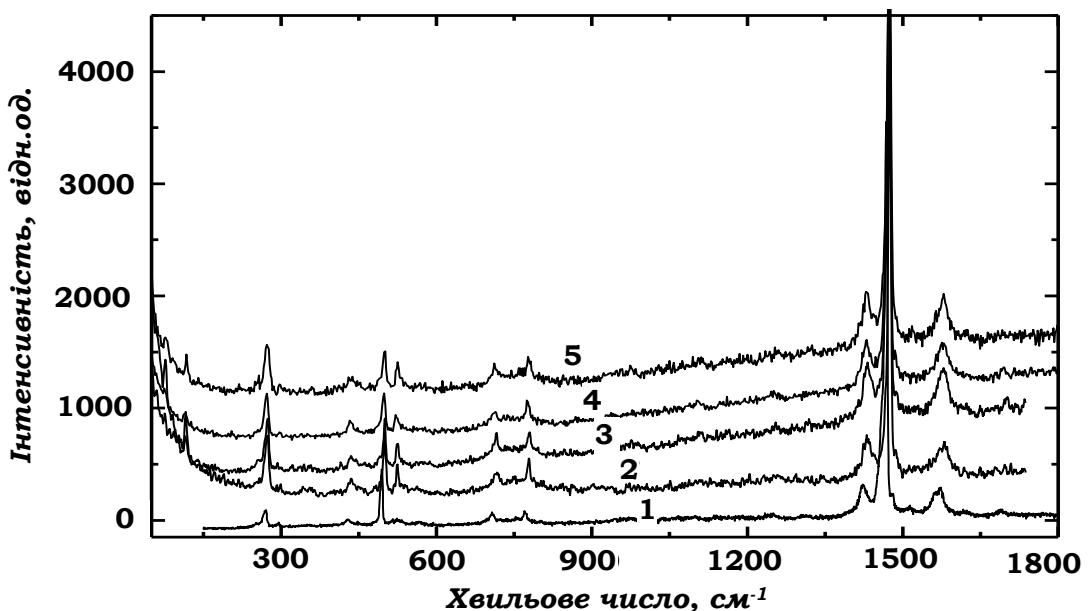


Рис. 3.8. Спектри КРС для плівки фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після електронного опромінення із дозами поглинання 1,0 (2); 1,5 (3); 3,0 (4) та 4,0 МГр (5) ($Si(100)$, $d = 2000$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ, $T = 293$ K).

При збільшенні дози поглинання у високочастотній області КРС спостерігається зростання фону, яке є наслідком гібридизації електронних станів при утворенні комплексів C_{60} -С та результатом порушень будови молекул C_{60} , пов'язаної із статичними локальними зміщеннями атомів вуглецю в місцях радіаційних пошкоджень. За більших доз поглинання (3,0 і 4,0 МГр) відмічається розм'якшення коливних мод і розщеплення смуг $H_g(1)$, $H_g(4)$, $H_g(7)$. Крім змін в спектрах КРС також відбувається перебудова електронних станів. На рис. 3.9 представлено спектри оптичної провідності $\sigma(E)$ для плівки C_{60} у вихідному стані напилення та після опромінення електронами.

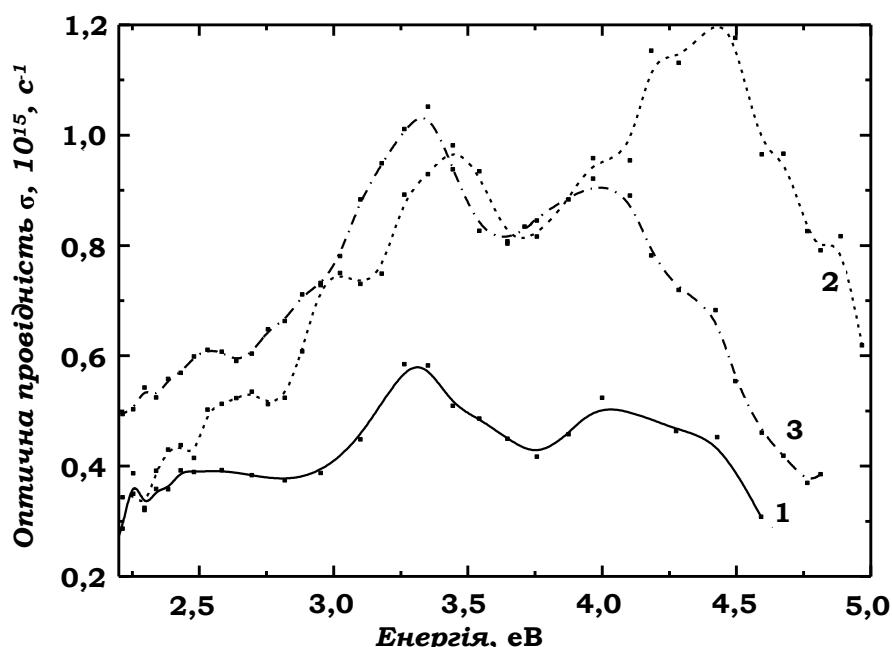


Рис. 3.9. Спектри оптичної провідності для фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після електронного опромінення з дозами поглинання 1,0 (2) та 1,5 (3) МГр (Si(100), $d = 2000$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ, $T = 293$ K).

За малих доз поглинання (1,0 і 1,5 МГр) основні особливості оптичної провідності неопроміненої плівки фуллерита C_{60} зберігаються. Водночас у високочастотній області різко зростає інтенсивність смуг міжзонних переходів, зміщення максимумів $\sigma(E)$. Поблизу енергії 5 еВ внаслідок відсутності переходу електронів на s-стани молекул оптична провідність різко зменшується. Наявність таких змін $\sigma(E)$ вказує на значну перебудову

електронної структури фулеритів, яка відбувається в результаті гібридизації електронних станів одномерних наноструктур при створенні комплексів з радіаційно-індукованими міжвузловими атомами вуглецю. Поява таких атомів вуглецю також призводить до перебудови спектру випромінювальної рекомбінації екситонів Френкеля на локальних X-центратах. На рис. 3.10 наведено спектри фотолюмінесценції для плівки фулерита C_{60} після електронного опромінення.

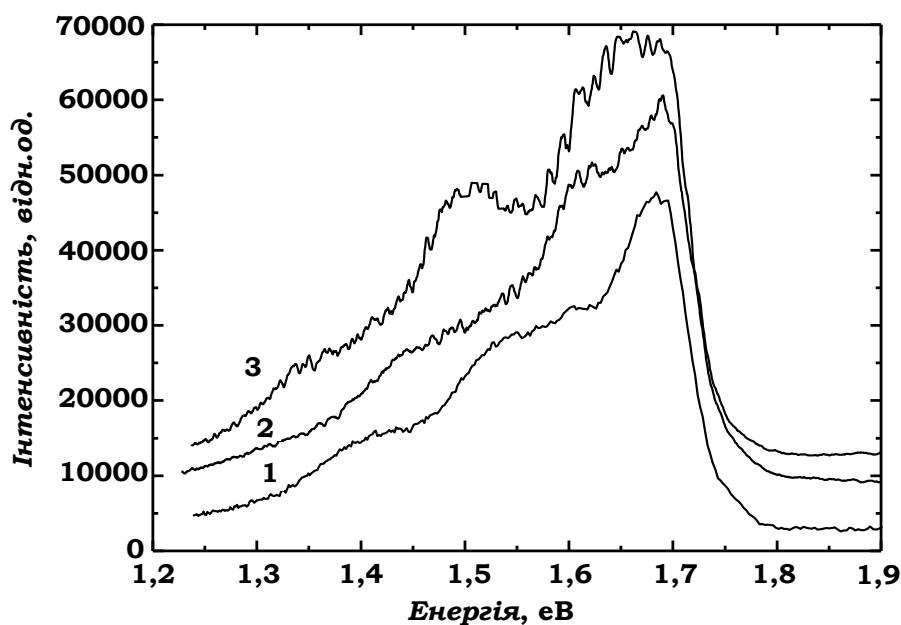


Рис. 3.10. Спектри ФЛ для плівок фулерита C_{60} після електронного опромінення з дозами 1,0(1); 3,0(2) і 4,0(3) МГр (Si(100), $d = 2000$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ, $T = 77$ К).

Видно, що при збільшенні дози поглинання, особливо у випадку 4,0 МГр, не лише основний пік біля 1,69 еВ, а також інші максимуми ФЛ розширяються. Вказана перебудова спектрів ФЛ свідчить про формування при радіаційних пошкодженнях нових випромінювальних X-центрів, які з'являються при формуванні комплексів молекул C_{60} з міжвузловими атомами вуглецю. При іонному опроміненні в плазмі тліючого розряду аргону спектр ФЛ зазнає незначних змін, рис. 3.11.

Більш суттєвою є радіаційно-стимульована перебудова структури та оптичних властивостей у випадку більш високих доз поглинання електронного опромінення, яка свідчить не лише про виникнення за значних флюенсів полімеризації структури, а також її аморфізації [152-157].

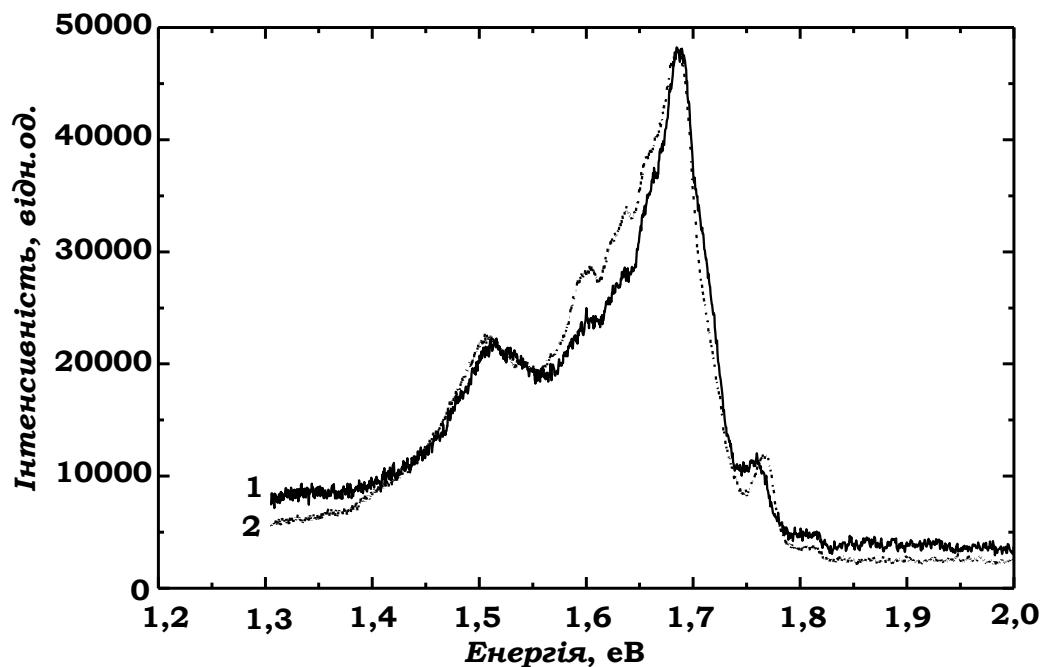


Рис. 3.11. Спектри ФЛ для плівки фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після іонного опромінення в плазмі тліючого розряду аргону з дозою поглинання 0,2 МГр (Підкладинка нержавіюча сталь, $d = 2000$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_{Ar} = 1$ кеВ, $T = 4,2$ К).

Дійсно, як видно з рис. 3.12, у випадку опромінення плівок фуллерита C_{60} електронами з енергією $E_e = 1,8$ МеВ з підвищенням флюенса спостерігаються зміни рентгенодифракційної картини, які вказують на перебудову їх кристалічної структури.

Видно, що вже за малої дози поглинання (1,0 МГр) з'являється структурний пік (200) та його другий порядок (400), які не характерні для фуллерита C_{60} і відсутні у вихідному стані напилення плівки. Інтенсивність обох максимумів немонотонно зростає при збільшенні дози поглинання і досягає максимального значення при 25 МГр.

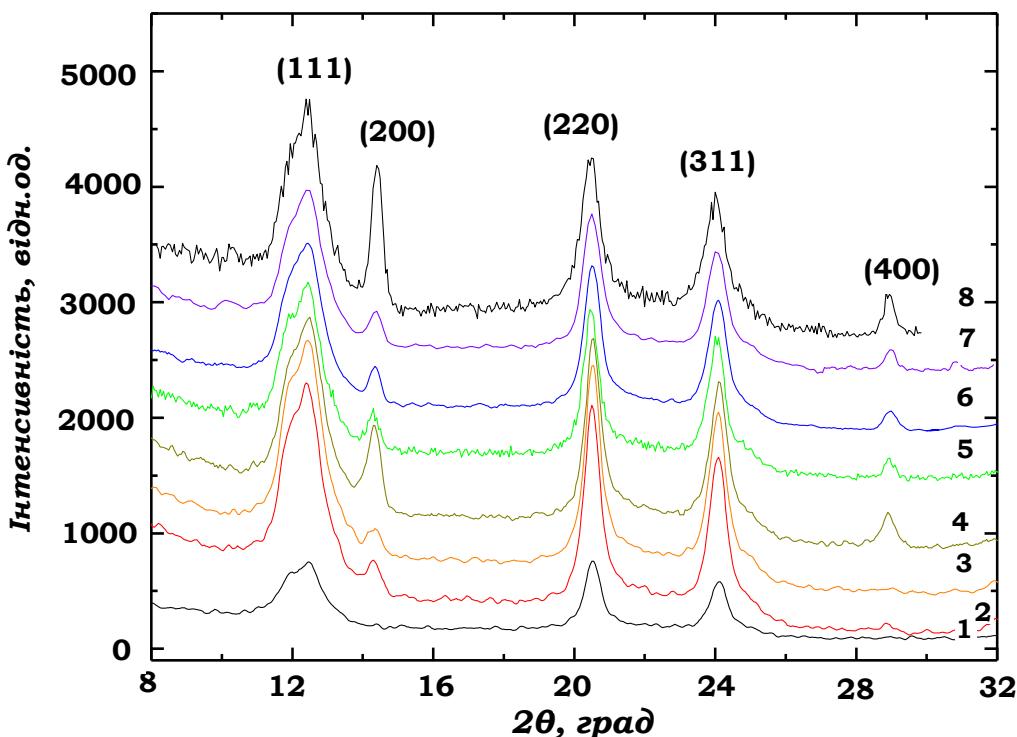


Рис.3.12. Спектри рентгенівської дифракції для плівки фулерита C₆₀ у вихідному стані напилення (1) та після опромінення електронами з дозами поглинання 1,0(2); 3,0(3); 6,0(4); 10(5); 13(6); 20(7) та 25 МГр(8)(Si(100), d = 2000 нм, $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,17902$ нм, E_e = 1,8 MeВ).

Поява вказаних інтерференційних піків свідчить, що в результаті опромінення виникає ковалентна міжмолекулярна взаємодія, яка зупиняє обертальний рух фулеренів. Параметр гратки кристалічної структури у вихідному стані становить 1,421 нм. При зростанні дози поглинання до 6,0 МГр цей параметр повільно підвищується до величини 1,425 нм, а при дозі поглинання 25 МГр зменшується до значення 1,422 нм [152-155].

Така поведінка параметра гратки вказує, що за менших доз поглинання в більшій мірі проявляється накопичення атомів вуглецю в міжузлових положеннях, яке призводить до розширення гратки. За більших доз поглинання концентрація зміщених атомів вуглецю зростає і збільшується ефект міжмолекулярної взаємодії, який супроводжується стисненням гратки. Зміна

параметра гратки ГЦК фази є не єдиним наслідком опромінення. Полімеризація структури викликає асиметрію дифракційних піків, а падіння ступеня кристалічності може бути результатом аморфізації структури, обумовленої руйнуванням бомбардуочими частинками фулеренів. Воно стає більш помітним при великих флюенсах.

Оскільки інтенсивність максимума (200) при всіх дозах поглинання зберігається високою, то на фоні зменшення ступеня кристалічності це вказує на співіснування процесів полімеризації і аморфізації, які викликані одним механізмом, а саме радіаційним зміщенням атомів вуглецю з молекул C_{60} . Водночас ефективність аморфізації із зростанням дози поглинання стає переважаючою і можна припустити, що за більшого радіаційного навантаження буде відбуватися перетворення фулеритів в аморфну вуглецеву фазу (*a-C*).

Полімеризація молекул C_{60} призводить до зниження їх симетрії і як наслідок до зміни коливної структури, що проявляється в спектрах КРС опромінених плівок фулеритів, рис. 3.13.

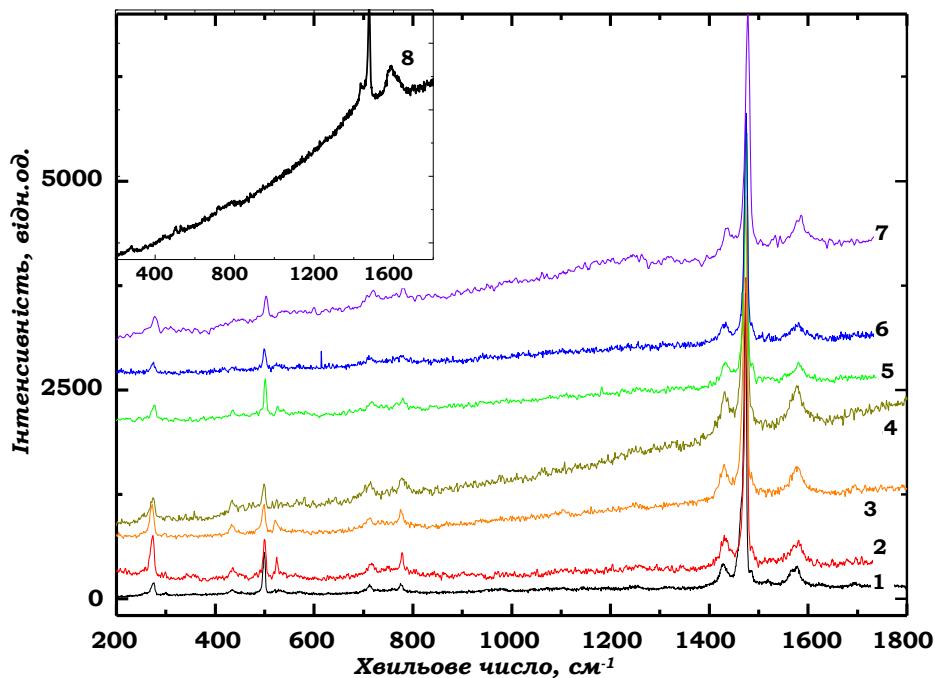


Рис.3.13. Спектри КРС для плівки фулерита у вихідному стані напилення (1) та після опромінення електронами з дозами поглинання 1,0(2); 3,0(3); 6,0(4); 10(5); 13(6); 20(7) і 25МГр (на вставці) (8) (Si(100), $d = 2000$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ МеВ).

У вихідному стані напилення плівки спостерігається типові коливні моди, характерні молекулам C_{60} . Із зростанням дози поглинання відбувається зміна форми та інтенсивностей коливних смуг, їх розширення та зміщення. Так, коливна смуга $H_g(1)$ зміщується в бік більших частот. Інтенсивність смуги $A_g(1)$ зменшується. Смуги коливань $H_g(2,3)$ розширяються. Особливо суттєвим є зсув і розширення смуги $H_g(8)$, яка обумовлена коливаннями $C=C$ зв'язків, які в першу чергу відповідальні за формування ковалентних міжмолекулярних зв'язків. Разом з тим, навіть при значних дозах поглинання 20 МГр полімеризація молекул за рахунок ядерних втрат електронів є не досить ефективною, оскільки кристалічна структура і коливні спектри не зазнають значних змін. Відомо, що більш ефективно полімеризована структура формується внаслідок опромінення електронами з меншими енергіями до 10 кeВ, коли переважають електронні втрати. Більше того, за енергії $E_e = 1,8 \text{ MeV}$ ядерні втрати незначні і тому очікувати суттєвого впливу опромінення на полімеризацію молекул не можна. У випадку опромінення з найбільшою дозою поглинання 25 МГр спостерігається значна перебудова спектру КРС. По-перше, з'являється різке зростання фону. Крім того, виникає суттєве зменшення структурно-чутливої смуги $A_g(2)$, а також зростання відносної інтенсивності і розширення максимумів коливних смуг $H_g(7,8)$. Оскільки смуга коливань $H_g(8)$ розміщена поблизу коливної моди аморфного вуглецю ($a\text{-C}$), то очевидно, що за даної дози поглинання не лише відбувається полімеризація структури, а також її аморфізація за рахунок руйнування молекул C_{60} . Таким чином, як показують спектри КРС, в залежності від дози поглинання співвідношення між полімеризованою і аморфною фазами змінюються. Формування останньої зростає із збільшенням флюенсу іонізуючого опромінення [157].

Перебудова структури, яка є результатом гіbridизації електронних станів молекул C_{60} також впливає на релаксацію електронних збуджень. З рис. 3.14 видно, що з підвищеннем флюенсу опромінення електронами відбувається

суттєва перебудова спектрів фотолюмінесценції, одержаних для плівок фулерита C_{60} .

Варто відмітити, що одержані зміни спектрів ФЛ подібні до тих, що мали місце при легуванні плівок фулерита C_{60} атомами металів, особливо Sn. Цей спектр складається з двох широких безструктурних смуг. Максимум першої з них вже після опромінення з дозою поглинання 1,0 МГр сильно розширяється і зміщується в бік менших частот в порівнянні з положенням піка біля 1,69 еВ для неопроміненого зразка, який відповідає за випромінювання синглетного екситона Френкеля, захопленого власною димерною X-пасткою.

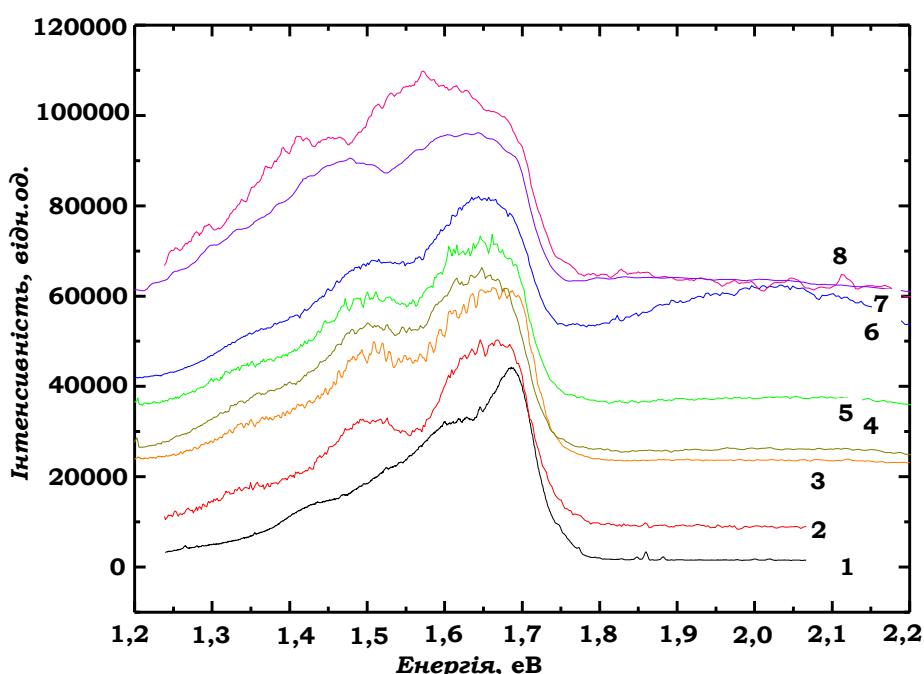


Рис.3.14. Спектри ФЛ для плівки фулерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після опромінення електронами з дозами поглинання 1,0(2); 3,0(3); 6,0(4); 10(5); 13(6); 20(7) і 25МГр(8) (Si(100), $d = 2000$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ, $T = 77$ К).

Таке розширення екситонної зони свідчить про гібридизацію електронних станів даного екситона з станами з перенесенням заряду, що характерно для випадку міграції синглетного екситона на сусідні молекули C_{60} або про виникнення нових X-пасток, пов'язаних із структурними перетвореннями. В обох випадках розширення смуги поблизу випромінювання синглетного

екситона можна розглядати як наслідок полімеризації структури, обумовленої комплексоутворенням. Друга широка смуга поблизу енергії 1,4 еВ зосереджена в області випромінювання триплетних екситонів. Як для власної димерної X-пастки, так і для нових X-пасток, які з'являються в результаті полімеризації, незважаючи на збереження загального вигляду спектру ФЛ, з підвищеннем дози поглинання низькочастотна, як і високочастотна смуга, розширюється і зміщується в бік малих енергій. Особливо помітним таке зменшення стає у випадку великих доз поглинання 20 і 25 МГр. За цих доз поглинання інтегральна інтенсивність обох смуг майже однакова. Крім того, спостерігається гасіння ФЛ. Очевидно, що за вказаних доз поглинання проявляється не лише полімеризація, а також аморфізація, а можливо і фрагментація молекул C_{60} . Перебудова структури фулеренів супроводжується зародженням різноманітних X-пасток [158-161]. Водночас видно, що навіть за високих доз поглинання (25 МГр) фулерени проявляють високу радіаційну стійкість до електронного опромінення.

Одержані результати також підтверджуються дослідженнями оптичних параметрів з використанням методу спектральної еліпсометрії [162].

На рис. 3.15 наведено спектри оптичної провідності $\sigma(E)$ для плівок фулеритів C_{60} після електронного опромінення з різними дозами поглинання. Видно, що поведінка спектрів $\sigma(E)$ з деякими зміщеннями смуг оптичної провідності до дози поглинання 13 МГр зберігається, і в основних рисах відповідає аналогічному спектру для плівки у вихідному стані напилення. Характер змін спектру $\sigma(E)$ подібний до того, що спостерігався у випадку функціоналізації молекул C_{60} атомами нелужних металів Cu, Ag, Ti, In і свідчить про протікання процесу полімеризації. При дозі поглинання 3,0 МГр оптичне поглинання досягає найбільших значень, що можливо обумовлено високим ступенем полімеризації, при якому аморфізація молекул не помітна. З подальшим підвищеннем дози поглинання, особливо після 13 МГр, оптичне поглинання починає падати, а максимуми міжзонних переходів стають менш

вираженими. Найбільш суттєве падіння оптичної провідності відбувається в області смуги з максимумом біля 4,5 еВ.

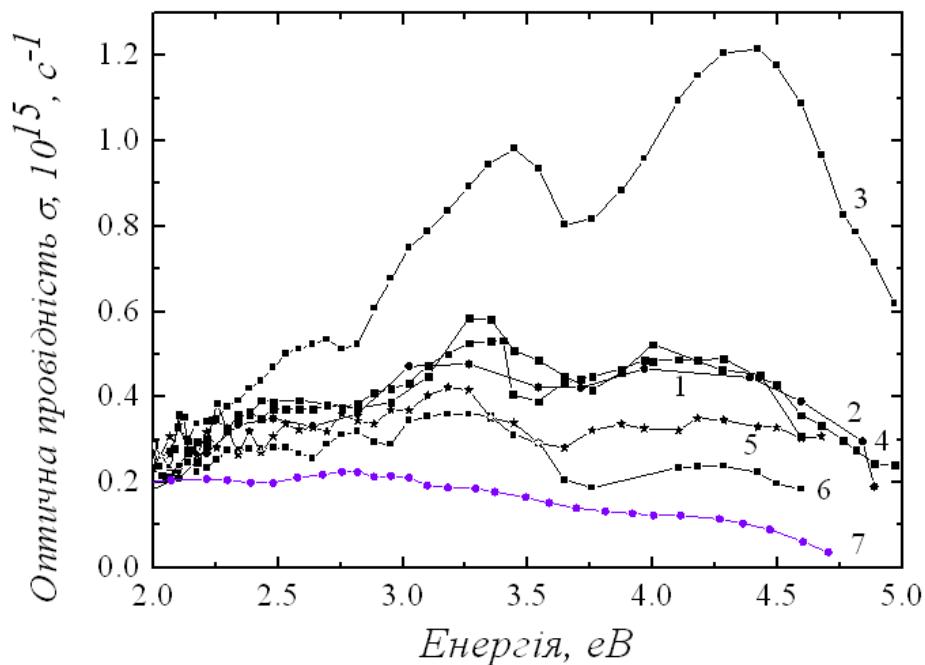


Рис.3.15. Спектри оптичної провідності для плівки фулерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після опромінення електронами з дозами поглинання 1,0(2); 3,0(3); 6,0(4); 10(5); 13(6); 20(7) МГр. (Si(100), $d = 2000$ нм, $E_e = 1,8$ MeВ).

У випадку дози поглинання 20 МГр максимуми міжзонних переходів зникають, а величина оптичної провідності, як і при зростанні вмісту атомів металів в плівці C_{60} , стає малою. При збільшенні дози поглинання до 25 МГр ця тенденція підсилюється і є наслідком руйнування молекул C_{60} . Очевидно, що при знешкодженні фулеренів переходи на окремі молекулярні орбіталі стають неможливими і тому спектр $\sigma(E)$ втрачає свої особливості. Величина оптичної провідності відповідає її значенню для аморфного вуглецю $a\text{-C}$.

Таким чином, за ядерних втрат енергії бомбардуючих електронів в плівках фулеритів C_{60} одночасно реалізуються процеси полімеризації структури і аморфізації молекул, обумовлені радіаційними пошкодженнями оболонок фулеренів, що супроводжуються зміщенням атомів вуглецю та їх втіленням в міжвузлові ГЦК фази з утворенням комплексів $C_{60}\text{-C}(6,6)$, $C_{60}\text{-C}(5,6)$, $C_{60}\text{-C-C}_{60}$.

Як витікає з досліджень рентгенівської дифракції, спектрів КРС, ФЛ, оптичної провідності за менших доз поглинання в інтервалі 1,0-13 МГр переважаючим процесом є полімеризація структури, а з подальшим підвищеннем дози поглинання до 20, 25 МГр починає сильно проявлятися аморфизація будови молекул C_{60} , пов'язана з їх руйнуванням.

3.4. Полімеризація та аморфизація плівок фулеритів C_{60} при опроміненні іонами заліза.

Полімеризацію структури фулеритів C_{60} та її аморфизацію також можна отримати при опроміненні іонами. Часткова або повна деструкція молекул C_{60} сильно залежить від маси іонів, їх зарядового стану та досягнутої швидкості в результаті прискорення. Вказані фактори суттєво впливають на співвідношення між ядерними та електронними втратами іонів при їх гальмуванні, а отже на механізм структурних перетворень в фулеритах C_{60} [163-168].

Проходження бомбардуючих іонів Fe через тверду фазу C_{60} супроводжується втратами енергії на ядерну підсистему за рахунок співударів з ядрами атомів і на збудження та іонізацію електронів, яке відбувається в результаті непружної взаємодії іонів заліза з електронною підсистемою. Збудження електронної підсистеми молекул C_{60} може призводити до полімеризації між фулеренами. З іншого боку, міжмолекулярна полімеризація може виникати за рахунок втілених у міжвузля ГЦК гратки зміщених атомів вуглецю, а можливо, і імплантованих атомів Fe та складних комплексів дефектів, що виникають в результаті опромінення іонами. Для іонів Fe^+ з енергією $E_e = 140$ кеВ у відповідності до розрахунків із використанням програмного пакету SRIM-2008, електронні втрати в плівках C_{60} складають $S_e = (dE/dx)_e = 3,622 \cdot 10^1$ еВ/Å, а ядерні втрати дорівнюють $S_n = (dE/dx)_n = 7,159 \cdot 10^1$ еВ/Å [169]. При цьому можна очікувати, що на відміну від опромінення високоенергетичними електронами, ймовірність полімеризації і аморфизації буде майже однаковою.

Як видно з рис. 3.16, іони Fe^+ взаємодіють з фулеренами по всій глибині проникнення в результаті радіаційних пошкоджень молекул C_{60} , яка дорівнює 128 нм при повздовжньому, рівному 23,7 нм, і поперечному, рівному 20,1 нм, розкидах. Енергія віддачі атомів дорівнює 70 – 80 еВ/($\text{\AA} \cdot \text{іон}$). В результаті з фулеренами також частково взаємодіють вторинні частинки. Крім того, деяка частина енергії іонів витрачається на іонізацію атомів вуглецю в молекулах C_{60} .

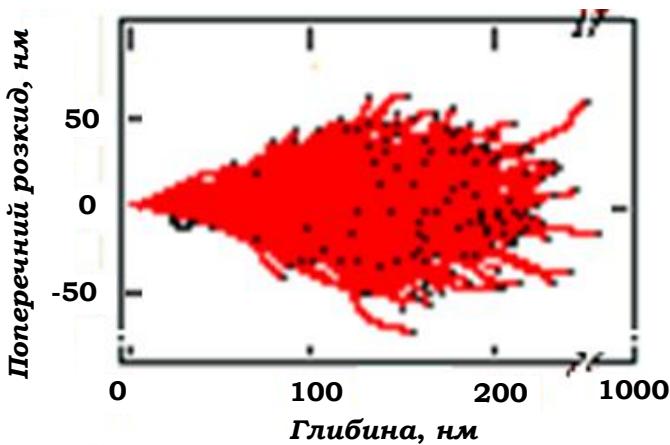


Рис. 3.16. Конформаційний профіль іонів Fe^+ з початковою енергією $E_{\text{Fe}} = 140$ кeВ у плівці фулерита C_{60} .

При товщині плівки $\text{C}_{60} d = 1000$ нм бомбардуючі іони Fe^+ не проникають за межі зразка і тому вони після втрат енергії на радіаційні пошкодження можуть імплантуватися у фуллериті. Така імплантация атомів заліза може бути додатковим фактором формування полімеризованих структур. Очевидно, що руйнування фулеренів відбувається як в неполімеризованому, так і в полімеризованому станах [143]. Із зростанням дози поглинання частина молекул, яка полімеризується, проходить через максимум і при великих дозах зменшується за рахунок пошкодження полімерної фази фрагментами пошкоджених молекул. Доля аморфної фази із збільшенням дози поглинання зростає і за великих флюенсів виходить на насичення [170].

Таким чином, в результаті одночасного протікання процесів полімеризації і аморфізації, а також їх взаємного впливу із зростанням дози

поглинання бомбардуючих іонів Fe^+ , можна очікувати складних перетворень спектрів КРС.

На рис. 3.17 наведено спектри КРС для плівок фуллеритів C_{60} у вихідному стані напилення та після іонного опромінення.

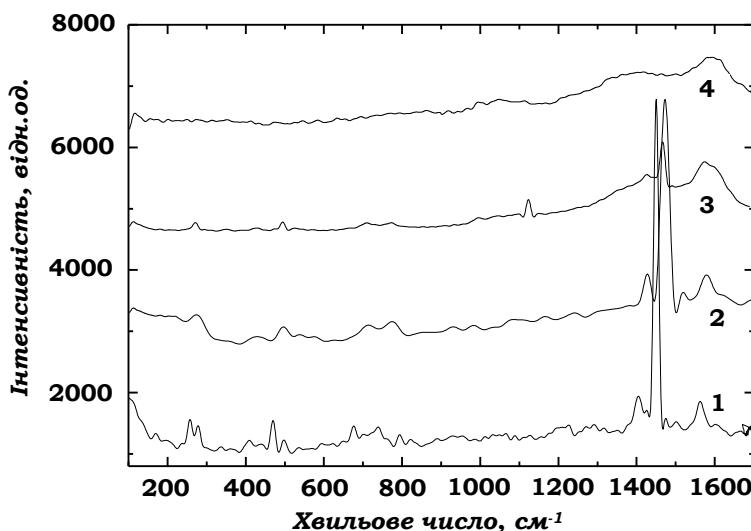


Рис.3.17. Спектри КРС плівок фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після опромінення іонами Fe^+ з флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (2), $1,2 \cdot 10^{13}$ (3) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 (4). ($\text{Si}(100)$, $d = 1000$ нм, $E_{\text{Fe}^+} = 140$ кеВ, $\lambda = 514,5$ нм, $T = 300$ К).

Видно, що вже за найменшого флюенса $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/ cm^2 спостерігається зростання загального фону розсіяння в області частот $1000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, а також зростання відносної інтенсивності лінії $H_g(8)$. Водночас має місце зміщення моди $A_g(2)$ в бік більших частот та зменшення її інтенсивності. Така поведінка спектру КРС зберігається і при більш високому флюенсі $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/ cm^2 . За даного флюенса інтенсивність смуги $A_g(2)$ продовжує зменшуватися. Крім того, спостерігається суттєве розширення смуги $H_g(7)$, яка майже зникає. В інтервалі більш низьких частот смуги коливних мод $A_g(1)$ та $H_g(1-6)$ зберігаються. Суттєва зміна спектру КРС наступає при флюенсі $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 . За такої дози відбувається повна перебудова спектру, при якій всі піки КРС зникають і з'являються широкі смуги, які характерні для аморфного вуглецю та іншим нанокластерам графіту.

Процес аморфізації в твердих C_{60} сильно відрізняється від того, як він протікає в інших аллотропних фазах вуглецю, оскільки на нього накладається процес полімеризації молекул C_{60} . Накладання обох процесів призводить до виникнення сильно трансформованих смуг $A_g(2)$ внаслідок їх високої чутливості до формування полімеризованих структур та будови молекул C_{60} . Для детального вивчення дозової залежності процесів полімеризації та аморфізації доцільно визначити поведінку компонент розсіяння в околі смуги $A_g(2)$. Розклад спектру КРС поблизу смуг $H_g(7)$, $A_g(2)$, $H_g(8)$ на компоненти наведено на рис. 3.18.

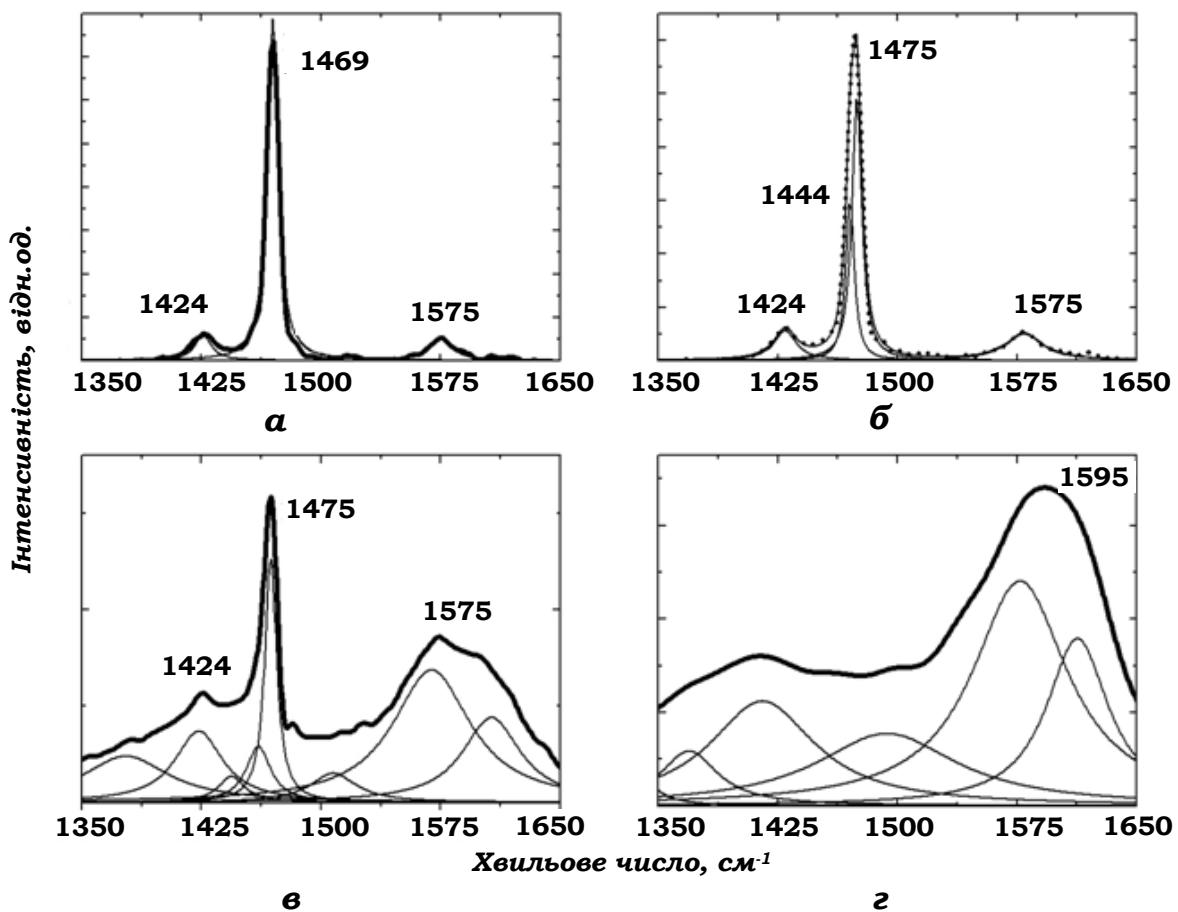


Рис. 3.18. Розклад смуг спектру КРС в околі коливної моди $A_g(2)$, одержаних для плівки фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (a) та після опромінення іонами Fe^+ з енергією $E_{Fe} = 140$ кеВ і флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (б), $1,2 \cdot 10^{13}$ (в) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 (г).

У випадку флюенса $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/см² видно незначні зміни піка $A_g(2)$, які викликані появою його асиметрії. Одна з двох компонент знаходиться поблизу частоти 1475 см⁻¹, а друга розташована біля 1444 см⁻¹. Відомо, що коливна мода $A_g(2)$ дуже чутлива до руйнування π -зв'язків, яке сприяє формуванню (2+2)-циклопід'єднанню молекул C_{60} внаслідок переродження sp^2 -гібридизованих станів в sp^3 -стани. Мода $A_g(2)$ зміщується до менших частот пропорційно до числа ковалентних міжмолекулярних зв'язків, що відповідають одній молекулі. Часткова втрата π -зв'язків призводить до зміщення лінії $A_g(2)$ на величину ~ 5 см⁻¹ і може бути обумовлено утворенням димерів. Відомо, що утворення лінійних ланцюгів, коли відбувається перехід до орторомбічної структури, стає можливим у випадку появи не одного, а двох зв'язків на молекулу C_{60} . При цьому зміщення пентагональної пінч-моди $A_g(2)$ зростає до ~ 10 см⁻¹. Більші зміщення відносяться до формування тетрагональної і ромбоедричної структур, які можливі при подальшому зростанні числа зв'язків до чотирьох і шести на молекулу, відповідно. При флюенсі $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см², як видно з рис. 3.18, смуга $A_g(2)$ може бути розкладена на кілька компоненті з частотами $1469, 1460, 1444, 1424$ см⁻¹. Таким чином, вже за початкового флюенса $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/см² виникнення компоненти біля 1444 см⁻¹ вказує на можливість формування двомірної полімеризованої фази з тетрагональною структурою. У випадку більшого флюенса $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см² виникає суміш неполімеризованої ГЦК фази з компонентою $A_g(2)$ смуги біля 1469 см⁻¹, орторомбічною (1460 см⁻¹) і тетрагональної (1444 см⁻¹) полімеризованих структур. Водночас на відміну від поведінки спектру КРС при флюенсі $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/см² у випадку флюенса $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см² інтенсивність смуги $A_g(2)$ зменшується і вона стає майже співставимою з інтенсивністю лінії $H_g(8)$. При цьому смуга $H_g(8)$ сильно розширяється і стає структурованою. Одна з компонент розміщується поблизу 1595 см⁻¹ і властива графіту. Зростання інтенсивності та розширення смуги $H_g(8)$, відповідальної за коливання $C=C$, обумовлено переходом гібридизованих станів sp^2-sp^3 , який забезпечує утворення полімеризованих структур з одночасною аморфизацією молекул C_{60} та їх переродженням в нанокристаліти

графіту. Одночасне протікання процесів полімеризації і аморфізації супроводжується суттєвою перебудовою сусідніх смуг $A_g(2)$ і $H_g(8)$ з тенденцією до зникнення коливної пінч-моди на фоні збільшення інтенсивності лінії $H_g(8)$, яка вказує на співіснування обох типів структур.

За більшого значення флюенса $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² відбувається повна руйнація молекул C_{60} з переходом до аморфної фази вуглецю (a -C), появі якого в спектрі КРС викликає виникнення D і G смуг. Ці смуги характеризуються тонкою структурою, що відображає утворення не лише аморфної фази, а також нанокристалічних шарів графіту.

Підтвердженням виникнення полімеризованої структури фуллерита C_{60} та аморфної фази вуглецю при іонному опроміненні є результати рентгенівської дифракції, рис. 3.19.

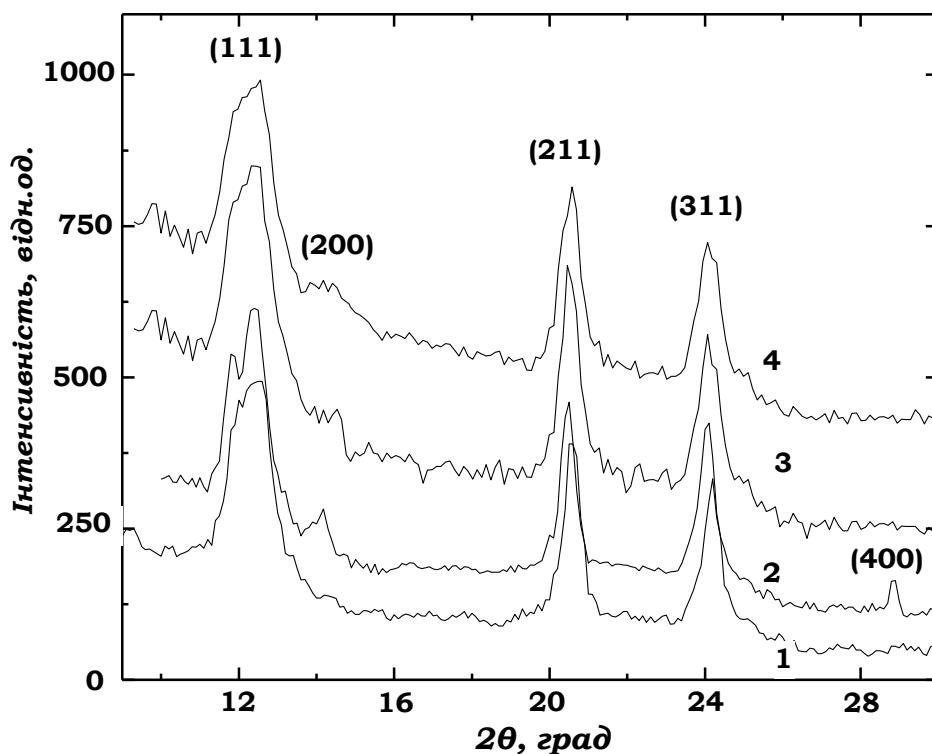


Рис.3.19. Спектри рентгенівської дифракції для плівок фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після опромінення іонами Fe^+ з флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (2), $1,2 \cdot 10^{13}$ (3) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² (4). ($Si(100)$, $d = 1000$ нм, $E_{Fe^+} = 140$ кеВ, $\lambda_{Co\text{ K}\alpha} = 0,17902$ нм, $T = 300$ К).

Необхідно відмітити, що при всіх флюенсах зберігається дифракційна картина, властива ГЦК фазі. Очевидно, що внаслідок проходження рентгенівських променів на глибину, яка значно перевищує довжину проекційного пробігу іонів ця картина відповідає як імплантованим, так і неушкодженим шарам плівки фулерита. З цієї причини поверхнева зміна структури за рахунок полімеризації молекул C_{60} накладається на вихідну ГЦК структуру, яка дає основний внесок в дифракційну картину. Разом з тим, детальний розгляд цієї картини дозволяє показати, що в фулеритах після опромінення відбувається ряд структурних перетворень, які були встановлені з розгляду спектрів КРС.

Так, з підвищенням флюенса параметр гратки зменшується від значення $a = 1,434$ нм у вихідному стані напилення до величин $a = 1,433$ нм для флюенса флюенса $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/см², $a = 1,430$ нм для $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см² та $a = 1,416$ нм для $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см². Таке зменшення параметра гратки є проявом поверхневих змін структури плівок фулерита C_{60} , обумовлених стисненням ГЦК фази за рахунок виникнення ковалентних міжмолекулярних зв'язків.

Аморфізація структури призводить до зростання інтенсивності фону рентгенівського розсіяння та зменшення інтенсивності дифракційних піків, що особливо помітно для найбільшого флюенса $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см². Крім аморфізації структури також відбувається полімеризація фулерита. На це вказує виникнення при опроміненні дифракційного максимума (200) та розщеплення інших смуг на окремі компоненти.

На рис. 3.20 представлено розклад дифракційних максимумів для плівок фулерита C_{60} у вихідному стані напилення і після опромінення іонами Fe^+ з різними флюенсами.

Видно, що вже у вихідному стані напилення для лінії (111) спостерігаються два піки, що є наслідком присутності в плівці двох ГЦК і ГІЦУ структур.

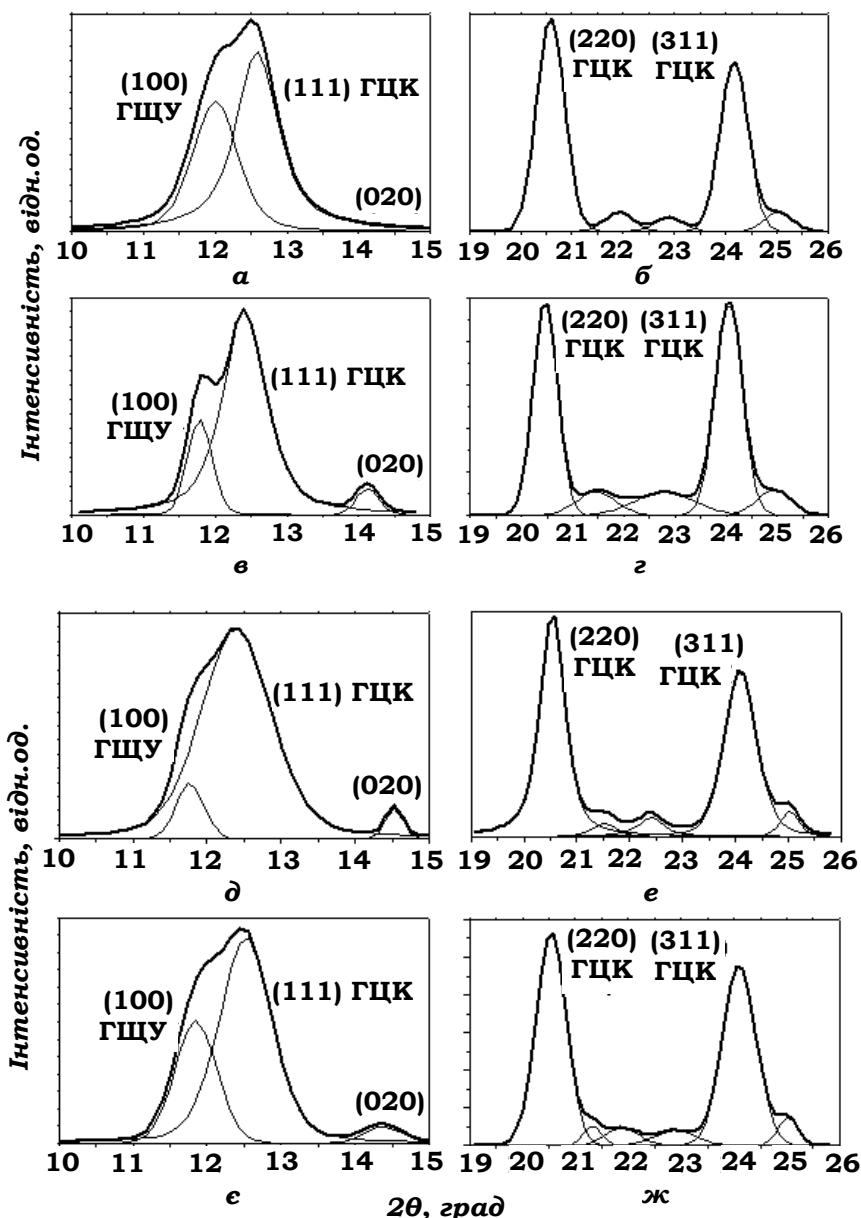


Рис. 3.20. Розклад інтерференційних максимумів на елементарні компоненти Лоренца в околі дифракційних піків ГЦК гратки плівок фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (а, б) і після опромінення іонами Fe^+ з енергією $E_{Fe^+} = 140$ кеВ і флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (в, г), $1,2 \cdot 10^{13}$ (д, е) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² (е, ж).

З опроміненням іонами всі дифракційні піки трансформуються з формуванням компонент, які можуть бути віднесені до орторомбічної і тетрагональної полімеризованих фаз. Параметри вказаних фаз для різних флюенсів наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Параметри граток для орторомбічної та тетрагональної фаз в опромінених іонами Fe^+ плівках фулерита C_{60} при різних флюенсах

Флюенс, іон/ cm^2	Параметри гратки, нм	
	Орторомбічна фаза	Тетрагональна фаза
$1,2 \cdot 10^{12}$	$a = 1,316; b = 1,458; c = 1,566$	$a = b = 1,312; c = 1,450$
$1,2 \cdot 10^{13}$	$a = 1,331; b = 1,417; c = 1,572$	$a = b = 1,336; c = 1,417$
$0,66 \cdot 10^{14}$	$a = 1,298; b = 1,433; c = 1,552$	$a = b = 1,305; c = 1,433$

Необхідно відмітити, що одержані параметри граток відрізняються від їх значень, характерних для полімеризованих структур, одержаних за високих тисків і температур. Водночас опромінення іонами, як і у випадку стиснення, призводить до значних спотворень ГЦК гратки фулерита, які є наслідком формування в плівках C_{60} полімеризованих і аморфизованих фаз.

3.5. Полімеризація та аморфизація плівок фулеритів C_{60} при опроміненні іонами титану.

Для іонів Ti (маса 47,95 а.о.м.) з енергією $E_{\text{Ti}^+} = 140$ кеВ у відповідності до результатів розрахунків, виконаних із застосуванням програмного пакету SRIM-2008.04, електронні втрати енергії бомбардуючих іонів складають $S_e = (dE/dx)_e = 2,609 \cdot 10^0 \text{ eB}/\text{\AA}$, а ядерні втрати дорівнюють $S_n = (dE/dx)_n = 3,305 \cdot 10^0 \text{ eB}/\text{\AA}$. При цьому, як і у випадку опромінення іонами заліза, можна очікувати, що ймовірність полімеризації і аморфизації буде майже однаковою. Разом з тим, необхідно врахувати, що не лише бомбардуючі іони взаємодіють з молекулами C_{60} . Як видно з рис.3. 21 іони Ti^+ взаємодіють з фулеренами C_{60} на всій глибині проникнення яка дорівнює 143,1 нм при повздовжньому, рівному 27 нм, і поперечному, рівному 22,9 нм, розкидах [171].

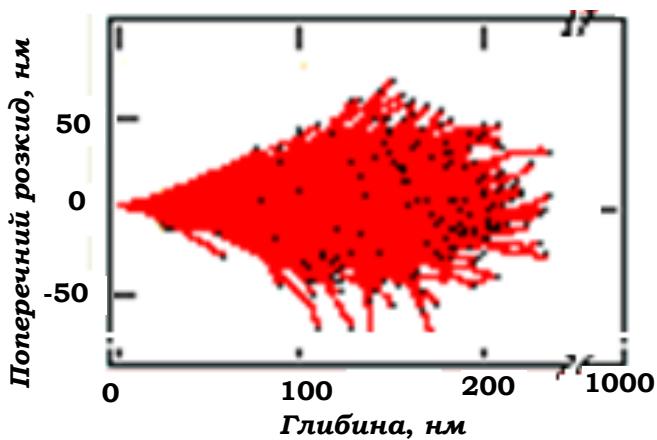


Рис.3.21. Конформаційний профіль іонів Ti^+ з енергією $E_{\text{Ti}^+} = 140$ кеВ у плівці фуллерита C_{60} .

На рис. 3.22 показано зображення дифракційної картини розсіяння рентгенівських променів в залежності від флюенса іонного бомбардування частинками Ti^+ плівок C_{60} .

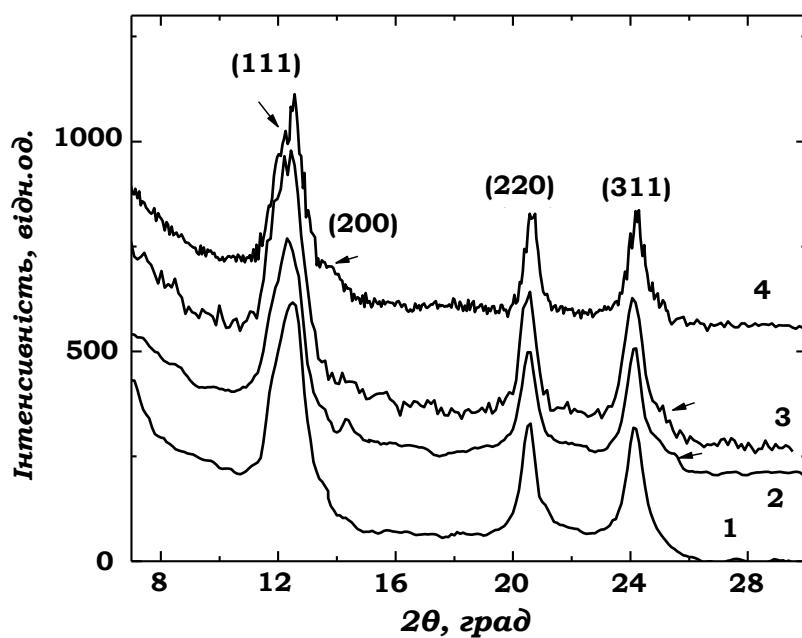


Рис. 3.22. Спектри рентгенівської дифракції для плівок фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після опромінення іонами Ti^+ з флюенсами флюенсів $1,2 \cdot 10^{12}$ (2), $1,2 \cdot 10^{13}$ (3) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 (4). ($\text{Si}(100)$, $d = 1000$ нм, $E_{\text{Ti}^+} = 140$ кеВ, $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,17902$ нм, $T = 300$ К).

Видно, що вже при флюенсі $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/ cm^2 з'являється асиметрія піків (111), (311) та виникає дифракційний максимум (200). При збільшенні флюенса

до $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см² інтерференційний пік (111) розщеплюється, максимум (311) залишається асиметричним, пік (200) зберігається. Аналогічна картина спостерігається при флюенсі $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см². При цьому необхідно врахувати, що інтенсивність всіх дифракційних піків у випадку флюенса $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² падає, що свідчить про зменшення вмісту вихідної ГЦК фази. На рис. 3.23 наведено розклад дифракційних піків на компоненти для різних флюенсів опромінення іонами Ti⁺.

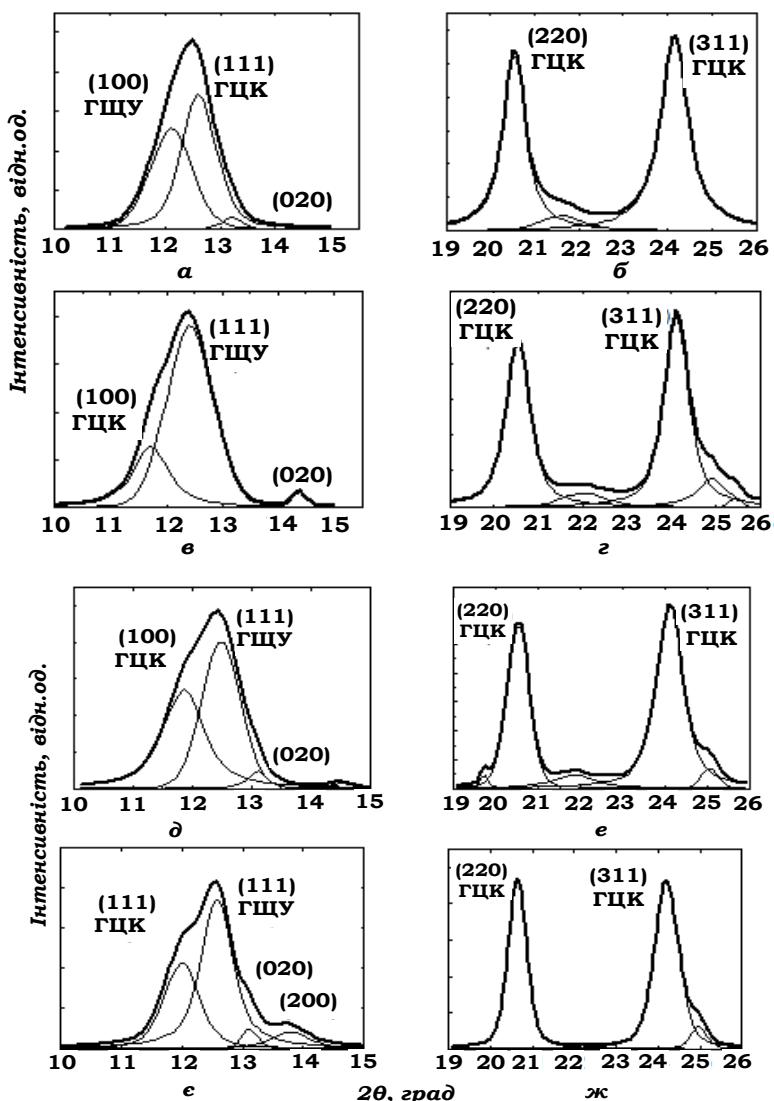


Рис. 3.23. Розклад інтерференційних максимумів на елементарні компоненти Лоренца в околі дифракційних піків ГЦК гратки плівки фуллерита C₆₀ у вихідному стані напилення (a, б) та після опромінення іонами Ti⁺ з енергією E_{Ti+} = 140 кеВ і флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (ε, ж), $1,2 \cdot 10^{13}$ (δ, е) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² (ε, жс).

Видно, що найбільш інтенсивні дифракційні піки знаходяться поблизу положень $2\theta \approx 12,4$, $2\theta \approx 20,5$ і $2\theta \approx 24,5$ градусів, що відповідає наявності у зразку ГЦК фази, присутність якої характерна для фулерита C_{60} при кімнатних температурах.

Як витікає з аналізу розміщення компонент дифракційних максимумів, в опромінених зразках крім ГЦК і ГЩУ фаз з'являються полімеризовані орторомбічна та тетрагональна структури. Їх параметри граток наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3.

Параметри граток орторомбічної і тетрагональної фаз в опромінених іонами Ti^+ плівках фулерита C_{60} при різних флюенсах

Флюенс, іон/ cm^2	Параметри гратки, нм	
	Орторомбічна фаза	Тетрагональна фаза
$1,2 \cdot 10^{12}$	$a = 1,154; b = 1,523; c = 1,657$	$a = b = 1,23; c = 1,432$
$1,2 \cdot 10^{13}$	$a = 1,29; b = 1,419; c = 1,577$	$a = b = 1,31; c = 1,496$
$0,66 \cdot 10^{14}$	$a = 1,221; b = 1,504; c = 1,642$	$a = b = 1,31; c = 1,498$

Для ГЦК фази параметр гратки із збільшенням флюенса, як і у випадку опромінення іонами Fe^+ , суттєво зменшується від $a = 1,434$ нм у вихідному стані напилення до $a = 1,433$ нм при флюенсі $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/ cm^2 , $a = 1,425$ нм для $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/ cm^2 та $a = 1,416$ при $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 .

Варто зазначити, що втілення у міжузлові пустоти зміщених атомів вуглецю та імплантованих атомів Ti має супроводжуватися, навпаки, зростанням параметра гратки ГЦК фази. Очевидно, що зменшення параметра гратки ГЦК фази вказує на появу ковалентної міжмолекулярної взаємодії, відповіальної за полімеризацію фулеренів.

Опромінення плівок фулеритів іонами Ti^+ також призводить до перебудови спектрів КРС, рис. 3.24.

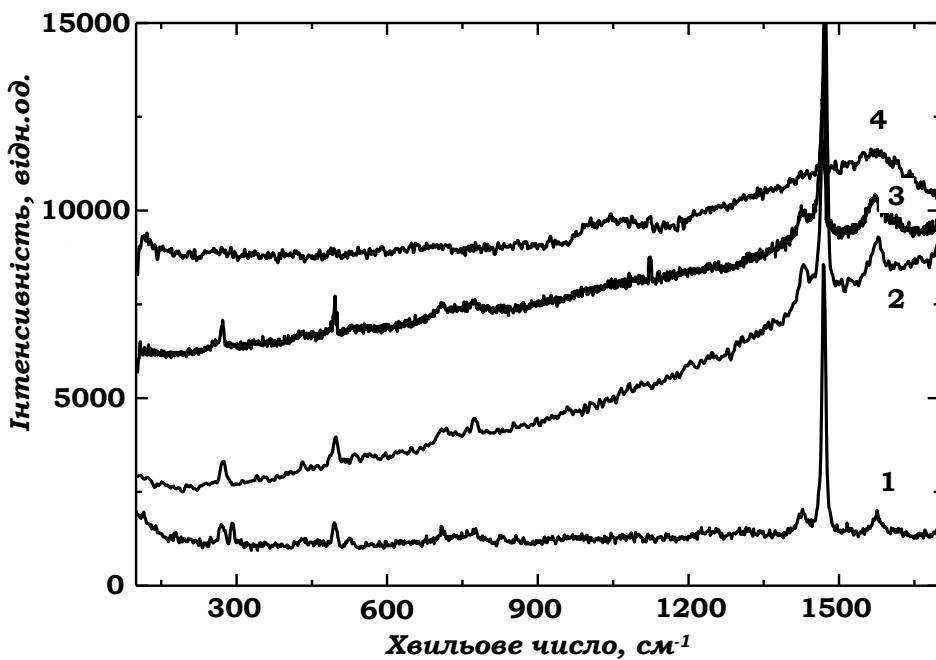


Рис. 3.24. Спектри КРС для плівки фулерита C_{60} у вихідному стані напилення (1) та після опромінення іонами Ti^+ з флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (2), $1,2 \cdot 10^{13}$ (3) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 (4). ($Si(100)$, $d = 1000$ нм, $E_{Ti^+} = 140$ кеВ, $\lambda = 514,5$ нм, $W = 2$ Вт/ cm^2 , $T = 300$ К).

За малих значень флюенсів ($1,2 \cdot 10^{12}$ та $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/ cm^2), як і для плівки у вихідному стані напилення, в спектрі КРС спостерігаються всі смуги, характерні для молекули C_{60} . Разом з тим, відбувається перебудова спектрів КРС опромінених зразків. Видно, що з підвищенням флюенса зростає фон КРС. Як і у випадку опромінення іонами Fe^+ , в першу чергу, змінюються спектри в околі смуги A_g (2). У випадку флюенса $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 всі коливні моди зникають, і з'являються лише широкі смуги з максимумами поблизу 1000 cm^{-1} та 1580 cm^{-1} . Остання, як відомо, характерна для аморфного вуглецю. Це означає, що при найбільшому значенні флюенса відбувається руйнування молекул C_{60} . Таким чином, лише до певних величин флюенса в плівці відбувається полімеризація, а при великих флюенсах внаслідок деградації самих фулеренів вона зникає.

Виникнення нових компонент КРС поблизу моди A_g (2) вказує, що при опроміненні іонами Ti^+ з'являється сукупність різноманітних міжмолекулярних

зв'язків, які приводять виникнення орторомбічної і тетрагональної фаз. При зростанні флюенса в інтервалі між коливними модами $H_g(7)$ і $A_g(2)$ спостерігається складна структура КРС, в якій можна виділити кілька додаткових компонент, розміщених біля 1461, 1446 і 1434 cm^{-1} , які відсутні для вихідного стану напилення. Із підвищенням флюенса інтенсивність цих додаткових смуг по відношенню до інтенсивності коливної моди $A_g(2)$ зростає, рис. 3. 25.

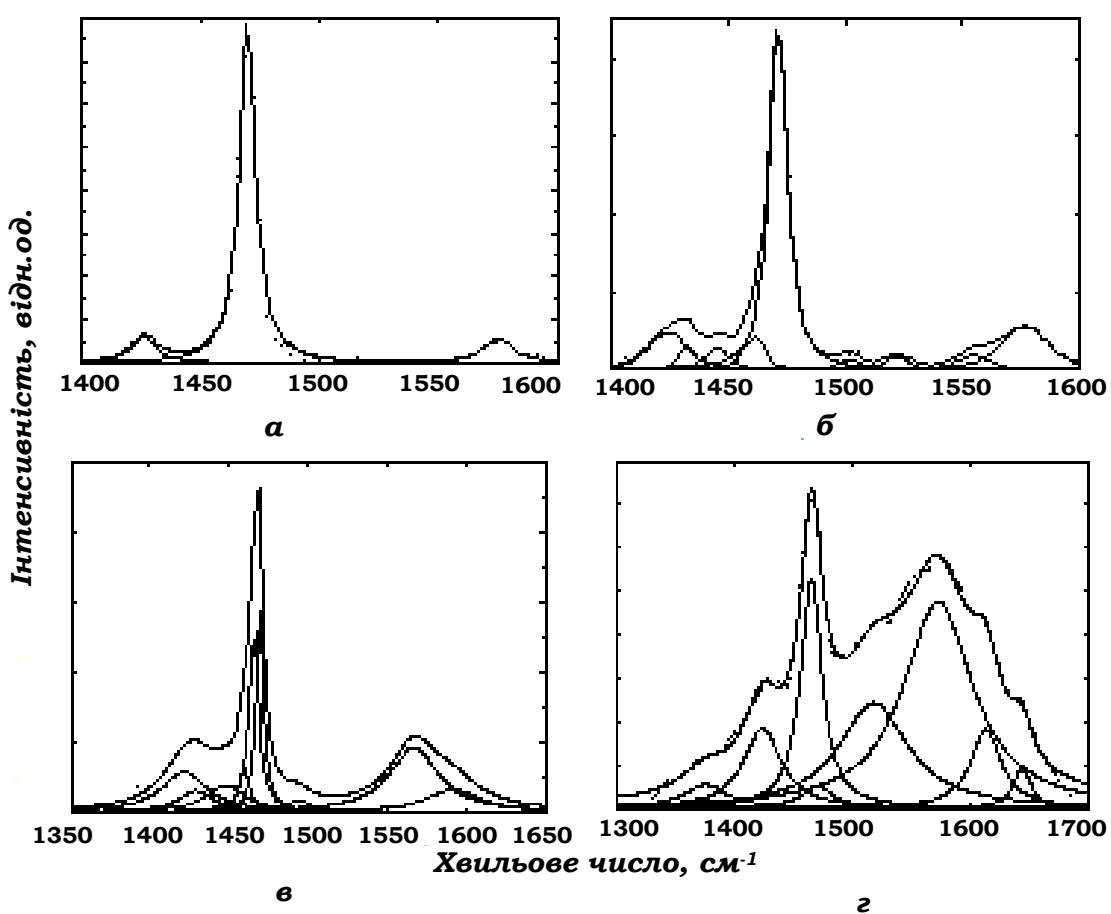


Рис. 3.25. Розклад смуг спектру КРС в околі коливної моди $A_g(2)$ для плівки фуллерита C_{60} у вихідному стані напилення (*a*) та після опромінення іонами Ti^+ з енергією $E_{Ti} = 140$ кеВ і флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (*б*), $1,2 \cdot 10^{13}$ (*в*) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 (*г*).

Крім того, за різних флюенсів також має місце зміна відносних інтенсивностей розглянутих максимумів. За менших флюенсів поблизу $A_g(2)$

з'являється компонента розсіяння біля 1466 см^{-1} , яку пов'язують з формуванням в плівці C_{60} димерів. Смуга поблизу 1460 см^{-1} вказує на утворення полімерних ланцюгів, що приводять до появи орторомбічної структури. Пік поблизу 1446 см^{-1} свідчить про формування тетрагональної фази, а біля 1434 см^{-1} відповідає ромбоедричній структурі.

Таким чином, на відміну від опромінення іонами Fe^+ , бомбардування плівок C_{60} іонами Ti^+ при тій же енергії 140 кeВ призводить до появи не лише орторомбічної і тетрагональної фаз, а також більш складної ромбоедричної структури, виникнення якої можливе за умови появи шести ковалентних зв'язків на одну молекулу C_{60} .

У випадку найбільшого флюенса перебудова спектру КРС також відбувається поблизу коливної моди $H_g(8)$. Інтенсивність даної смуги стає майже однаковою з інтенсивністю смуги $A_g(2)$ і вона суттєво розширюється. Розглянута перебудова спектру КРС за флюенса $0,66 \cdot 10^{14} \text{ іон}/\text{см}^2$ свідчить, що за значних радіаційних пошкоджень каркасу C_{60} відбувається руйнування молекул. На це також вказує поява коливної моди біля 1575 см^{-1} , характерної для a -C фази та дефектної коливної моди поблизу частоти 1610 см^{-1} . Разом з тим, існує також полімеризована структура, але її внесок незначний, оскільки інтенсивність компонент, які відповідають цим фазам, мала.

Не виключено, що зміна спектрів КРС може бути частково обумовлена порушеннями правил відбору по хвильовому вектору.

Варто відмітити, що полімеризація структури переважно реалізується за рахунок електронних втрат, які виникають в локальній зоні вздовж іонних треків. В цій зоні виникає область підвищених температур і тисків. Вказане зростання температури і тисків створює вздовж треків умови, подібні до тих, які з'являються при великих статичних тисках і супроводжуються ефективними процесами полімеризації. Використання для опромінення плівок C_{60} іонів Ar^+ з енергією $E_{Ar} = 300 \text{ eV}$ не приводить до полімеризації і аморфізації плівок фуллерита C_{60} [172].

3.6. Висновки до Розділу 3.

- Іонізаційне опромінення плівок фулеритів C_{60} високоенергетичними електронами ($E_e=1,8$ еВ) та іонами Fe^+ , Ti^+ з енергією $E_{Fe,Ti}=140$ кеВ, для яких значними є ядерні втрати показує, що в них одночасно реалізуються два процеси, які супроводжуються полімеризацією і аморфизацією структури. Вони обумовлені радіаційними пошкодженнями оболонки молекул C_{60} , при яких має місце зміщення атомів вуглецю з каркасу цих нанокластерів в міжузлові положення ГЦК фази.
- Із зміщенням атомів С стає можливим утворення комплексів $C_{60}\text{-C}(6,6)$, $C_{60}\text{-C}(6,5)$, $C_{60}\text{-C-C}_{60}$, які сприяють подоланню реакційного бар'єру між фулеренами C_{60} і формуванню між ними ковалентної міжмолекулярної взаємодії, а отже виникненню полімеризованих структур.
- За малих флюенсів іонізаційного опромінення в фулеритах C_{60} переважно спостерігається полімеризація. При збільшенні дози поглинання електронного опромінення до 25 МГр, а флюенсів опромінення іонами Fe^+ , Ti^+ до $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ см^2 в фулеритах в більшій мірі проявляється аморфизація структури, яка супроводжується виникненням $a\text{-C}$ фази. З її появою вказані спектри зберігаються, але їх смуги стають менш вираженими або зникають.

Основні результати Розділу 3 опубліковані автором в роботах [152-157, 169, 171, 172].

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНА СЕНСИБІЛІЗАЦІЯ КАРБАЗОЛМІСТКИХ ПОЛІМЕРІВ ФУЛЕРЕНАМИ C_{60}

4.1. Планарні темплати на фоточутливих нанокомпозитних термопластичних шарах ПЕПК- C_{60} .

З метою створення фотовольтаїчних комірок органічних сонячних елементів переважно вибирають системи, в яких полімерною основою служать аморфні молекулярні напівпровідники. Такими полімерними напівпровідниками переважно вибирають полі-N-вінілкарбазол (ПВК) та його різноманітні карбазолмісткі похідні, в тому числі полі-N-епоксипропілкарбазол (ПЕПК). Вказані полімери характеризуються власною фотопровідністю в УФ-діапазоні. Для структурної сенсибілізації карбазолмістких полімерів використовують акцепторні органічні або неорганічні допанти. У випадку значних енергій спорідненості до електронів допуючих сполук в системах на основі карбазолмістких полімерів можливим є утворення комплексів з перенесенням заряду (КПЗ), які одночасно виступають центрами поглинання світла у видимому діапазоні і центрами фотогенерації електрон-діркових пар (ЕДП) [173-187].

Суттєвого покращення структурної сенсибілізації фотолюмінесценції та фотопровідності до близької інфрачервоної області можна досягнути за рахунок допування аморфних молекулярних напівпровідників нанорозмірними молекулами фулеренів C_{60} [188-194].

На рис. 4.1 показано реакцію під'єднання молекули C_{60} до карбазолмісткого ланцюга полімеру ПВК з утворенням КПЗ ($Cz^{+\delta}-C_{60}^{-\delta}$) в основному стані [195]. Варто зазначити, що КПЗ в основному стані також реалізуються у випадку допування ПВК молекулами 2,4,7-триніtro-9-флуоренона (ТНФ). Водночас на відміну від молекул ТНФ, у випадку використання фулеренів C_{60} відсутній вплив стеричних факторів, що забезпечує

високу ефективність вказаної компоненти полімерних нанокомпозитів при створенні органічних перетворювачів енергії світла [196-200].

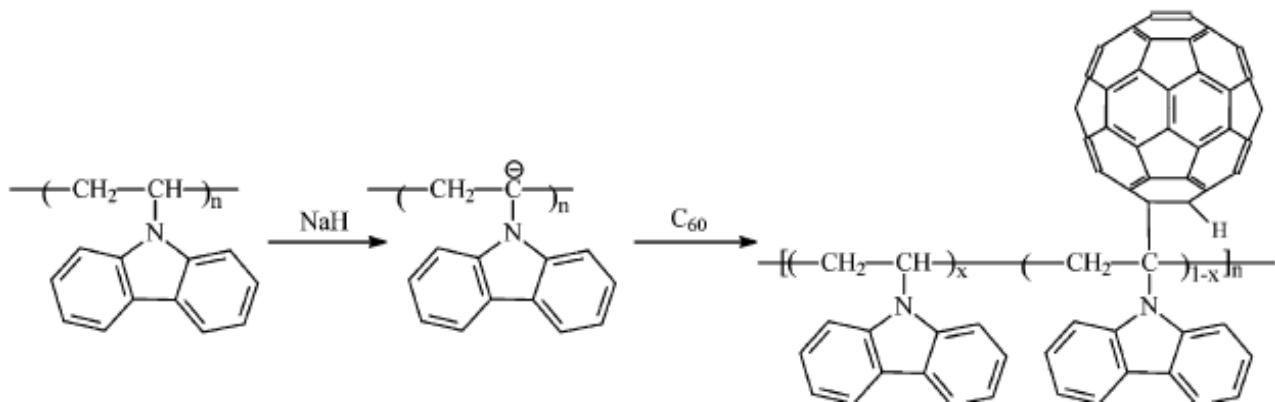


Рис. 4.1. Реакція під'єднання молекул C_{60} до карбазолмісткого полімеру ПВК.

Крім того, фулерени та їх похідні характеризуються високою біологічною активністю, що дозволяє їх використовувати при створенні медичних препаратів [201-208].

Дослідження оптичних, фотогенераційних, фотопровідних властивостей аморфних молекулярних напівпровідників матеріалів переважно виконують на политих плівках. В таких плівках відсутня структуризація нанооб'єктів, в тому числі їх упорядковане просторове розміщення. Таке упорядкування може бути досягнуто при застосуванні темплат за рахунок близько-польової взаємодії нанооб'єктів з їх структурою. Одним з методів формування планарних темплат є використання електростатичних сил, які безпосередньо забезпечують упорядкування нанооб'єктів у відповідності до заданої топології розміщення зарядів поблизу поверхні темплата. Матеріалом для темплат вибирають тонкі плівки молекулярних фотопровідників. Рельєф і польова топологія поверхні темплата формуються в результаті електрофотографічних процесів при дії на вказані плівки електричним полем з напруженістю біля 10^6 В/м . Локальні поля поблизу поверхні темплата компенсиують з допомогою нанесення органічних молекулярних сполук, біологічних об'єктів, наночастинок. Виготовлення планарних темплат на основі фоточутливих

нанокомпозитних органічних наноматеріалів з використанням електрофотографічних процесів є унікальним методом [209-214].

На рис. 4.2 показана топологія світлового поля, яке експонує плівку полімерних фотопровідних напівпровідників (ПФПН). Фотопровідним полімерним шаром выбрано молекулярний термопластичний нанокомпозит ПЕПК з 2 ваг. % C₆₀ [212].

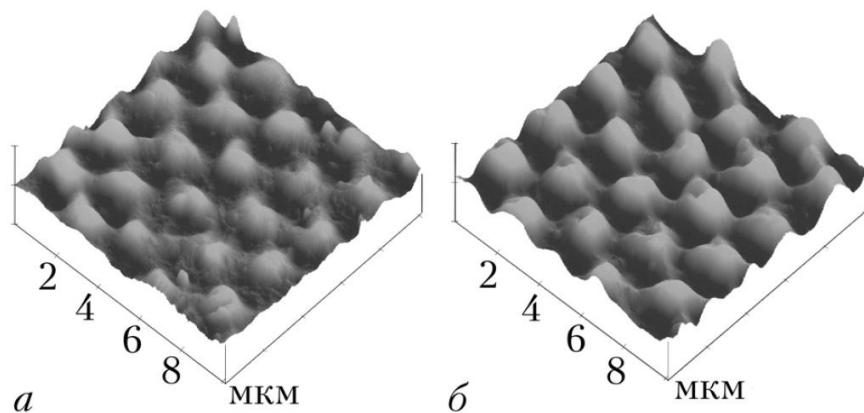


Рис. 4.2. Зображення атомно-силової мікроскопії (АСМ) топології світлового поля, що експонує ПФПН (а), і поверхні островкової плівки золота (б), нанесеного на структуровану поверхню темплата.

Видно, що нанесення золота на попередньо текстуріовану зарядженну поверхню призводить до його осадження на гребнях рельєфу у вигляді островців висотою до 200 нм і топологією, яка відповідає топології світлового поля (відповідно до використаної голограми). Таким чином, в результаті вакуумного термічного напилення золота на поверхню темплат формується просторово упорядкована структура островців із золота. При цьому варто зазначити, що періодичність деформацій термопластичної плівки, яка визначається світловим полем голограми в результаті напилення, не змінюється, рис. 4.3 [212].

Якщо висота поверхні фотопровідного темплата до напилення золота складала 350 нм, то після вона збільшується до 500 нм. Це вказує, що середні розміри золотих островців в діаметрі складають 400-600 нм, а по висоті –

150 нм. Острівці золота формуються виключно в областях з максимальним значенням напруженості електричного поля.

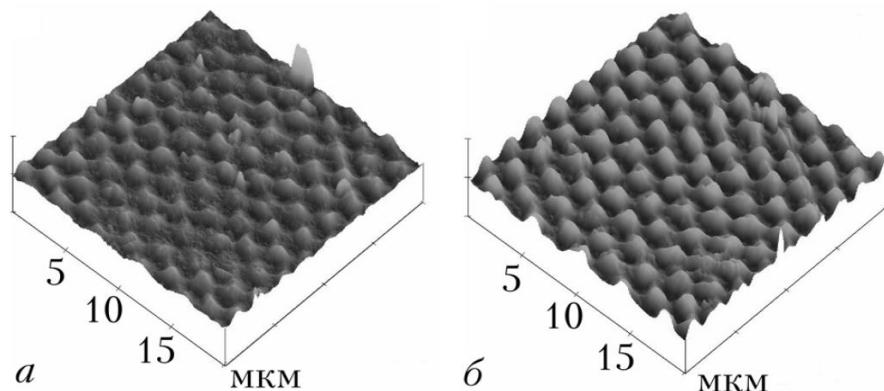


Рис.4.3. Тривимірне зображення АСМ рельєфу поверхні полімерної плівки після запису голограми (а) та після нанесення золота (б) (Горизонтальний масштаб – 5 мкм/поділка, вертикальний масштаб – 1000 нм/поділка).

В областях мінімуму інтенсивності світлового поля, в яких захоплення заряду відсутнє, утворення кластерів золота не відбувається. Це дозволяє припустити, що механізм самоорганізації атомів золота при їх термічному осадженні в вакуумі на поверхню темплата визначається рухом атомів і кластерів молекулярного пучка золота в локальному електричному полі поблизу поверхні, де неоднорідність поля максимальна. Висока поляризація атомів золота призводить до виникнення кулонівських сил, які притягують атоми і наночастинки Au в області високих значень електричного поля.

Таким чином, на основі використання світлового поля голограм до фоточутливих нанокомпозитних термопластичних шарів розроблено новий метод створення планарних темплат, які сприяють самоорганізації в розміщенні атомів і наночастинок золота, що визначається топологією світлового поля (голограми). Упорядкування в розміщенні атомів золота під час термічного напилення на поверхню темплати обумовлене рухом сильно поляризованих атомів і кластерів молекулярного пучка в локальному електричному полі поблизу поверхні та їх адсорбції.

4.2. Комплекси з переносом заряду в плівках карбазолмістких полімерів, допованих фулеренами C_{60} .

Особливості електронної будови π -систем хромофорів органічних напівпровідниківих полімерів ПВК і ПЕПК та фулеренів C_{60} вказують на можливість формування між ними вже в основному стані донор-акцепторної взаємодії і як наслідок утворення КПЗ.

На рис. 4.4 показано спектри оптичного поглинання для политих на кварц плівок ПВК і ПЕПК з різним вмістом фулеренів C_{60} .

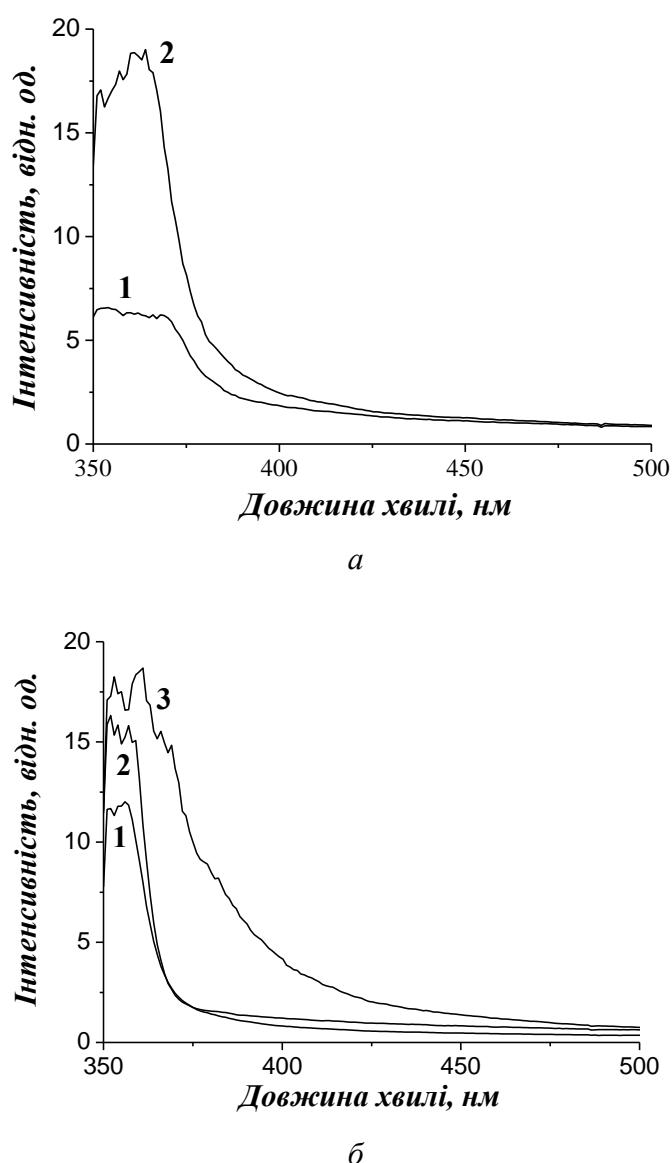


Рис. 4.4. Спектри оптичного поглинання для политих на кварц плівок ПВК з 1,0(1), 3,0 ваг.% C_{60} (2) (а) та ПЕПК з 0,0(1), 0,5(2) і 3,0 ваг.% C_{60} (3) (б) ($d = 1$ мкм, джерело - воднева лампа).

Відомо, що в спектрах оптичного поглинання ПВК і ПЕПК з'являються кілька смуг, але всі вони зосереджені в області ближнього УФ-діапазону.

Видно, що при структурній сенсибілізації плівок обох полімерів фулеренами відбувається перебудова спектрів із їх зміщенням у довгохвильову область по мірі зростання вмісту молекул C_{60} . Так, при збільшенні концентрації фулеренів до 3% за межею короткохвильових піків поглинання виникає широка смуга поглинання в інтервалі 375 – 500 нм, яка обумовлена виникненням КПЗ. При цьому більша сенсибілізація структури досягається в менш жорстких полімерах ПЕПК і є наслідком утворення комплексу між карбазольним ядром (донором) та молекулою C_{60} (акцептором).

Виникнення комплексів також супроводжується перебудовою спектрів ІЧ-поглинання. На рис. 4.5 наведено спектри ІЧ-поглинання для порошку і термічно напилених плівок ПВК, C_{60} і також нанокомпозитів ПВК- C_{60} з різним вмістом фулеренів.

Варто зазначити, що в спектрах ІЧ-поглинання від мономерних вінілкарбазольних молекул реєструється більша кількість коливних станів в порівнянні із спектром їх полімерів. З розгляду кривих на рис. 4.5 (а, б) для термічно напиленої плівки і порошку ПВК очевидно, що на підкладинку осаджуються не вінілкарбазольні мономери, а їх полімери. На це вказує відсутність смуг поблизу частот 855 і 960 cm^{-1} , які характерні для віялоподібних деформаційних коливань відповідних груп $\text{C}-\text{H}$ і $=\text{C}-\text{H}$ карбазольних мономерів, оскільки у випадку полімеру віялоподібні рухи не реалізуються, а ненасичені зв'язки відсутні. Для полімерів також характерним є виникнення асиметричної смуги в інтервалі частот 1250 – 1350 cm^{-1} з на півшириною 40 – 50 cm^{-1} , в той час, як для мономерів в цій області частот спостерігаються чотири відокремлені смуги з на півширинами 10 – 20 cm^{-1} , які відповідають $\text{C}-\text{H}$ валентним коливанням.

В спектрі ІЧ-поглинання для плівок C_{60} , рис. 4.5(в), виникають чотири коливні моди $F_u(1 – 4)$ з частотами 527, 577, 1181 і 1429 cm^{-1} .

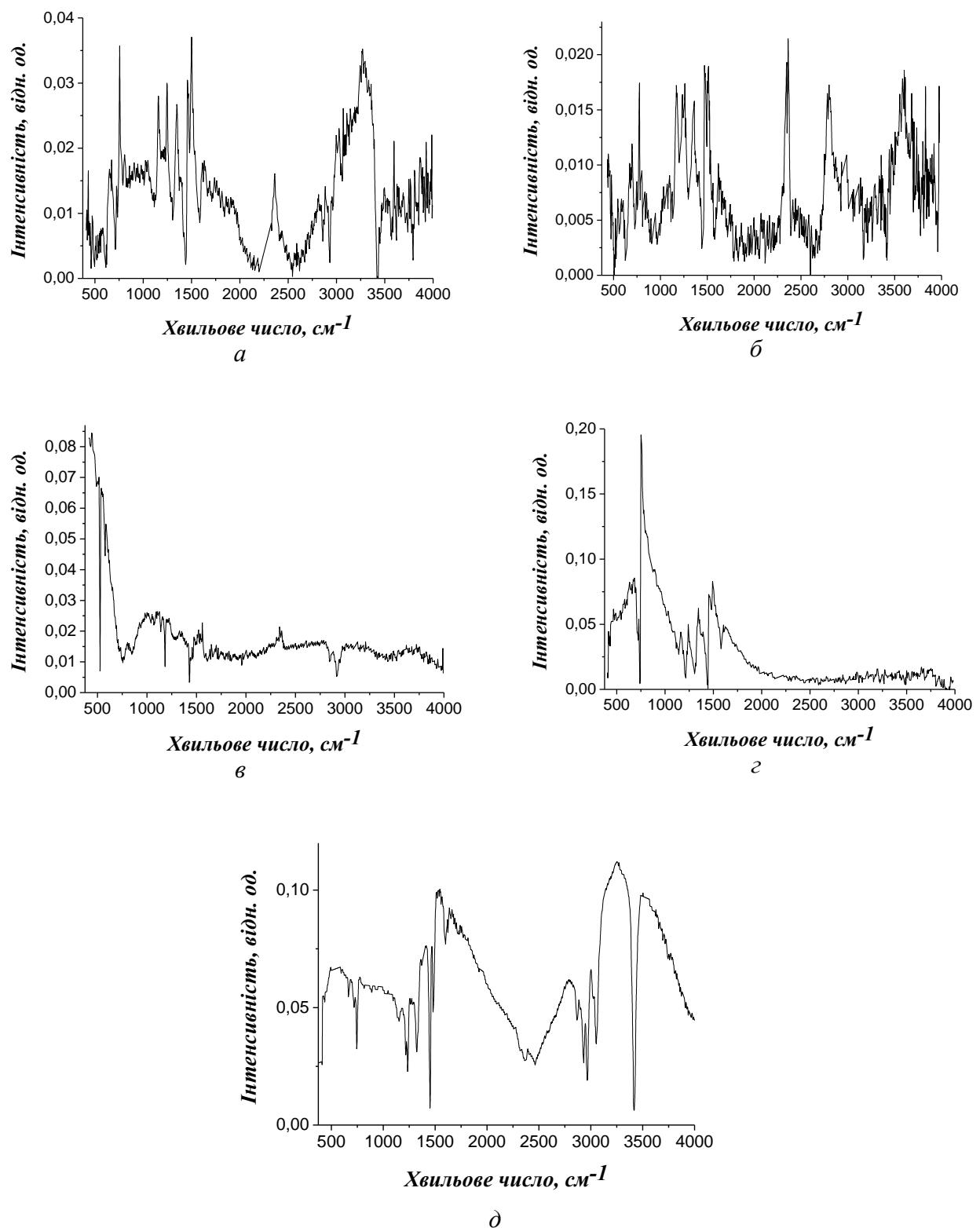


Рис.4.5. Спектри ГЧ-поглинання для термічно напиленої плівки (а) і порошку ПВК (б), плівки фуллерита C₆₀ (в), плівок нанокомпозитів ПВК з 0,5(г) і 3,0 ваг.% C₆₀(д).

Відомо, що у випадку утворення комплексів C_{60} з іншими молекулами відбувається порушення ікосаедричної симетрії фулеренів, що призводить до змін спектру ІЧ-поглинання внаслідок взаємодії коливань F_u з віртуальними електронними переходами в молекулах C_{60} з рівня t_{1u} (ВЗМО) на t_{1g} (НВМО). Саме з цієї причини найбільш інтенсивною в конденсованому стані є чутлива до внутрішньо-молекулярних процесів коливна мода $F_u(1)$ (527 cm^{-1}), яка зв'язана з радіальними «дихальними» переміщеннями атомів вуглецю.

У випадку нанокомпозитів з 0,5 і 3,0 ваг.% C_{60} , зростає інтенсивність смуги $F_u(2)$ (577 cm^{-1}), а інтенсивність лінії $F_u(1)$ суттєво зменшується. Виявлено зміна інтенсивностей є наслідком ще більш значних спотворень молекул C_{60} , які виникають в результаті її донор-акцепторної взаємодії з карбазольними ядрами ПВК, а отже з формуванням КПЗ. На користь появи в нанокомпозиті ПВК- C_{60} комплексу з перенесенням заряду також свідчить розщеплення і зміщення смуги $F_u(4)$ (1429 cm^{-1}). Водночас для плівок ПВК- C_{60} з'являються додаткові смуги в інтервалі частот $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ [215].

4.3. Електронні стани нанокомпозитів ПВК з фулеренами C_{60} .

В результаті виникнення КПЗ з фулеренами C_{60} електронна структура карбазолмістких полімерів змінюється. Ці зміни обумовлюються кількома причинами, в тому числі концентрацією сенсибілізуючих молекул. Одним з методів виявлення оптичних переходів між енергетичними станами в конденсованих нанокомпозитах органічних фотопровідних полімерів з молекулами C_{60} є визначення оптичної провідності $\sigma(E)$, залежної від енергії падаючих фотонів світла E , із застосуванням спектральної еліпсометрії. При цьому найбільш інформативним є низькочастотний діапазон, в якому формуються оптичні переходи, обумовлені виникненням акцепторних домішкових рівнів при внесенні сенсибілізуючих молекул C_{60} .

На рис. 4.6 наведено спектри оптичної провідності $\sigma(E)$ в низькоенергетичному діапазоні для осаджених плівок ПВК з різним вмістом фулеренів C_{60} .

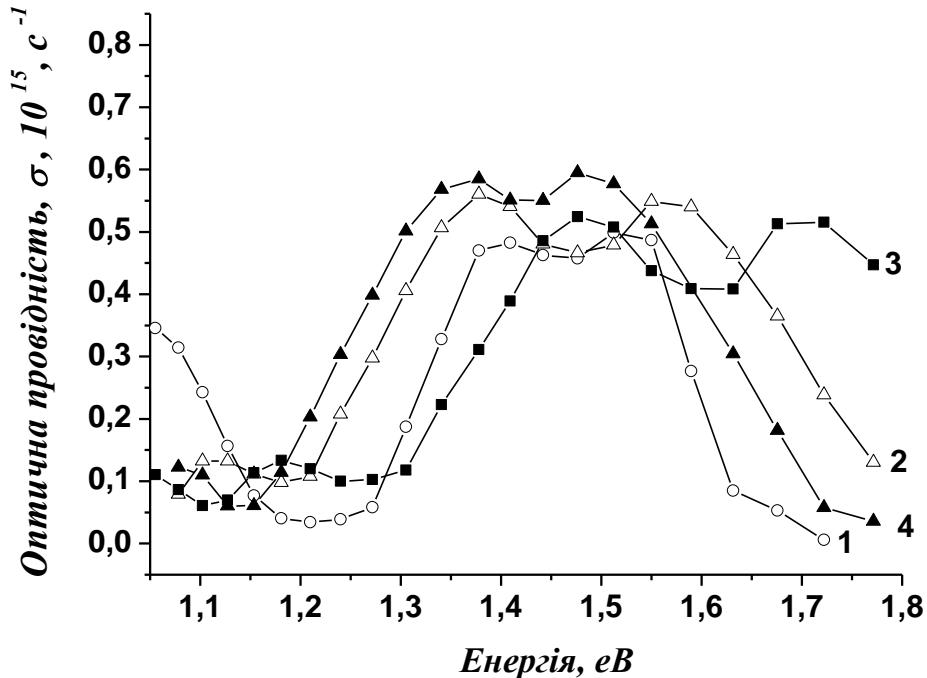


Рис. 4.6. Спектри оптичної провідності в низькоенергетичному діапазоні для осаджених плівок ПВК (1) та його нанокомпозитів з 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 ваг % C₆₀ (4) (Si(100), d = 100 нм, T = 300 K).

Видно, що для нанокомпозитів незалежно від вмісту молекул C₆₀ з'являється структурована, розширенна з більшим значенням оптичної провідності смуга поглинання в інтервалі 1,3 – 1,6 еВ, яка ймовірно обумовлена оптичними переходами з донорного рівня ПВК на акцепторний рівень фулеренів C₆₀, тобто належить смузі з переносом заряду. Саме вона є ознакою формування в нанокомпозитах ПВК-C₆₀ комплексів з перенесенням заряду (Cz^{+δ}-C₆₀^{-δ}). При цьому варто врахувати, що ширина енергетичної щілини для ПВК складає 3,5 еВ. За межею енергетичної щілини в спектрі оптичної провідності спостерігається кілька смуг поглинання біля 3,59, 3,72 і 4,0 еВ. Із ростом вмісту молекул C₆₀ відбувається розмиття вказаних смуг [215].

Відомо, що в спектрі ФЛ для політих плівок ПВК спостерігається кілька смуг. Так, за температури 5 K біля $\lambda > 378$ нм має місце смуга, яку пов'язують з випромінюванням синглетних ексимерів, які з'являються як результат

часткового перекриття двох карбазольних хромофорів. З підвищеннем температури до значень $T > 100$ К вказана смуга зміщується до положення $\lambda > 415$ нм і також пов'язана з ексимерним випромінюванням, але вже внаслідок повного перекривання карбазольних ядер. Крім переходів із синглетних збуджених станів можливою є дезактивація елементарних збуджень з триплетних станів. За температури $T = 5$ К спостерігається дві смуги фосфоресценції з максимумами поблизу довжин хвиль 425 і 460 нм. У випадку температури $T = 77$ К смуга фосфоресценції з'являється поблизу $\lambda > 500$ нм.

В ПЕПК на відміну від ПВК поліефірні ланцюги мають значно більшу гнучкість і складаються лише з трьох, чотирьох мономерних ланок. Смуги ФЛ біля довжин хвиль 358, 374, 389 нм при $T = 5$ К зв'язують з електронними і електрон-коливними переходами в мономерних карбазольних хромофорах. Крім вказаних смуг в інтервалі температур 5 – 300 К має місце випромінювання поблизу довжин хвиль 450 – 460, 485, 525 нм, яке зв'язують з ексимерно-ексиплексною флуоресценцією. Фосфоресценція виникає при $\lambda > 400$ нм [176].

Варто відмітити, що у випадку фотоокислення, яке особливо ефективно реалізується при термічному осадженні плівок ПВК і ПЕПК, лінії фотолюмінесценції зміщаються в довгохвильову область. Прийнято вважати, що при окисленні в макромолекулах органічних фотопровідних полімерів крім неглибоких з'являються глибокі пастки, що відповідають окремим фотоокисленим мономерним ланкам. За низьких температур (до 40 К) відбувається термічна делокалізація Т-екситонів з можливою їх бімолекулярною анігіляцією до захоплення глибокими пастками. Анігіляція вільних Т-екситонів, які покинули неглибокі пастки супроводжується різким зменшенням інтенсивності короткохвильової фосфоресценції. Водночас локалізація Т-екситонів в глибоких пастках, навпаки, викликає появу довгохвильової фосфоресценції. При утворенні КПЗ зростає ймовірність синглет-триплетної інтеркомбінаційної конверсії, яка призводить до значних перетворень спектрів фотолюмінесценції [216-218]. Дійсно, як видно з рис. 4.7,

при температурі $T = 77$ К спостерігається значне розширення смуги ФЛ і її зміщення в довгохвильову область [219-222].

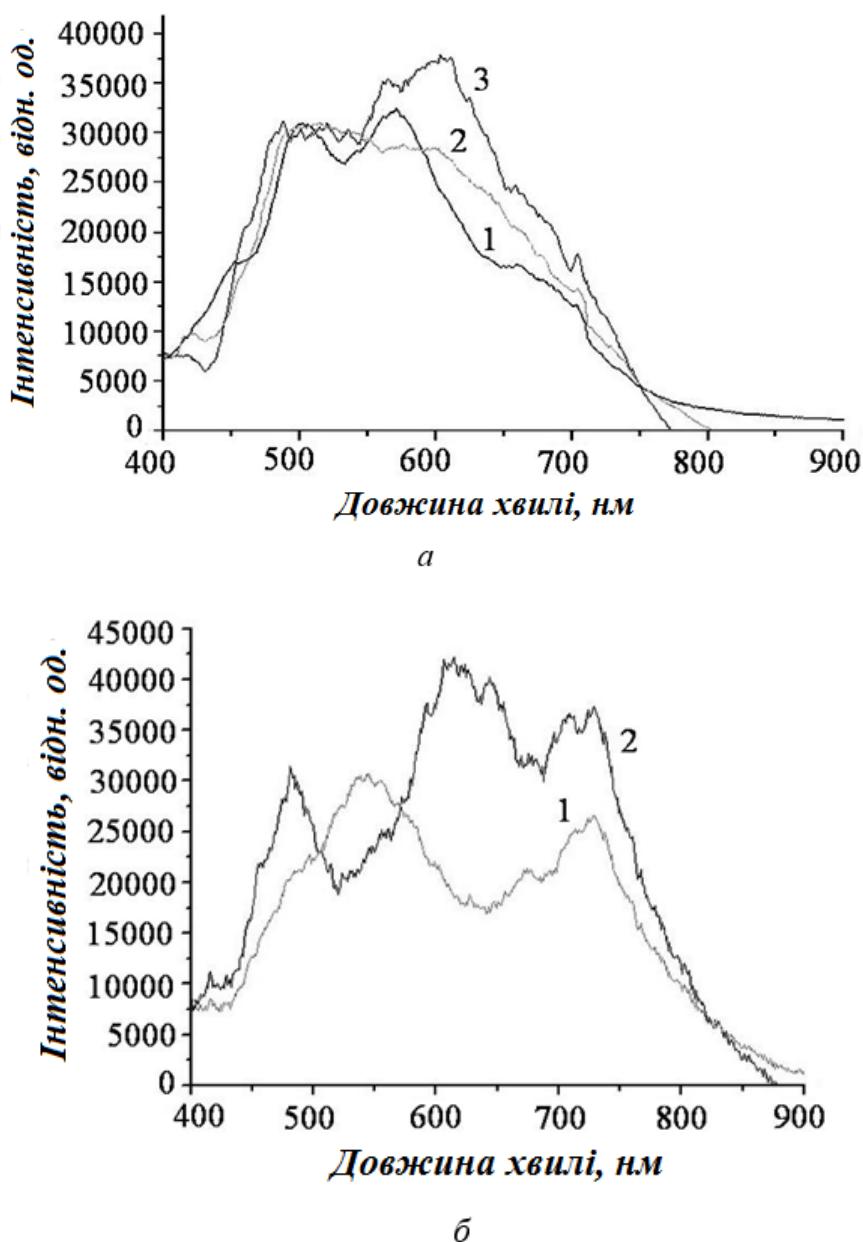


Рис. 4.7. Спектри ФЛ для осаджених плівок ПВК(1) і його нанокомпозитів з 0,5(2), 1,0 ваг.% C₆₀(3) (а) та з 2,0(1) і 3,0 ваг.% C₆₀(2) (б) (Si(100), d = 100 нм, $\lambda = 351,1$ нм, T = 300 К).

Крім того, смуги ФЛ для ПВК і нанокомпозитів стають структурованими. Так, для ПВК можна виділити дві широкі смуги з максимумами біля 510 і 570 нм. Вже за малого вмісту молекул C₆₀ (0,5 ваг.%) спектр ФЛ розширюється

і зміщується в бік довгих хвиль. При концентрації 2 ваг.% C_{60} з'являється нова смуга з максимумом поблизу 790 нм. З підвищенням вмісту фулеренів до 3 ваг.% виникають виражені смуги поблизу 500, 630 і 790 нм. Вказані зміни спектру ФЛ також зберігаються у випадку їх нормування по інтегральній площі випромінювання ПВК, рис. 4.8.

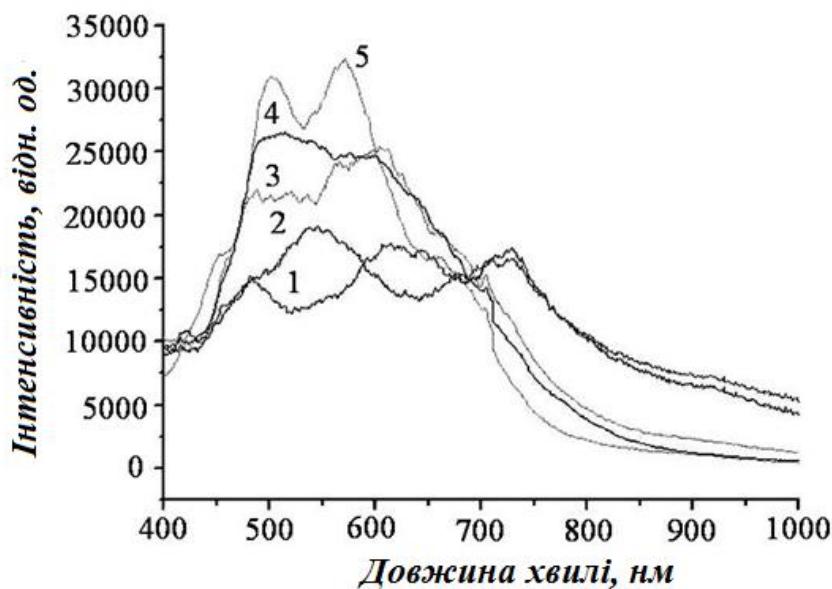


Рис. 4.8. Спектри ФЛ, нормовані по інтегральній площі випромінювання ПВК для осаджених плівок ПВК(1) та його нанокомпозитів з 0,5(2); 1,0(3); 2,0(4) та 3 ваг.% C_{60} (5) (Si(100), $d = 100$ нм, $\lambda = 351,1$ нм, $T = 77$ К).

Можна помітити, що з підвищенням концентрації фулеренів C_{60} виникає випромінювання, характерне для молекул C_{60} .

На рис. 4.9 наведено розклад на компоненти спектрів ФЛ для осаджених плівок ПВК та його нанокомпозитів з різним вмістом молекул C_{60} , одержаних при $T = 77$ К.

З розкладу спектрів ФЛ на компоненти видно, що з підвищенням вмісту молекул C_{60} відбувається їх складна перебудова. Основною особливістю перебудови спектру ФЛ карбазольного полімеру ПВК є зміщення в

довгохвильову область, яке супроводжується появою нових компонент в спектрі випромінювання.

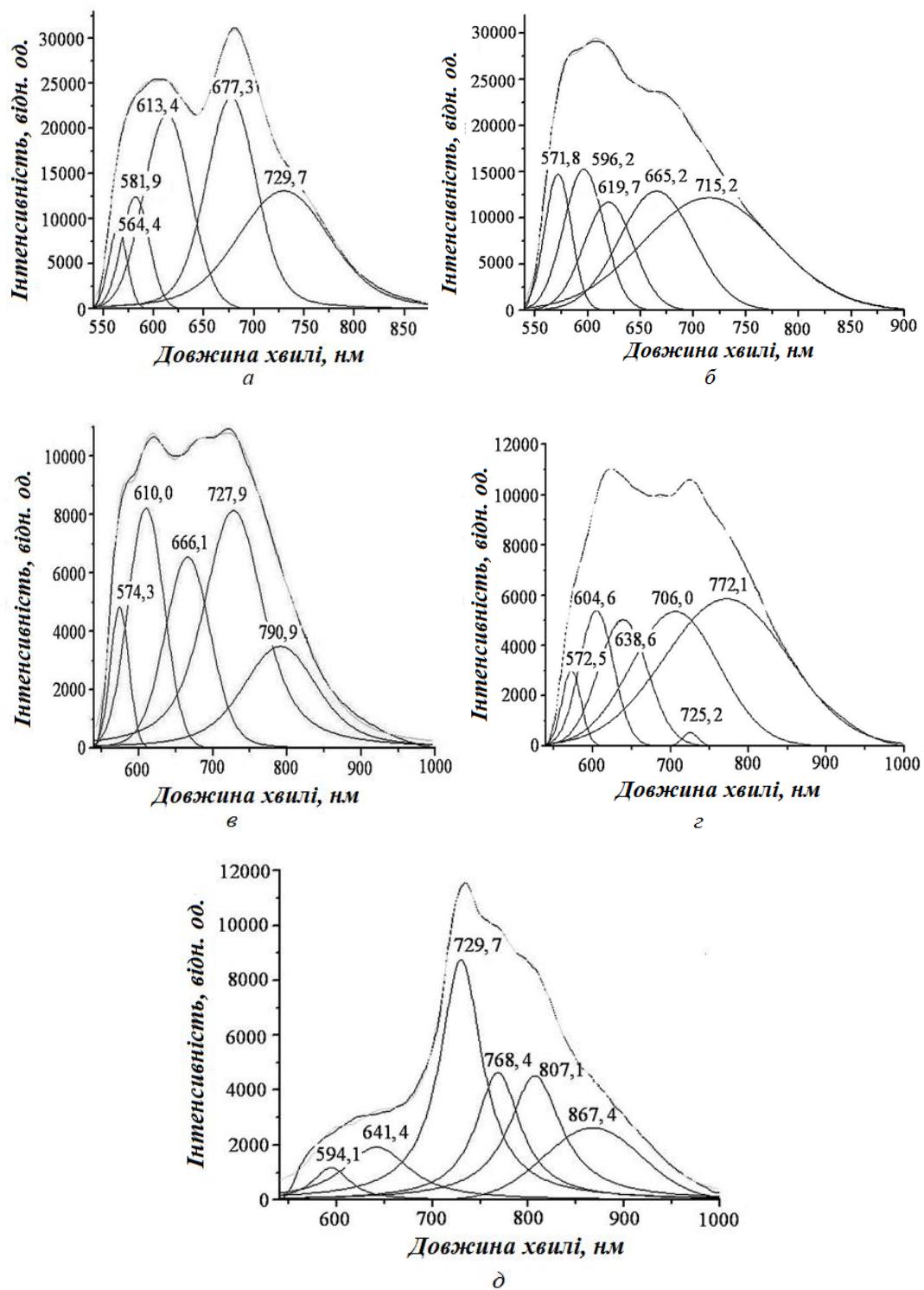


Рис. 4.9. Розклад спектрів ФЛ на компоненти для осаджених плівок ПВК(а) та його нанокомпозитів з 0,5(б); 1,0(с); 2,0(г) та 3,0 ваг.% C_{60} (д) (Si(100), $d = 100$ нм, $\lambda = 351,1$ нм, $T = 77$ К).

Найбільш вираженою така перебудова спектрів ФЛ спостерігається для нанокомпозитів ПВК з 3,0 ваг.% C_{60} . Видно, що смуги випромінювання в інтервалі 500-700 нм, які обумовлені центрами випромінювання, існуючими в полімерній матриці, пригнічуються. Більш вираженим стає внесок не лише від КПЗ і синглетних станів C_{60} , а також від їх триплетних станів, зосереджених в компонентах 768, 807, 867 нм.

На перетворення в люмінесцентних центрах випромінювання нанокомпозитів і в каналах підведення до них збуджень вказують дослідження спектрів ФЛ в різні моменти часу, рис. 4.10.

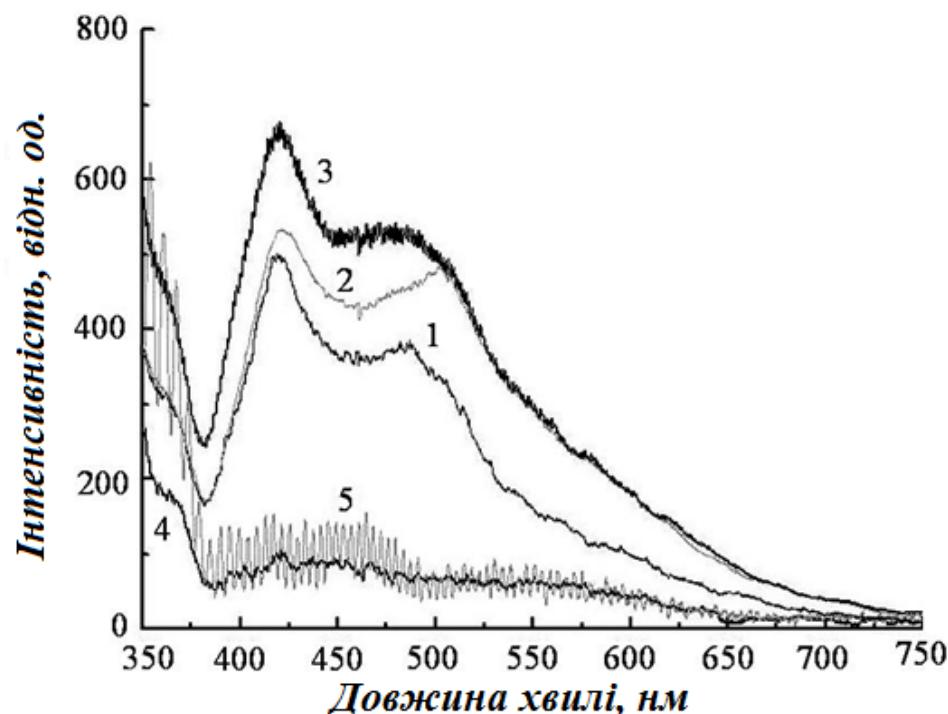


Рис. 4.10. Спектри ФЛ для осаджених плівок нанокомпозитів ПВК з 0,5 ваг.% C_{60} , одержані після 0,7 нс (1), 5,0 нс (2) і для стаціонарного стану(3) та з 3 ваг.% C_{60} , одержаних після 5,0 нс (4) і для стаціонарного стану (5) від початку збудження. ($Si(100)$, $d = 100$ нм, $\lambda = 351,1$ нм, $T = 300$ К).

На рис. 4.11 показано спектри ФЛ для плівок ПЕПК, термічно осаджених у вакуумі на піраміdalальні темплати при різних кутах падіння збуджуючого випромінювання.

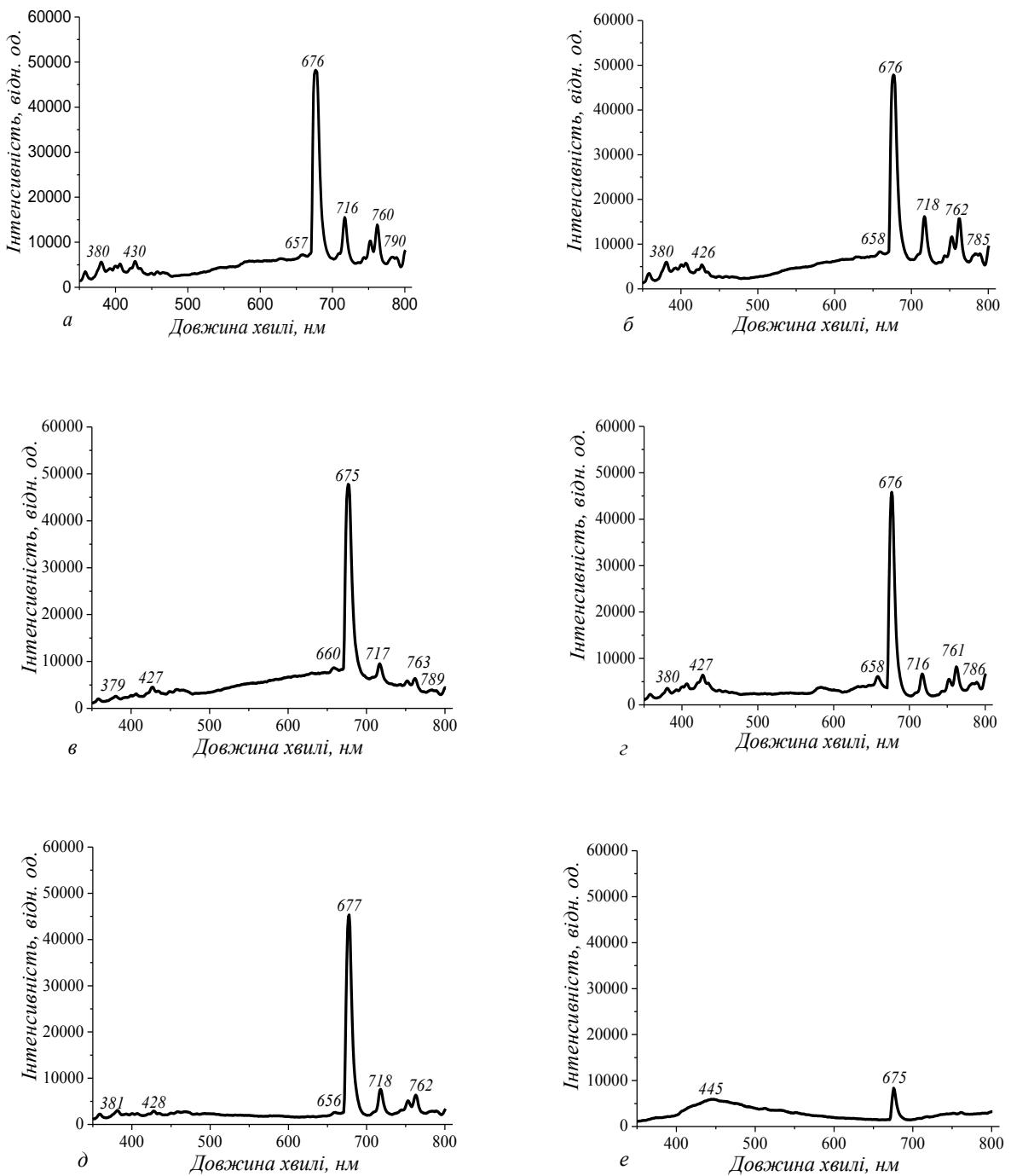


Рис. 4.11. Спектри ФЛ для термічно осадженої плівки ПЕПК на піраміdalну темплату при кутах падіння збуджуючого випромінювання 25 (а), 35 (б), 45 (в), 55 (г), 65 (д), 75 (е) ($\lambda = 325$ нм, $T = 300$ К).

Видно, що значення інтенсивності ФЛ для таких плівок різко зростає. З'являється ряд смуг поблизу 400 нм. Більш інтенсивні смуги зосереджені в інтервалі 650 – 800 нм. Серед них найбільш інтенсивною є смуга біля 680 нм. Із

зміною кута падіння збуджуючого випромінювання спостерігається суттєва перебудова спектрів ФЛ [223-225].

4.4. Термалізація та дисоціація носіїв зарядів в плівках карбазолмістких полімерів, допованих молекулами C_{60} та ТНФ.

Вже за малого вмісту молекул C_{60} в плівках карбазолмістких полімерів внаслідок виникнення КПЗ при структурній сенсибілізації приводить до значного збільшення темнової та фотопровідності. На рис. 4.12 представлено польові залежності густин темнового і фотострумів для політої плівки ПЕПК з різною концентрацією фулеренів C_{60} .

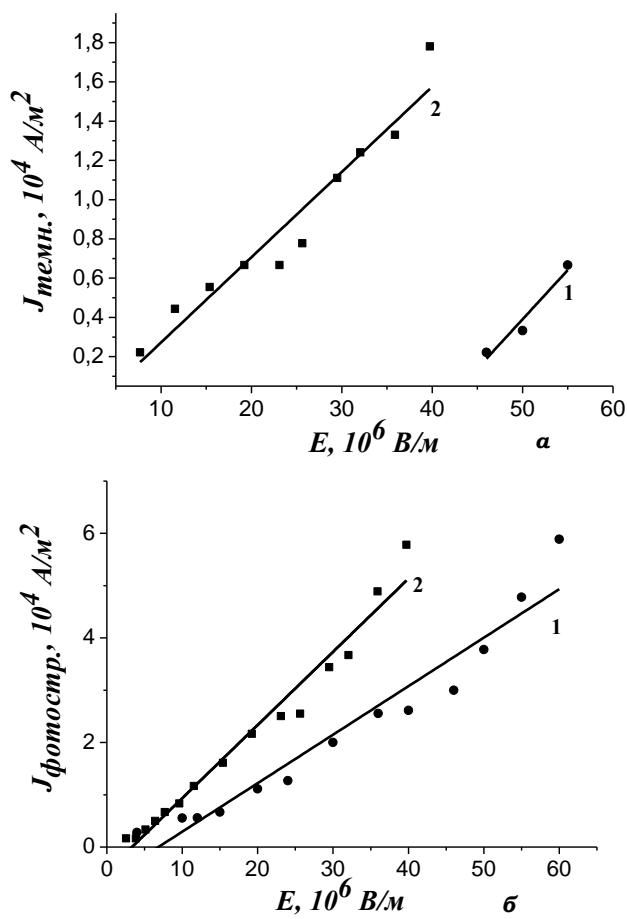


Рис. 4.12. Польові залежності густин темнового (а) та фотострумів (б) для політої плівки ПЕПК з 0,1(1) та 3,0 ваг.% C_{60} (2) ($d = 1$ мкм).

Видно, що за меншого вмісту молекул C_{60} темновий струм виникає лише за великих значень напруженості електричного поля E . В зразках з 3 ваг.% C_{60} вже за значно менших величин E відбувається суттєве зростання густини

темнового струму. Під дією освітлення з'являється різке збільшення фотоструму для плівок з обома значеннями концентрацій молекул C_{60} , розпочинаючи з малих величин напруженості Е. Водночас збільшення вмісту фулеренів C_{60} до 3,0 ваг. % супроводжується більш різким зростанням фотоструму. Очевидно, що таке зростання фотопровідності є наслідком утворення в структурно-сенсибілізованих плівках КПЗ, які одночасно відіграють роль центрів поглинання, центрів фотогенерації носіїв заряду та приймають участь в створенні зон транспорту дірок і електронів при їх дисоціації з ЕДП [226].

Разом з тим, механізми дисоціації ЕДП, і особливо термалізації при фотогенерації носіїв заряду в розглянутих нанокомпозитах на основі молекулярних напівпровідників, вивчені недостатньо.

Відомо, що в аморфних молекулярних напівпровідниках (АМН) на основі карбазолмістких полімерів перший етап фотогенерації реалізується за час 10^{-12} - 10^{-11} с. Протягом цього часу в центрі фотогенерації після поглинання кванту світла виникає нейтральний екситоноподібний стан, який завдяки автоіонізації переходить в розігріту нерівноважну пару носіїв заряду. Утворена збуджена пара втрачає надлишок енергії, завдяки непружній взаємодії із сусідніми молекулами. Протягом часу термалізації t_T дірка і електрон ЕДП розділяються на відстань, що дорівнює довжині термалізації r_T . Процес термалізації вважається завершеним, коли надлишкова енергія нерівноважної пари носіїв зарядів зменшується до такого значення ΔW , при якому взаємодія носіїв цієї пари з оточуючими молекулами стає пружною. Дослідження показують, що довжина термалізації r_T і відповідно квантовий вихід фотогенерації носіїв заряду η залежать від довжини збуджуючого світла λ .

На рис. 4.13 показано спектральну залежність квантового виходу $\eta(\lambda)$ для АМН на основі ПВК з ТНФ.

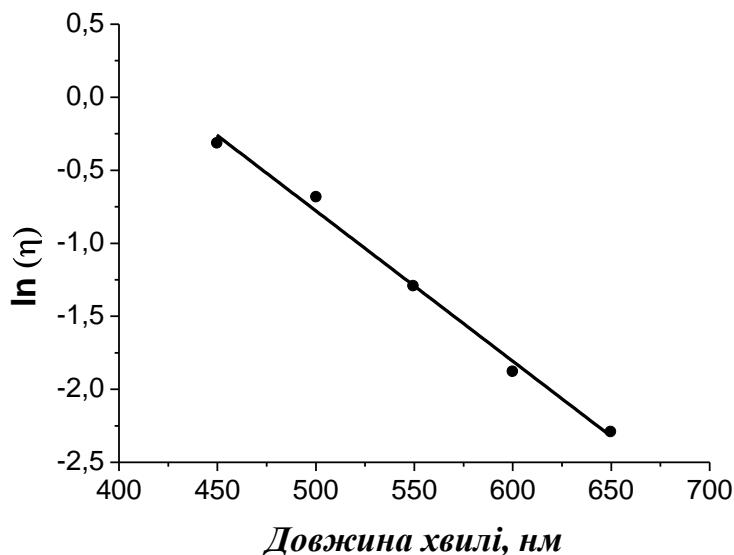


Рис. 4.13. Спектральна залежність квантового виходу фотогенерації носіїв заряду від довжини хвилі збуджуючого світла для плівки ПВК з 5 мол. % ТНФ.

Видно, що зі зменшенням довжини хвилі квантовий вихід η зростає, оскільки збільшується відстань r_T . В таблиці 4.1 показано, що із зміною η і r_T також змінюються спектральна чутливість $S(\lambda)$ та коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$.

Таблиця 4.1

Значення спектральної чутливості S , коефіцієнта поглинання α та квантового виходу η при довжинах хвилі збуджуючого світла 550 і 700 нм для АМН на основі ПВК і ПЕПК з 3,0 мол. % ТНФ

Фотопроприйник	Енергія іонізації I_D , eВ	Енергія спорідненості до електрона A_A , сенсиблізатора ТНФ, eВ	S , м ² /Дж		α , %		$\frac{\eta(550)}{\eta(700)}$
			$\lambda=700$ нм	$\lambda=550$ нм	$\lambda=700$ нм	$\lambda=550$ нм	
ПВК	7,6	2,05	0,16	3,0	20	60	6
ПЕПК	7,6		0,15	5,0	10	70	5,2

Вказані параметри S та α викликають особливий інтерес, оскільки вони в першу чергу визначаються процесами термалізації, а не всією сукупністю процесів, які впливають на фотогенерацію носіїв заряду. З одержаних значень $S(550)$, $S(700)$ і $\alpha(550)$, $\alpha(700)$ можна визначити зміни квантового виходу $\eta(550)/\eta(700)$ з наступного виразу:

$$\frac{\eta(550)}{\eta(700)} = \frac{S(550)/S(700)}{\alpha(550)/\alpha(700)}.$$

Видно, що із зменшенням довжини хвилі спектральна чутливість S , коефіцієнт поглинання α та квантовий вихід η зростають. До речі, для сенсибілізаторів з більшим значенням енергії спорідненості до електронів A_A величини S , α і η у плівках ПВК і ПЕПК зростають менше.

Таким чином, процеси термалізації, які можуть бути охарактеризовані із спектральної залежності величин S , α і η , суттєво залежать як від типу полімеру АМН, так і від вибраного сенсибілізатора і його вмісту. Оскільки модель Онзагера не може застосовуватися для термодинамічно нерівноважних процесів, то її можна використовувати лише для опису міграції дисоційованих носіїв заряду, а не для первого етапу їх фотогенерації, зв'язаного з термалізацією. Розгляд процесу термалізації викликає великі труднощі внаслідок відсутності даних про утворення і кінетику розпаду екситонних станів. У зв'язку із вказаними труднощами доцільно використати феноменологічну теоретичну модель з метою встановлення залежностей довжини r_T та часу t_T термалізації від температури, напруженості зовнішнього електричного поля, енергії падаючих квантів світла [227-231]. Дано модель термалізації електричних носіїв заряду передбачає розгляд протікання процесів розпаду екситонних станів, утворених в результаті поглинання світла середовищем з низьким рівнем рухливості зарядів у зовнішньому електричному полі. Вона побудована з врахуванням наступних наближень: центри фотогенерації є незалежними між собою, нерівноважні носії зарядів

розглядаються як частинки, що перебувають у термічній рівновазі із оточуючим середовищем, рух нерівноважних носіїв заряду визначається зовнішнім електричним полем, а швидкість їх генерації є наслідком розпаду екситонних станів і взаємодією цих зарядів з навколошнім середовищем. В основі вказаних наближень лежать результати зростання S , а і η від енергії падаючих квантів світла, що має бути обумовлено збільшенням r_T .

В спрощеному вигляді спектральна залежність квантового виходу фотогенерації носіїв заряду $\eta(\hbar\omega)$ для напівпровідників в околі власного поглинання світла можна записати:

$$\eta(\hbar\omega) = C(\hbar\omega - E_G^{ad})^n, n \approx \frac{2}{5},$$

де C – деяка функція температури і напруженості електричного поля, E_G^{ad} – ширина адіабатичної енергетичної щілини. На даний час задовільної моделі, яка підтверджує дане співвідношення, не існує.

В запропонованій феноменологічній моделі процесу термалізації відносна зміна енергії збудженого електрона $\Delta W_e/W_e$ за умови зміни енергії збуджуючого кванта світла $W_\phi = \hbar\omega$ записується:

$$\frac{\Delta W_e}{W_e} = \frac{\Delta W_\phi}{W_\phi - I_D + A_A + U'}$$

де U – потенціальна енергія збудженого електрона.

В такому представленні зміна енергії електрона враховує встановлений факт зменшення квантового виходу із збільшенням енергії спорідненості до електрона A_A . Видно, що при зменшенні величини A_A значення $\Delta W_e/W_e$ зростає, тобто залежність η від $\hbar\omega$ стає більш різкою. Можна очікувати, що при виборі структурним сенсибілізатором молекул C_{60} , для яких $A_A = 2,56$ eV, квантовий вихід полімерних напівпровідникових нанокомпозитів майже не залежить від

енергії $W_\phi = \hbar\omega$. Оскільки за великих значень енергії спорідненості до електрона A_A сенсибілізаторів ця залежність від $\hbar\omega$ незначна, то при феноменологічному підході можна знехтувати формою фононного спектру та особливостями взаємодії нерівноважного електрона із молекулами органічного напівпровідника. При такому спрощенні достатньо представити, що надлишкова енергія збудженого носія заряду зменшується із швидкістю, яка залежить від різниці температур цих носіїв та оточення. Припинення процесу термалізації відбувається тоді, коли стає неможливою непружна взаємодія носія із навколошнім середовищем, що має місце за малого перевищення ΔT температури збудженого носія по відношенню до температури оточуючих молекул T_0 [227-231].

Водночас припускається, що потенціальна енергія взаємодії збудженої частинки із оточенням в процесі термалізації не змінюється, а зовнішні поля малі або відсутні, і тому не впливають на цей процес. Для цього випадку надлишкова енергія нерівноважного носія заряду визначається його кінетичною енергією або температурою. Враховуючи вказане наближення, швидкість переміщення нерівноважного електрона $V(t)$ можна розрахувати з наступного виразу:

$$V(t) = \sqrt{\frac{3kT(t)}{m}},$$

де k – стала Больцмана, m – ефективна маса рівноважного носія заряду.

У випадку прямолінійного руху носія на етапі термалізації, довжину термалізації r_T можна визначити за допомогою співвідношення:

$$r_T = \int_0^{t_T} V(t) dt = \sqrt{\frac{3k}{m}} \int_0^{t_T} \sqrt{T(t)} dt.$$

В результаті припущення, що процес теплового переходу є ньютонівським, то значення $T(t)$ можна розрахувати із рівняння:

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{2\chi}{3k}[T(t) - T_0],$$

де χ – параметр, який визначає швидкість втрати надлишкової енергії нерівноважним збудженим носієм заряду. Значення цього параметра залежить від вигляду фононного спектру та особливостей взаємодії нерівноважного електрона з молекулами. В наведеному виразі коефіцієнт пропорційності χ розглядається як стала величина.

Для розв'язку кінетичного рівняння початкова умова при $t = 0$ вибирається у вигляді:

$$T_0 = \frac{2}{3k}(\hbar\omega - A_\rho),$$

де A_ρ – робота, необхідна для переходу у збуджений стан. Вона залежить від потенціалу іонізації I_D , енергії спорідненості до електрона A_A та енергії, необхідної для поляризаційної перебудови. При врахуванні початкової умови розв'язок кінетичного рівняння втрати надлишкової енергії нерівноважним електроном запишеться:

$$T(t) = T_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{2\chi}{3k}t\right)\right) + \frac{2}{3k} \cdot (\hbar\omega - A_\rho) \cdot \exp\left(-\frac{2\chi}{3k}t\right).$$

Враховуючи, що

$$T(t_T) = T_0 + \Delta T,$$

одержимо вираз для часу термалізації t_T :

$$t_T = \frac{3k}{2\chi} \cdot \ln \left[\frac{1}{\Delta T} \left(\frac{2 \cdot (\hbar\omega - A_\rho)}{3k} - T_0 \right) \right].$$

Якщо одержане значення t_T підставити у вираз для r_T , то отримаємо величину довжини термалізації у вигляді:

$$r_T = \sqrt{\frac{2}{m}(\hbar\omega - A_\rho)} \frac{3k}{\chi} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta T}{\frac{2 \cdot (\hbar\omega - A_\rho)}{3k} - T_0}} \right].$$

У виразах для t_T та r_T фігурує невизначений коефіцієнт χ , який відсутній у відношенні r_T/t_T :

$$\frac{r_T}{t_T} = \frac{2 \sqrt{\frac{2}{m} \cdot (\hbar\omega - A_\rho)}}{\ln \left(\frac{1}{\Delta T} \left(\frac{2 \cdot (\hbar\omega - A_\rho)}{3k_b} - T_0 \right) \right)} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta T}{\frac{2 \cdot (\hbar\omega - A_\rho)}{3k_b} - T_0}} \right].$$

На рис. 4.14 показано порівняння експериментальних та теоретичних значень r_T , розрахованих для пентацену в залежності від енергії квантів збуджуючого світла.

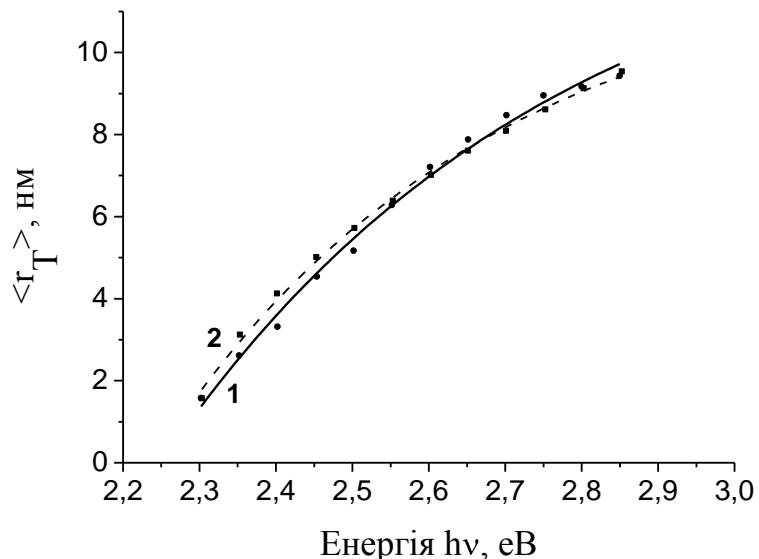


Рис. 4.14. Експериментальна (1) та теоретична (2) спектральні залежності довжини термалізації для пентацену.

Видно, що навіть в рамках спрощеної феноменологічної моделі для розрахунку $\langle r_T \rangle$ має місце добре узгодження результатів у всьому розглянутому діапазоні енергій.

Використання спрощеної моделі також правильно описує характер збільшення $\langle r_T \rangle$ від напруженості електричного поля, рис. 4.15.

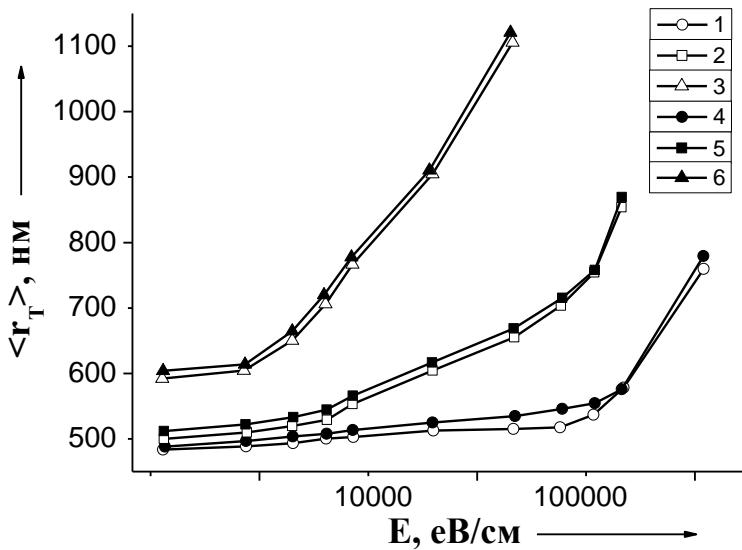


Рис. 4.15. Експериментальні польові залежності r_T для ПВК з 5 мол % ТНФ при збудженні світлом з енергією 2,5 (1), 2,6 (2), 2,8 eВ (3) та теоретичні (4, 5, 6).

Значення r_T не визначається безпосередньо з експериментальних досліджень, а встановлюється з результатів вимірювання величини квантового виходу фотогенерації $\eta(\hbar\omega)$ в моделі Онзагера, тобто співвідношення:

$$\eta(\hbar\omega) = \frac{\Phi_0}{2\gamma \langle r_T \rangle} \exp\left[\frac{r_c}{\langle r_T \rangle}\right] \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{r_c}{\langle r_T \rangle}\right)^m}{m!}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \exp(-2\gamma \langle r_T \rangle) \cdot \sum_{k=0}^{m \neq n} \frac{(2\gamma \langle r_T \rangle)^k}{k!} \right],$$

де Φ_0 – квантовий вихід первинного процесу автоіонізації, r_c і γ дорівнюють

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT}, \gamma = \frac{eE}{2kT}$$

де ϵ – діелектрична проникливість середовища, ϵ_0 – діелектрична стала.

Розглянуте узгодження спектральних і польових залежностей експериментальних та теоретичних значень довжини термалізації r_T вказує на справедливість модифікованої моделі Пула-Френкеля, яка передбачає стрибковий механізм транспорту носіїв заряду під час процесу його

фотогенерації. Крім того, модифікована стала Пула-Френкеля в системі ПЕПК- C_{60} залежить від концентрації фулеренів, що пов'язано із змінами локальної діелектричної проникливості в околі центрів фотогенерації та формуванням молекулами C_{60} в таких центрах кулонівських пасток, наявність яких призводить до зменшення ролі тунельних процесів при дисоціації ЕДП [221-223, 231].

4.5. Радіаційно-стимульовані перетворення фотолюмінесценції в нанокомпозитах ПВК- C_{60} .

Іонізаційне опромінення полімерів супроводжується різноманітними факторами, які включають утворення вільних радикалів, зшивками та деградацією макроланцюгів. Протікання вказаних процесів залежить від внутрішньомолекулярної і надмолекулярної структури полімерів, в тому числі присутності різних функціональних груп та молекулярних комплексів. Очевидно, як і у випадку структурної сенсибілізації, іонізуюче опромінення буде супроводжуватися перебудовою центрів випромінювання, в тому числі КПЗ, та каналів підведення до них елементарних збуджень. Вказані перебудова має суттєво залежати від концентрації і розподілу вздовж карбазольних ланцюгів КПЗ, створених за участі молекул C_{60} . На рис. 4.16 наведено спектри ФЛ для осаджених плівок ПВК та після їх електронного опромінення ($E_e = 1,8 \text{ MeV}$) з дозою поглинання 2,0 МГр [232].

Смуги ФЛ для осаджених ПВК, яку пов'язують з генерацією в карбазольних ядрах макромолекул триплетних екситонів та їх міграцією вздовж полімерного ланцюга з подальшою дезактивацією енергії електронних збуджень фотооксидами, під дією електронного опромінення суттєво перебудовується. Так, після опромінення з дозою поглинання 2,0 МГр зникає структура смуги ФЛ. Виникає нова інтенсивна компонента випромінювання біля 641 нм. Водночас інтенсивність компоненти з максимумом поблизу 681 нм сильно зменшується, що призводить до значної перебудови довгохвильової частини спектру. Можна припустити, що гасіння довгохвильової фосфоресценції є наслідком виникнення зшивок між π -спряженими ядрами вздовж макромолекул ПВК, які перешкоджають електрон-дірковій

рекомбінації. Зменшення рекомбінації цих пар обумовлено створенням за рахунок зшитих карбазольних ядер ефективних каналів транспорту Т-екситонів, які сприяють їх анігіляції.

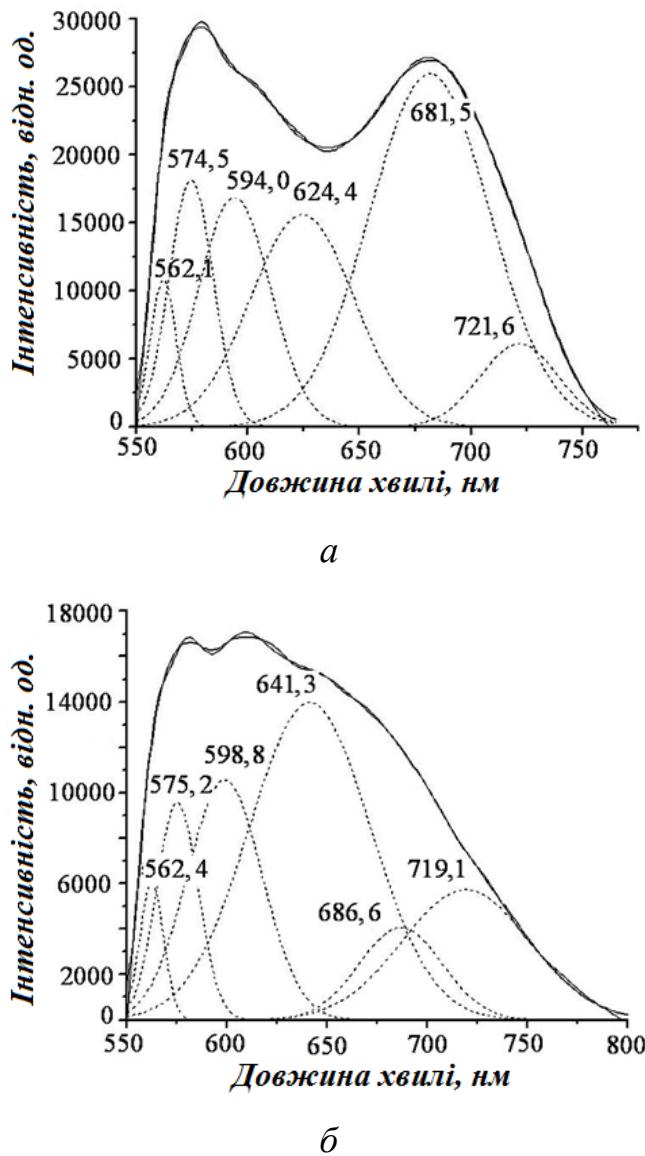


Рис. 4.16. Спектри ФЛ та компоненти їх розкладу для осадженої плівки ПВК у вихідному стані (а) та після електронного опромінення з дозою поглинання 2,0 МГр (б) ($\text{Si}(100)$, $d = 100 \text{ нм}$, $\lambda = 514,5 \text{ нм}$, $E_e = 1,8 \text{ MeB}$, $T = 77 \text{ K}$).

При структурній сенсибілізації полімерів ПВК молекулами C_{60} поведінка спектрів ФЛ суттєво змінюється, особливо за високих концентрацій

наповнювача, за яких має місце ефективне формування КПЗ. Можна очікувати, що іонізаційне опромінення для таких нанокомпозитів буде впливати на поведінку довгохвильової області спектру ФЛ, пов'язаної з перебудовою існуючих центрів випромінювання, а саме КПЗ та фулеритів.

У випадку збільшення вмісту молекул фулеренів C_{60} до 4,0 ваг.% спектр ФЛ подібний до аналогічного спектру для нанокомпозиту ПВК з 3,0 ваг.% C_{60} , але видно, що має місце подальше пригнічення випромінювання, зв'язаного з карбазольними ядрами полімеру, рис. 4.17.

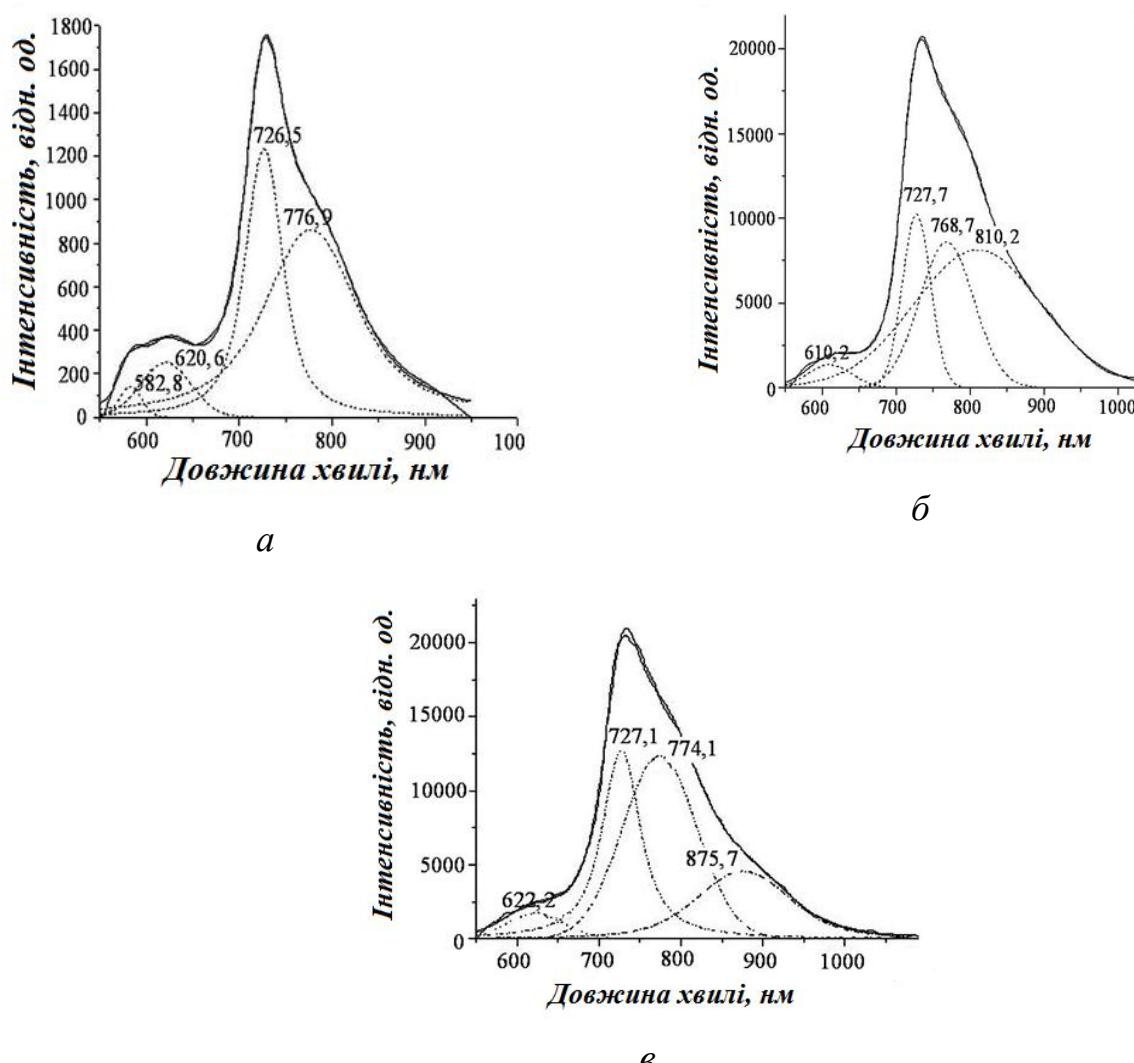


Рис. 4.17. Спектри ФЛ для осадженої плівки нанокомпозиту ПВК з 4,0 ваг.% C_{60} у вихідному стані (а) та після електронного опромінення з дозами поглинання 3,0 МГр (б) та 6,0 МГр (в). ($Si(100)$, $d = 100$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeV, $T = 77$ К).

Водночас інтенсивності смуг, що відповідають КПЗ та фулеренам, зберігаються. При цьому особливо помітною є компонента випромінювання поблизу 777 нм, яка ймовірно зв'язана з переходом з триплетного стану КПЗ. В результаті електронного опромінення всі смуги випромінювання зазнають пригнічення і, в першу чергу, поблизу 728 нм, а отже має місце перебудова центрів випромінювання, в тому числі внаслідок деградації КПЗ і виникнення нових каналів дезактивації елементарних збуджень за рахунок триплетних переходів в молекулах C_{60} . Із збільшенням дози поглинання вказані процеси зберігаються.

Незважаючи на радіаційно-стимульовані перетворення центрів випромінювання, в тому числі перебудову і деградацію КПЗ, спектри ФЛ нанокомпозитів ПВК з молекулами C_{60} у довгохвильовій області, в першу чергу, визначаються структурною сенсибілізацією. Якщо за малих концентрацій фулеренів ще зберігається випромінювання мономерних ланок полімеру, то з підвищенням вмісту молекул C_{60} воно майже зникає і зберігається лише флуоресцентне та фосфоресцентне випромінювання, зв'язане з новими центрами, а саме КПЗ та фулеренами. За великого вмісту молекул C_{60} навіть значні дози поглинання 6,0 МГр електронного опромінення мало вливають на перебудову спектрів ФЛ, а отже на існуючі центри випромінювання.

Більші зміни зазнає спектр ФЛ у випадку опромінення нанокомпозитів ПВК- C_{60} іонами проміжних енергій та за великих флюенсів, рис. 4.18.

Видно, що зазнає суттєвого гасіння випромінювання, обумовлене КПЗ та фулеренами, оскільки інтенсивність смуги ФЛ поблизу 740 нм мало відрізняється від інтенсивностей компонент випромінювання в довгохвильовій області. Таким чином, з'являється більш суттєва в порівнянні з електронним опроміненням деградація КПЗ, яка супроводжується виникненням ефективних інтеркомбінаційних переходів до триплетних станів КПЗ і молекул C_{60} і, як наслідок, до зміщення спектру ФЛ у довгохвильову область.

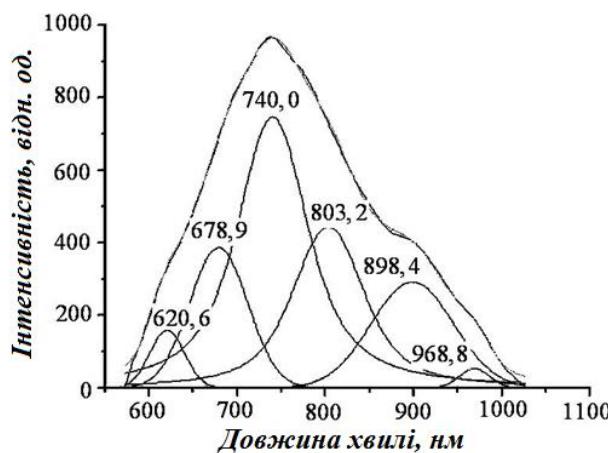


Рис.4.18. Спектр ФЛ та його розклад на компоненти для осадженої плівки нанокомпозиту ПВК з 2,0 ваг.% C_{60} після опромінення іонами Cu^+ з енергією $E_{Cu} = 140\text{кеВ}$. ($Si(100)$, $d = 100 \text{ нм}$, $\lambda = 514,5 \text{ нм}$, $\Phi = 4,4 \cdot 10^{14} \text{ іон/см}^2$, $T = 77 \text{ К}$).

Варто зазначити, що зміна в структурі КПЗ при радіаційних пошкодженнях призводить до перетворень в нанокомпозитах фотогенераційних центрів. Така перебудова фотогенераційних центрів впливає на характер термалізації збуджених електронів і як наслідок на умови створення ЕДП та їх дисоціацію.

До речі, як видно з рис. 4.19, про незмінність електронної структури нанокомпозитів ПВК з 3,0 ваг. % C_{60} після високоенергетичного опромінення можна судити з розгляду спектральної залежності оптичної провідності.

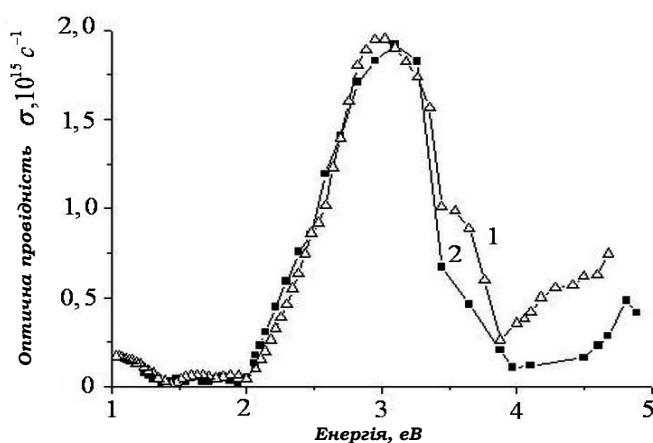


Рис. 4.19. Спектри оптичної провідності осадженої плівки полімеру ПВК з 3,0 ваг. % C_{60} у вихідному стані (1) та після електронного опромінення з дозою поглинання 6,0 МГр(2). ($Si(100)$, $d = 100 \text{ нм}$, $E_e = 1,8 \text{ MeB}$, $T = 77 \text{ K}$)

Очевидно, що у випадку значних радіаційних пошкоджень, які виникають при високоенергетичному іонному опроміненні за великих значень флюенсів, можна очікувати ефект деструкції як полімерних макромолекул, так і допуючих молекул C_{60} .

На рис. 4.20 приведено вигляд спектрів фотолюмінесценції нанокомпозиту полімерів ПВК після опромінення іонами міді.

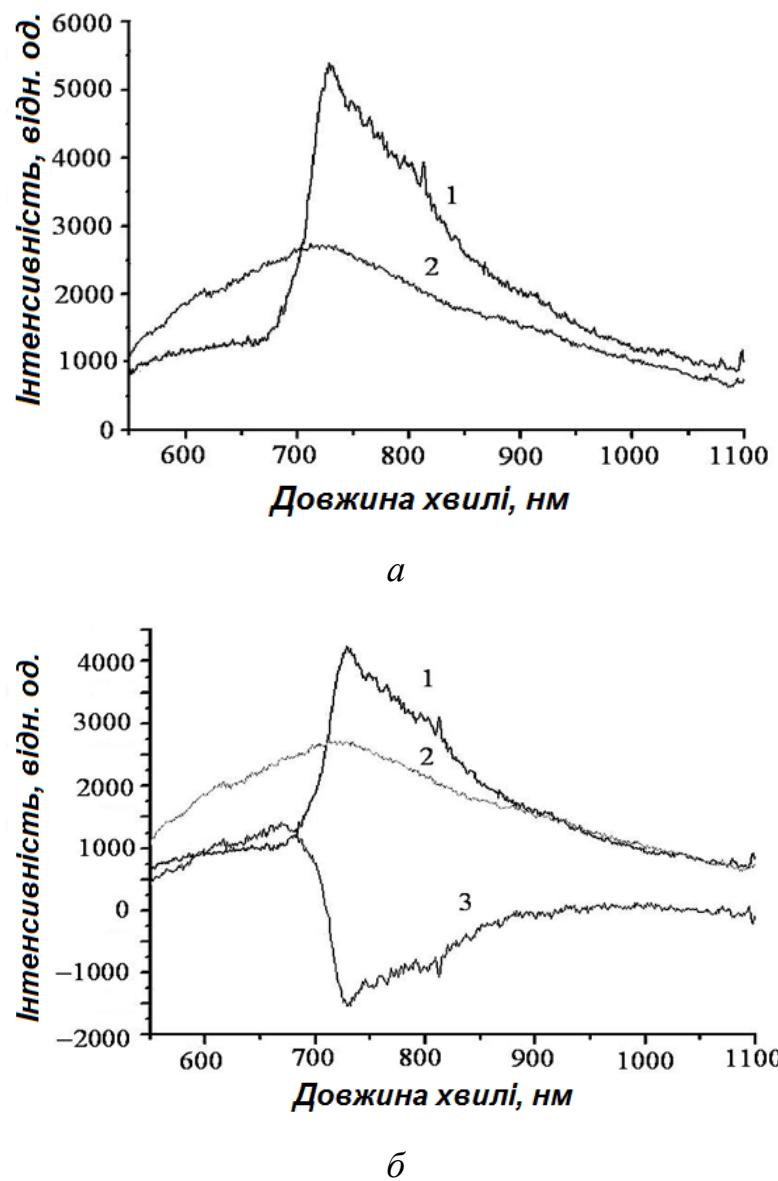


Рис. 4.20. Спектри ФЛ осадженої плівки нанокомпозиту полімерів ПВК з 2,0 ваг. % C_{60} (а) для вихідного (1) та опроміненого іонами Cu (2) зразків та нормовані спектри (1, 2), а також різниця інтенсивностей між опроміненим та неопроміненим зразками (3) (б) ($Si(100)$, $d = 100$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_{Cu} = 140$ кеВ, $\Phi = 4,2 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 , $T = 77$ К).

Підвищення концентрації фулеренів мало впливає на зміни в спектрах флюоресценції під дією іонного опромінення і також пов'язане зі значними радіаційними пошкодженнями фулеренів, рис. 4.21.

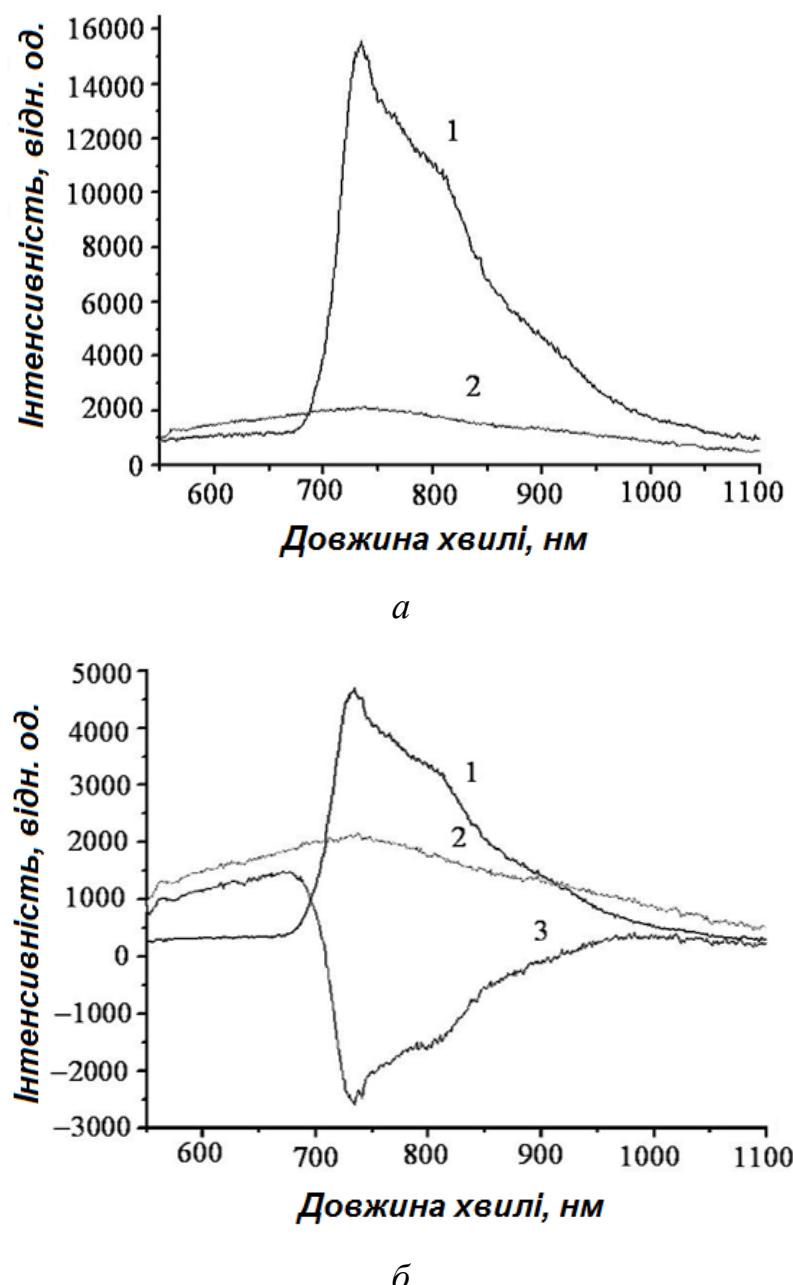


Рис. 4.21. Спектри фотолюмінесценції осадженої плівки нанокомпозиту полімерів ПВК з 3,0 ваг. % C_{60} для вихідного (1) та опроміненого іонами Cu (2) зразків (*a*) та відповідні їм нормовані спектри (1, 2), а також різниця інтенсивностей між опроміненим та неопроміненим зразками (3) (*б*). ($\text{Si}(100)$, $d = 100$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_{\text{Cu}} = 140$ кеВ, $\Phi = 4,2 \cdot 10^{14}$ іон/ см^2 , $T = 77$ К).

Як і для зразка з 2,0 ваг. % C₆₀, має місце особливо сильна відмінність в інтенсивностях люмінесценції вказаних нанокомпозитів в діапазоні довжин хвиль випромінювання фулеренів C₆₀ в синглетному стані, що свідчить про суттєве радіаційне пошкодження молекулярних комплексів Cz⁺ – C₆₀⁻. Необхідно відмітити, що підвищення концентрації молекул C₆₀ до 3,0 ваг. % збільшує інтенсивність компонент фотолюмінесценції, розміщених в довгохвильовій області спектра.

Опромінення іонами міді призводить до значного розширення смуги фотолюмінесценції, яке пояснюється появою нових компонент випромінювання як в короткохвильовому, так і в довгохвильовому діапазонах. Особливо це помітно у довгохвильовій частині смуги фотолюмінесценції. Таке зміщення спектру фотолюмінесценції в бік переходів з смуг триплетних станів молекул C₆₀ свідчить, що навіть за значних концентрацій фулеренів спостерігається вплив іонного опромінення, пов'язаний з виникненням інтеркомбінаційних переходів фулеренів з синглетного стану в триплетний стан.

4.6. Висновки до Розділу 4.

- Показано, що в плівках карбазолмістких полімерів ПВК, ПЕПК, структурно сенсибілізованих фулеренами C₆₀, виникають КПЗ (Cz^{+δ} - C₆₀^{-δ}). Їх присутність призводить до зростання оптичного поглинання в довгохвильовій області спектру.
- Створення фулеренів, які викликані появою донор-акцепторної взаємодії, супроводжується різким падінням інтенсивності найбільш структурочутливої смуги радіальної коливної моди F_u(1), і зростанням інтенсивності лінії F_u(2), а також зміщенням і суттєвим розширенням смуги F_u(4).
- З виникненням у плівках нанокомпозитів ПВК з фулеренами C₆₀ комплексів з перенесенням заряду в спектрах ФЛ крім випромінювання, обумовленого довгохвильовою фосфорисценцією фотооксидами і

ексиплексами, з'являються смуги з перенесенням заряду та випромінювання пов'язане з релаксацією електронних збуджень молекул C₆₀.

- З появою КПЗ виникає значне зростання темнового і фотострумів.
- У випадку іонізаційного опромінення електронами, а особливо, іонами Cu⁺ з високим флюенсом, відбувається радіаційно-стимульована перебудова КПЗ, яка полягає у виникненні нових каналів дезактивації електронних збуджень, викликаних у тому числі деградацією фотогенераційних центрів.

Основні результати Розділу 4 опубліковані автором в роботах [209-213, 215, 219-223, 225-232].

РОЗДІЛ 5

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБКАХ

5.1. Структура і симетрія коливних станів вуглецевих нанотрубок.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) належать до нанорозмірних систем з одновимірною (1D) періодичністю структури з рядом незвичайних фізичних властивостей. Основним структурним елементом вуглецевих нанотрубок є один, два, або велике число графенових шарів. У випадку одного шару такі ВНТ називають одностінними (ОВНТ), а за наявності в нанорозмірній системі значної кількості графенових шарів останні належать до багатостінних ВНТ (БВНТ).

Оскільки будова вуглецевих нанотрубок визначається наявністю згорнутих в циліндрі графенових шарів, то останні в значній мірі є відповідальними за їх властивості [233-241].

ОВНТ є результатом згортання в циліндр графенової площини. Водночас, в залежності від орієнтації графенової площини відносно осі нанотрубки при її згортанні виникають одновимірні системи з різною хіральністю. Найбільш відомими серед них є ОВНТ з крісельною та зигзаг хіральностями, рис. 5.1.

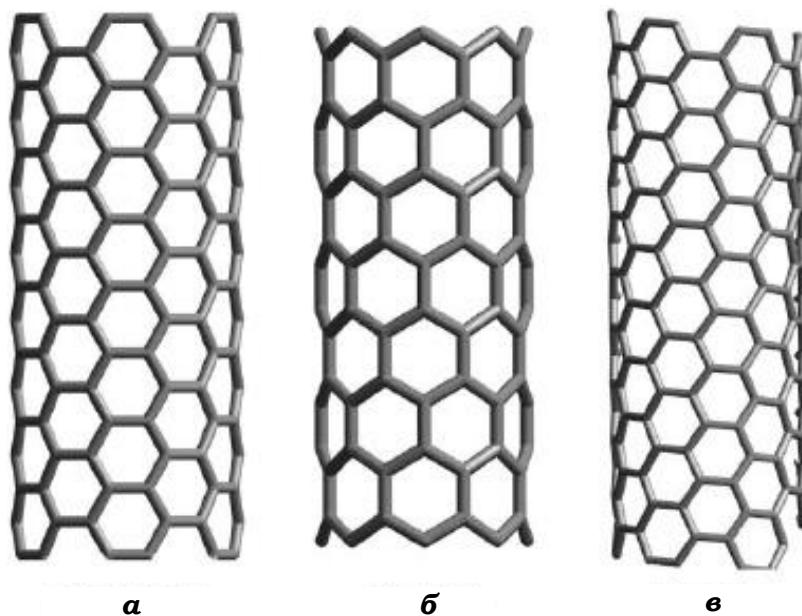


Рис. 5.1. Структура ОВНТ з крісельною (a), зигзаг (b) та довільною хіральностями (c).

Хіральність нанотрубок визначається символами (m, n), які відповідають координатам шестикутника, що внаслідок згортання графенової площини збігається з шестикутником, розміщеним на початку координат. Якщо $m \neq n$, то така ОВНТ має довільну хіральність. Для крісельної нанотрубки обидва індекси збігаються, $m = n$. У випадку, коли індекс $n = 0$, то така ОВНТ належить до нанотрубок із зигзаг хіральністю.

Багатостінні ВНТ представляють собою набір коаксіально укладених один в одного циліндричних графенових шарів, відстань між якими (0,34 нм) близька до міжплощинної відстані в γ -C, рис. 5.2.

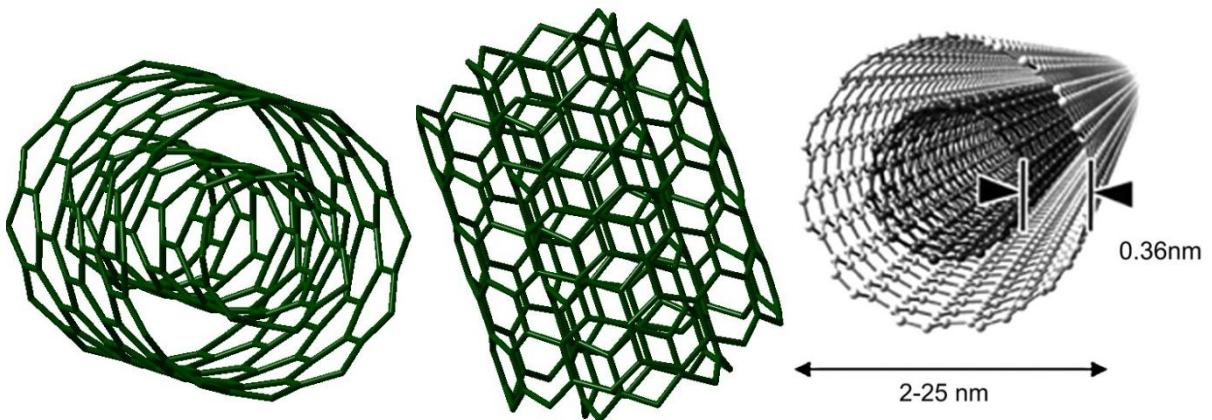


Рис. 5.2. Структура багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ).

Значення хіральності ВНТ визначають їх діаметр та електронну структуру, яка формується внаслідок гіbridизації 2s- і 2p- станів електронів атома вуглецю. При цьому 2s-електрони заповнюють стани нижче рівня Фермі, а 2p-електрони поблизу цього рівня. Із зміною хіральності ширина забороненої зони також зазнає змін, за яких ОВНТ характеризуються напівпровідниковою або металевою провідністю.

Разом з тим, симетрія та число коливних мод, активних в спектрах ІЧ-поглинання та КРС в залежності від хіральності для нескінчених за довжиною ОВНТ в окремих роботах визначалися різним чином.

Відомо, що симетрія крісельних (armchair) та зигзагних (zigzag) ОВНТ з відповідними напрямками ахіральності $(n, n)i(n, 0)$, які описуються однаковим значенням n , характеризуються одними і тими ж точковими групами P_{2nh} [305]. Водночас, необхідно враховувати, що структури, які описуються точковою групою P_{2nh} є різними в залежності від того парною або непарною є величина n . Оскільки розподіл фундаментальних коливних мод визначається структурою ОВНТ, тобто їх хіральністю, то для одного типу симетрії груп P_{2nh} він буде відрізнятися в залежності від парності n . Очевидно, що ці відмінності можна очікувати також для крісельних і зигзагних ВНТ, що відрізняються хіральністю, з непарним n . Для спрощення розрахунків по встановленню розподілу фундаментальних коливних мод були вибрані крісельні ОВНТ (3,3) та зигзагні ВНТ (3,0) структура яких різна.

Вказані відмінності в структурах для крісельної (3,3) і зигзагної (3,0) ОВНТ показано на рис. 5.3 та рис. 5.4 [244].

На фрагментах структур вказані номери атомів вуглецю, які входять до елементарних комірок крісельної та зигзагної ВНТ. Осями елементарних комірок u_2 вибрано напрямки, що лежать в перпендикулярних до осей трубок площинах, в яких знаходяться центри інверсії i . Ці площини $\sigma(i)$ не є площинами симетрії нанотрубок, оскільки площини симетрії σ_h розташовані перпендикулярно до осей трубок і паралельно площинам $\sigma(i)$.

На рис. 5.3 і рис. 5.4 розміщення всіх інших елементів симетрії, а також вказаної точкової групи P_{6h} показано відносно атомних структур крісельної та зигзагної ОВНТ з $n=3$. Елементарні комірки, відраховані від площин $\sigma(i)$ і виділені тонкими лініями. На цих рисунках також зображені ортогональні базисні вектори зміщень атомів з положень рівноваги \vec{z}_i , \vec{u}_i та \vec{v}_i , що направлені вздовж осей ОВНТ, вздовж їх радіусів та перпендикулярно до обох вказаних напрямків. На рис. 5.3 (б) вони вказані для атомів 1, 2, 3, а на рис. 5.4 (б) - для атомів 1, 1', 2, 2', 3, 3'.

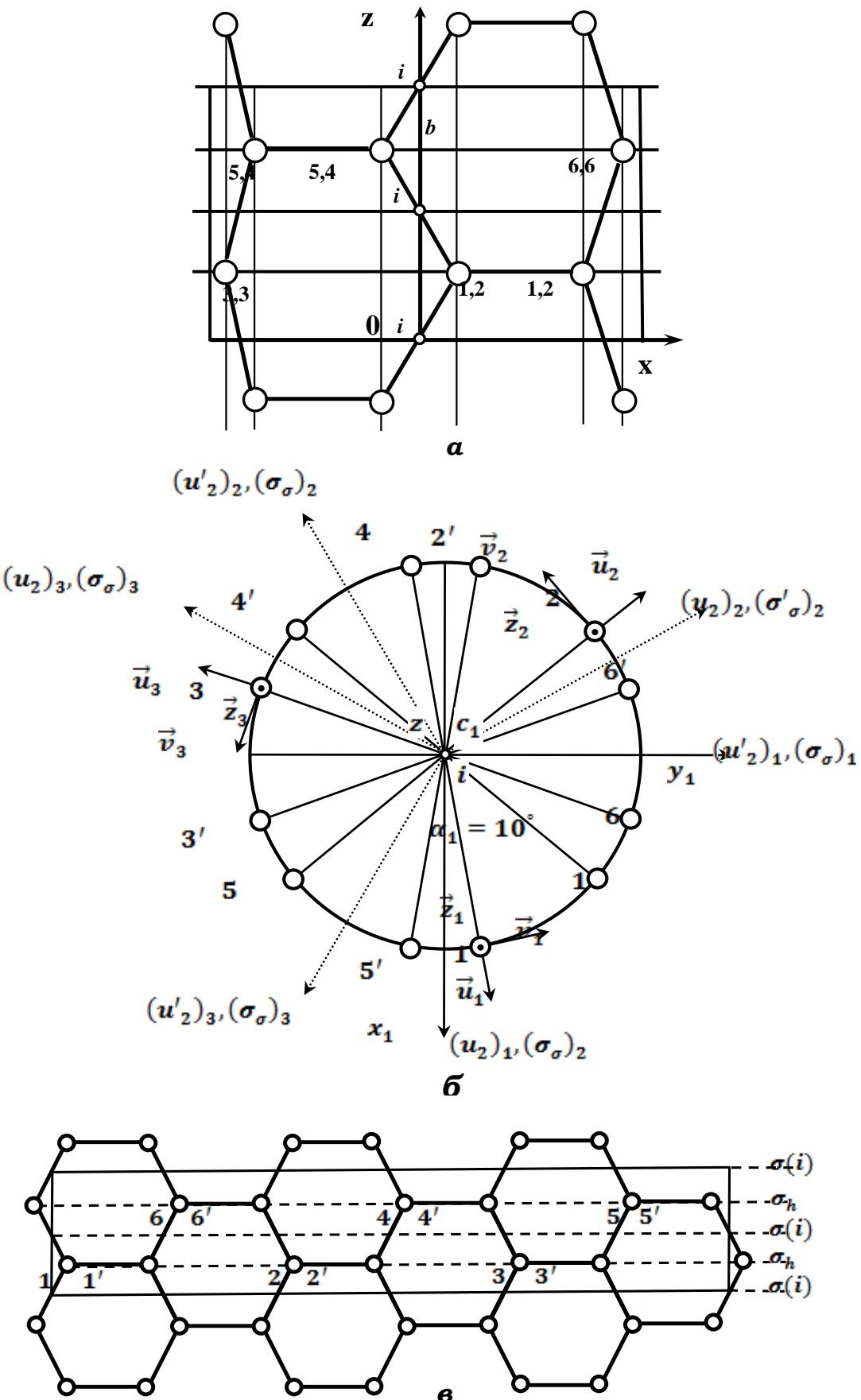


Рис. 5.3. Фрагмент структури в двох проекціях (*a*, *b*) та розгортка цього фрагменту (*c*) для крісельної (3,3) ОВНТ.

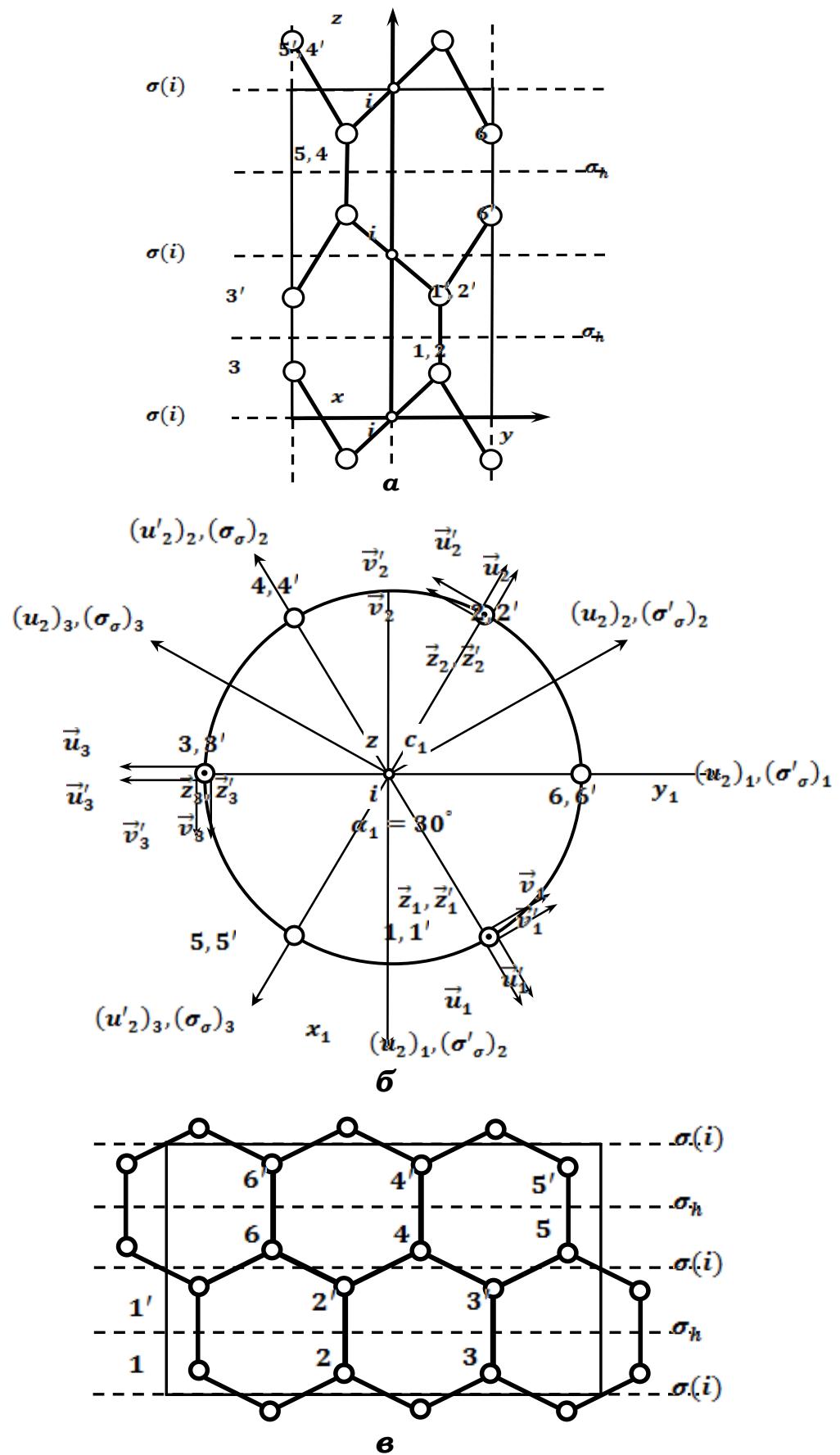


Рис. 5.4. Фрагмент структури в двох проекціях (а, б) та розгортка цього фрагменту (в) для зигзагної (3,0) ОВНТ.

За незвідними представленнями точкової групи P_{6h} розподіл фундаментальних коливних мод по симетрії для крісельних ВНТ (3,3) запишеться:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{кол}}(3,3) = & 2A_1^+ + A_1^- + A_2^+ + 2A_2^- + 2A_3^+ + A_3^- + A_4^+ + 2A_4^- + \\ & + 4E_1^+ + 2E_1^- + 2E_2^+ + 4E_2^-\end{aligned}$$

Цей же розподіл для зигзагних ВНТ (3,0) має вигляд:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{кол}}(3,0) = & 2A_1^+ + A_1^- + 2A_2^+ + A_2^- + A_3^+ + 2A_3^- + A_4^+ + 2A_4^- + \\ & + 3E_1^+ + 3E_1^- + 3E_2^+ + 3E_2^-\end{aligned}$$

Для однакових за симетрією крісельних і зигзагних ВНТ ці розподіли включають три моди невласних коливань акустичного типу, які для $\vec{k} = 0$ відповідають зміщенням трубок (трансляціям всіх атомів вуглецю) вздовж координатних осей OZ і OX , OY :

$$\Gamma_{ak}(3,3) = \Gamma_{ak}(3,0) = A_3^- + E_2^-$$

Коливна мода E_2^- є двократно вироджена. В даному розподілі також є одна коливна мода при $\vec{k} = 0$, яка відповідає поворотам (ротаціям) трубок в цілому навколо їх осей, так звана мода невласних коливань торсійного типу. Зазначимо, що вісь трубки співпадає з осями згортки графенового шару, в даному випадку навколо координатної осі OZ . Для моди торсійного типу розподіл має вигляд:

$$\Gamma_{\text{topc}}(3,3) = \Gamma_{\text{topc}}(3,0) = A_3^+$$

За вилучення мод акустичного і торсійного типів, розподіл оптичних коливних мод по симетрії для крісельних ВНТ запишеться:

$$\Gamma_{\text{опт}}(3,3) = 2A_1^+ + A_1^- + A_2^+ + 2A_2^- + A_3^+ + A_4^+ + 2A_4^- + 4E_1^+ + 2E_1^- + 2E_2^+ + 3E_2^-$$

У випадку зигзагних ВНТ одержимо

$$\Gamma_{\text{опт}}(3,0) = 2A_1^+ + A_1^- + 2A_2^+ + A_2^- + A_3^+ + A_4^+ + 2A_4^- + 3E_1^+ + 3E_1^- + 3E_2^+ + 2E_2^-$$

В спектрах КРС для обох типів нанотрубок активні 8 фундаментальних нормальніх коливних мод або з врахуванням кратностей виродження по 14

фундаментальних коливних мод. Водночас, симетрія цих коливних мод для ВНТ крісельного (3,3) і зигзагного (3,0) типів відрізняється:

$$\Gamma_{\text{КРС}}(3,3) = 2A_1^+ + 4E_1^+ + 2E_2^+$$

$$\Gamma_{\text{КРС}}(3,0) = 2A_1^+ + 3E_1^+ + 3E_2^+$$

До речі, в спектрах ІЧ поглинання для обох типів ВНТ активні лише по 3 фундаментальні коливні моди, але з різними симетріями:

$$\Gamma_{\text{ІЧ}}(3,3) = 3E_2^-$$

$$\Gamma_{\text{ІЧ}}(3,0) = A_3^- + 2E_2^-$$

З врахуванням кратності виродження в спектрі ІЧ-поглинання крісельних нанотрубок (3,3) активні шість фундаментальних нормальних коливань, а в аналогічному спектрі зигзагних ВНТ (3,0) п'ять фундаментальних коливних мод.

Із застосуванням операторів проектування на незвідні представлення точкової групи P_{6h} були визначені форми нормальних коливань для невироджених і вироджених фундаментальних коливних мод різної симетрії.

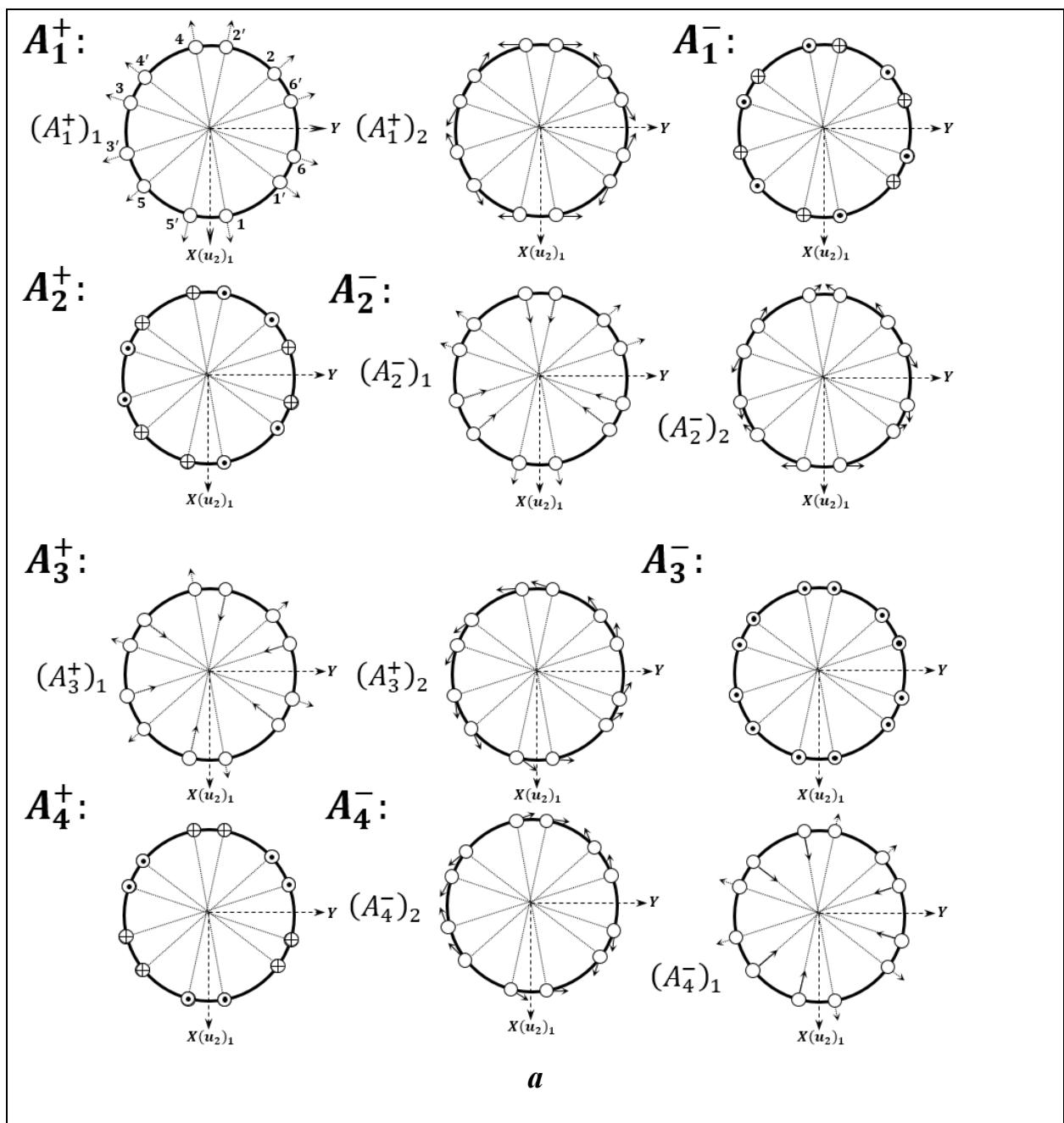
Графічні зображення форми нормальних коливань фундаментальних мод для нескінченної крісельної С-ОВНТ (3,3) наведено на рис. 5.5.

Видно, що дві фундаментальні коливні моди симетрії A_1^+ відповідають “дихальному” коливанню (мода $((A_1^+)_1)$, при якому всі атоми вуглецю елементарної комірки нанотрубки зміщуються перпендикулярно до осі С-ОВНТ і синфазно від центра ВНТ вздовж радіусів. “Дихальні” коливання моди $(A_1^+)_2$ також передбачають зміщення атомів вуглецю перпендикулярно осі ВНТ, але назустріч одному вздовж дотичних, які проведені перпендикулярно до рівних за величиною радіусів.

Мода $(A_3^+)_2$ відповідає невласним коливанням торсійної гілки коливань при $\vec{k} = 0$, а фундаментальна мода A_3^- обумовлена трансляційним коливанням (вздовж осі ВНТ) і пов’язана з невласним коливанням акустичної гілки. Фундаментальні моди коливань симетрії E_1^+ і E_2^- обумовлені коливаннями, за

яких атоми вуглецю зміщуються перпендикулярно до осі ВНТ. У випадку коливної моди симетрії E_2^+ атоми вуглецю зміщуються вздовж осі нанотрубки.

Для зигзагної С-ОВНТ (3, 0) фундаментальна коливна мода $(A_1^+)_2$ відповідає “дихальним” коливанням, а мода $(A_1^+)_1$ є “валентним” коливанням моди A_3^+ . Фундаментальні моди $(E_2^+)_2\alpha$ і $(E_2^+)_2\beta$ є компонентами трансляційного двоクратно виродженого коливання, які відповідають акустичним повздовжній і поперечним гілкам. Фундаментальна коливна мода A_3^+ є ротаційною і відповідає торсійній гілці коливань.



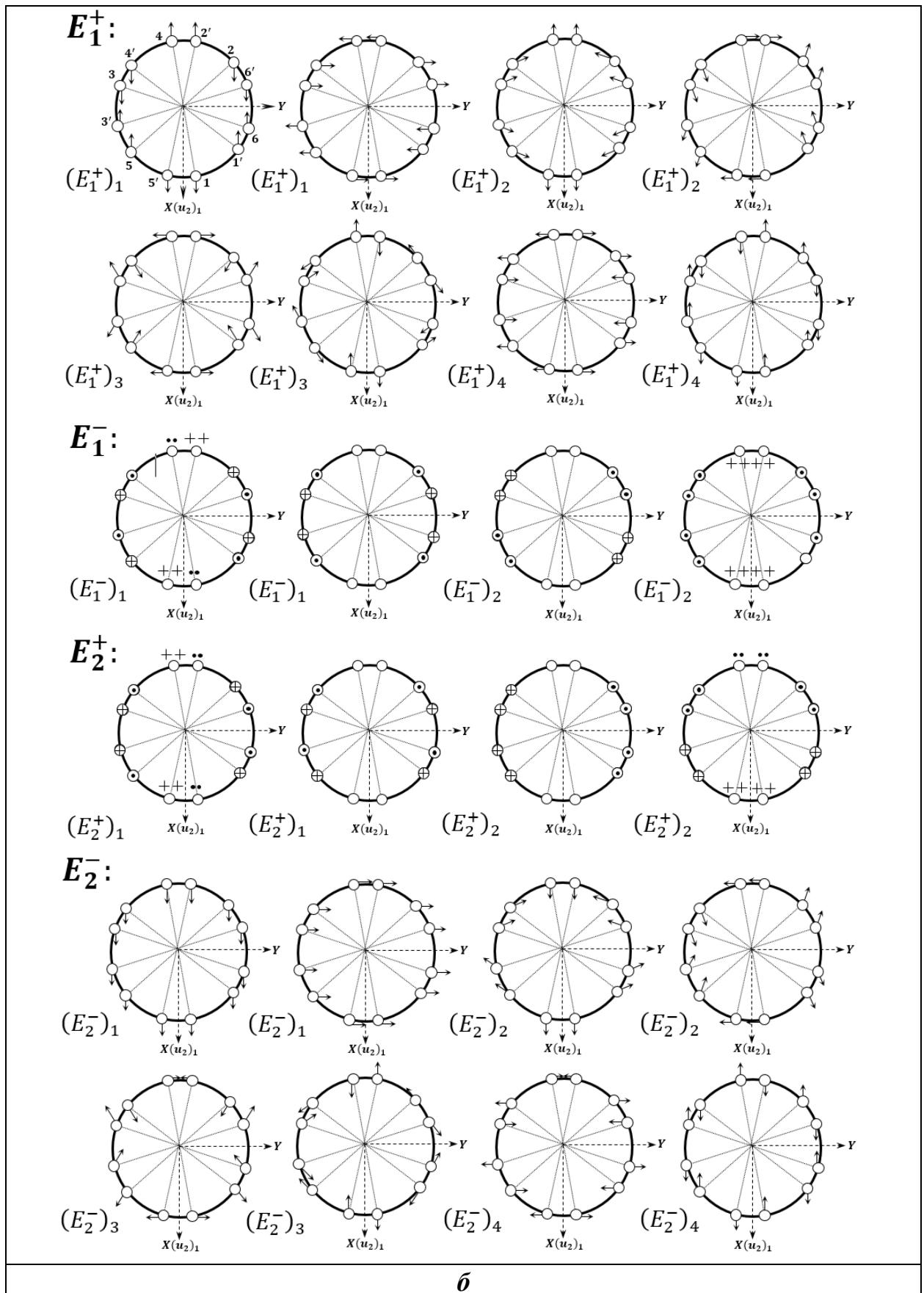


Рис. 5.5. Форми фундаментальних невироджених (а) і двократно вироджених (б) нормальніх коливань нескінченної крісельної С-ОВНТ (3,3).

На рис. 5.6 наведено спектр КРС одностінних вуглецевих нанотрубок (С-ОВНТ) [245].

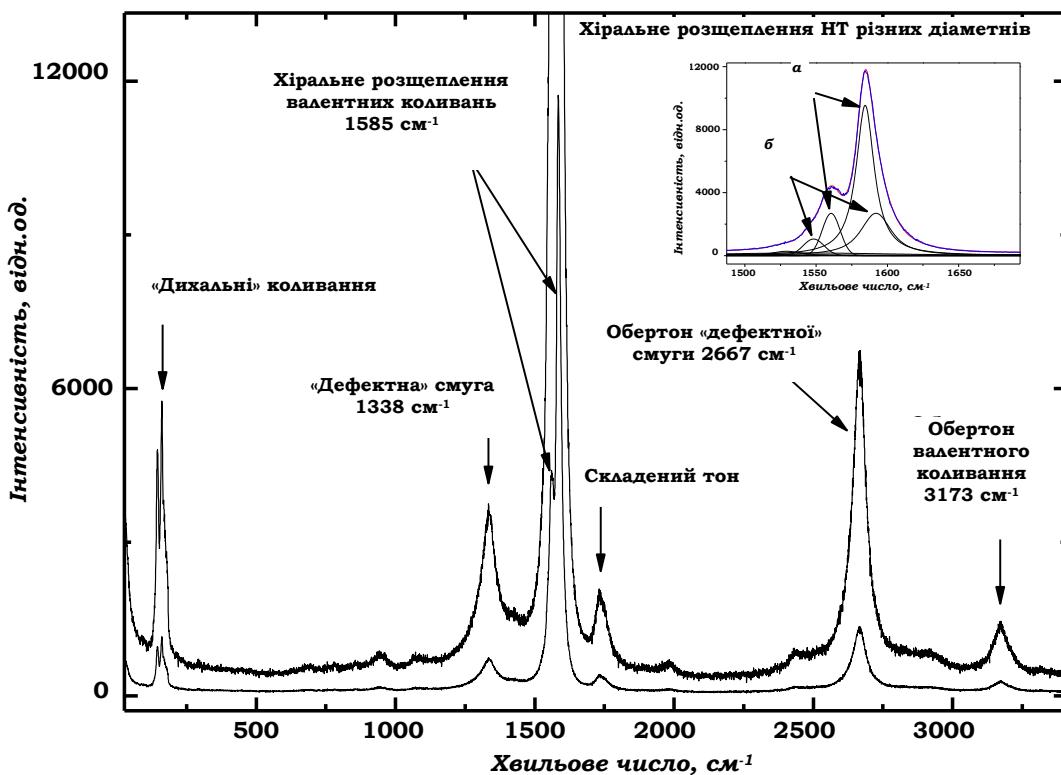


Рис. 5.6. Спектр КРС одностінних вуглецевих нанотрубок. (На вставці наведено розклад на компоненти в околі смуги валентних коливань 1585 cm^{-1}).

В спектрі КРС видно чотири дуже близькі смуги в низькочастотній області $145,7; 160,9; 170,2$ і $178,0\text{ cm}^{-1}$, смуги $1338, 1735, 2667, 3173\text{ cm}^{-1}$, а також дублетну смугу з компонентами $1560,5$ та $1584,4\text{ cm}^{-1}$. Низькочастотні смуги відповідають “дихальним” коливанням нанотрубок різного діаметра, а отже різної хіральності. Смуга 1585 cm^{-1} , яка розпадається на дублет $1560,5$ і $1584,4\text{ cm}^{-1}$, відповідає валентним коливанням С-ОВНТ. Оскільки нанотрубки відносяться до кристалічних структур, в яких має місце електрооптичний ангармонізм, то в спектрах КРС з’являються смуги складених тонів (1735 cm^{-1}) і обертонів (2667 і 3173 cm^{-1}). Смуга 1735 cm^{-1} є складеним тоном одного з низькочастотних “дихальних” коливань $160,9$ та однієї з компонент дублету валентних коливань $1584,4\text{ cm}^{-1}$. Коливні смуги 2667 та 3173 cm^{-1} є обертонами смуг 1338 та $1584,4\text{ cm}^{-1}$. При цьому смуга обертону 3173 cm^{-1} відповідає майже точно подвоєному значенню $1584,4\text{ cm}^{-1}$, а її півширина близька до півширини

основного тону, що вказує на незначну дисперсію валентного коливання в одновимірній зоні Бриллюена одностінної вуглецевої нанотрубки. Смуга 1338 cm^{-1} та її обертон 2667 cm^{-1} є наслідком подвійного електрон-фононного розсіяння на фонах з частотами, що дорівнюють частотам фононної *i-TO* гілки в околі точки Дірака *K* одношарового графену і обумовлені присутністю структурних дефектів або деформацій.

Смуга $1584,4\text{ cm}^{-1}$ майже точно співпадає із смugoю спектру КРС монокристалічного графіту 1585 cm^{-1} і обумовлена зняттям виродження з двоократно виродженого коливання графенового шару. Детальний розгляд дублетної смуги $1560,5$ і $1584,4\text{ cm}^{-1}$ показує, що кожна з цих компонент в свою чергу розщеплюється принаймні на дві смуги, рис. 5.7.

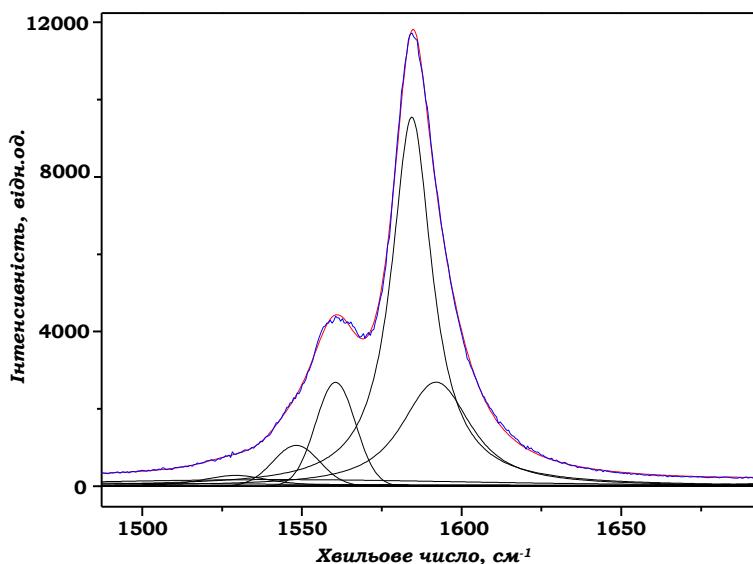


Рис. 5.7. Тонка структура спектру КРС одностінної вуглецевої нанотрубки в околі смуги валентних коливань 1585 cm^{-1} .

Компонента дублету $1560,5\text{ cm}^{-1}$ складається із смуг $1548,0$ і 1560 cm^{-1} , а компонента $1584,4\text{ cm}^{-1}$ містить смуги $1584,3$ і $1592,2\text{ cm}^{-1}$. Таке розщеплення компонент дублету можна розглядати як наслідок появи додаткових смуг, пов'язаних з КРС нанотрубок з різними діаметрами (хіральністю). Величина розщепленняожної з компонент дублета визначається діаметрами нанотрубок і буде тим більшим, чим меншим є діаметри ОВНТ. В даному випадку тонкій структуріожної компоненти дублета припісуються дві смуги, тому можна

вважати, що діаметри нанотрубок близькі до двох окремих значень. Очевидно, що поява додаткових смуг розщеплення компонент дублета є наслідком зняття виродження з двоократно вироджених мод E_1^+ в нанотрубках кріельної і зигзагної хіральностей.

На рис. 5.8 наведено схему розщеплення моди E_1^+ , яке відбувається при згортанні графенового шару з утворенням нанотрубок кріельної і зигзагної хіральностей.

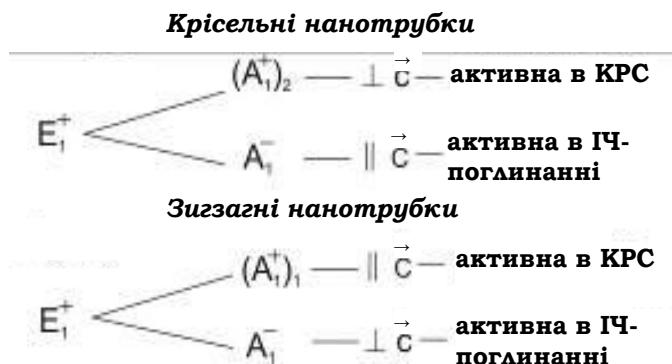


Рис. 5.8. Схеми розщеплення двоократно виродженого коливання графенового шару E_1^+ в кріельних та зигзагних С-ОВНТ.

Видно, що з утворенням ОВНТ внаслідок згортання графенового шару відбувається розщеплення коливальної моди E_1^+ графену на моди $(A_1^+)_2$ та A_1^- в кріельних нанотрубках і на моди $(A_1^+)_1$ і A_1^- в зигзагних нанотрубках. При цьому, зміщення атомів вуглецю в кріельних ВНТ відбувається перпендикулярно осі згортання графенового шару, а в зигзагних нанотрубках, навпаки, паралельно цій осі.

Для кріельних і зигзагних нанотрубок моди A_1^- не активні в спектрі КРС, тому розщеплення смуги 1585 cm^{-1} , що відповідає коливанням E_1^+ графену на дублет з компонентами $\omega_{(A_1^+)_2} \approx 1584,4\text{ cm}^{-1}$ для кріельних нанотрубок і $\omega_{(A_1^+)_1} \approx 1560,5\text{ cm}^{-1}$ для зигзагних ВНТ можна розглядати як хіральну анізотропію коливних мод ОВНТ.

На рис. 5.8 також вказано напрямки векторів зміщень атомів вуглецю \perp і \parallel в коливаннях $(A_l^+)_2$ і $(A_l^+)_1$ відносно осей нанотрубок \vec{c} . Оскільки коливання $(A_l^+)_2$ і $(A_l^+)_1$ належать різним кріセルній і зигзагній хіральностям і відповідно діаметрам, то частоти цих коливань відрізняються. Квантово-хімічні розрахунки свідчить, що частоти коливань $(A_l^+)_2$ більші за частоти коливань $(A_l^+)_1$. Кріセルні нанотрубки більш стабільні ніж зигзагні, оскільки інтенсивність компоненти хірального дублету, яка належить кріセルним ВНТ, більша, а отже їх концентрація в суміші вища.

Симетрія нескінчених нітридборних нанотрубок (НВ-ОНТ), і як наслідок симетрія та розподіл нормальних коливань ще в більшій мірі в порівнянні з С-ОНТ залежать від їх діаметра та хіральності [245]. Спектри КРС для нітридборних нанотрубок, як і для С-ОНТ, показують наявність тонкої структури хіральної дублетної смуги 1359,0 та 1377 cm^{-1} , аналогічної до виникнення хіральної дублетності в С-ОНТ з компонентами 1560,5 та $1584,4\text{ cm}^{-1}$. Кожна з компонент дублета додатково розщеплюється на компоненти, які відповідають присутності нітридборних нанотрубок з різними діаметрами. Це розщеплення за природою подібне до розглянутого розщеплення у вуглецевих нанотрубках. Воно не є давидівським розщепленням, обумовленим додатковою взаємодією. Хіральне розщеплення відповідає різниці частот, що виникає між аналогічними за характером зміщень атомів вуглецю або азоту і бору в кріセルних та зигзагніх нанотрубках. Вона обумовлена різним оточенням валентних зв'язків цих атомів в нанотрубках різної хіральності.

5.2. Радіаційні пошкодження одностінних вуглецевих нанотрубок.

Хіральна анізотропія для ОВНТ, яка з'являється як наслідок зняття виродження коливної моди E_l^+ при згортанні графенового шару для кріセルних і зигзагніх ахіральних нанотрубок та процеси подвійного електрон-фононного

резонансного розсіяння приводить до виникнення тонкої структури смуги G тангенціальної моди E_{2g} і набору D, D', D'' та інших смуг, обумовлених присутністю в нанотрубках дефектів або деформацій.

Якщо смуга G, розміщена в спектрі КРС для графенів біля 1595 cm^{-1} , відповідає розсіянню на фононах центру зони Бриллюена, то смуга D, що відповідає хвильовому вектору 1350 cm^{-1} , обумовлена резонансними процесами міждоменного розсіяння електронів на фононах точки K границі зони Бриллюена з подальшим або попереднім розсіянням на дефектах структури. Смуга D', що розміщена поблизу 1620 cm^{-1} , у відповідності до механізму подвійного електрон-фононного резонансу обумовлена процесами однофононного внутрішньо доменного розсіяння за участі розсіяння на дефектах. Коливні моди, що пов'язані із смугами D, D', D'', D+D'' важливе місце займає смуга 2D, яка відповідає обертону смуги D.

Водночас, варто враховувати, що при розщепленні коливної моди E_1^+ лише коливання $(A_1^+)_2$ для крісельних і $(A_1^+)_1$ у випадку зигзагних ОВНТ є активними в КРС, а відповідні моди A_1^- в цих спектрах не спостерігаються. В результаті пошкоджень нанотрубок, в тому числі внаслідок радіаційного дефектоутворення, можна очікувати суттєвої перебудови спектру КРС як в результаті часткового зняття заборони з неактивних мод, так і внаслідок трансформації D-смуг, обумовлених розупорядкуванням структури [246].

В результаті іонізуючого опромінення як показують дослідження тунельної мікроскопії, можливим є не лише утворення точкових дефектів Стоуна-Уоллса, а також фрагментація нанотрубок, що безумовно проявляється в порушеннях трансляційної симетрії цих одновимірних періодичних структур, і реалізується в змінах електронних та коливних властивостей даних наноматеріалів.

На рис. 5.9 представлено спектри КРС для ОВНТ, опромінених електронами з різними дозами поглинання [246].

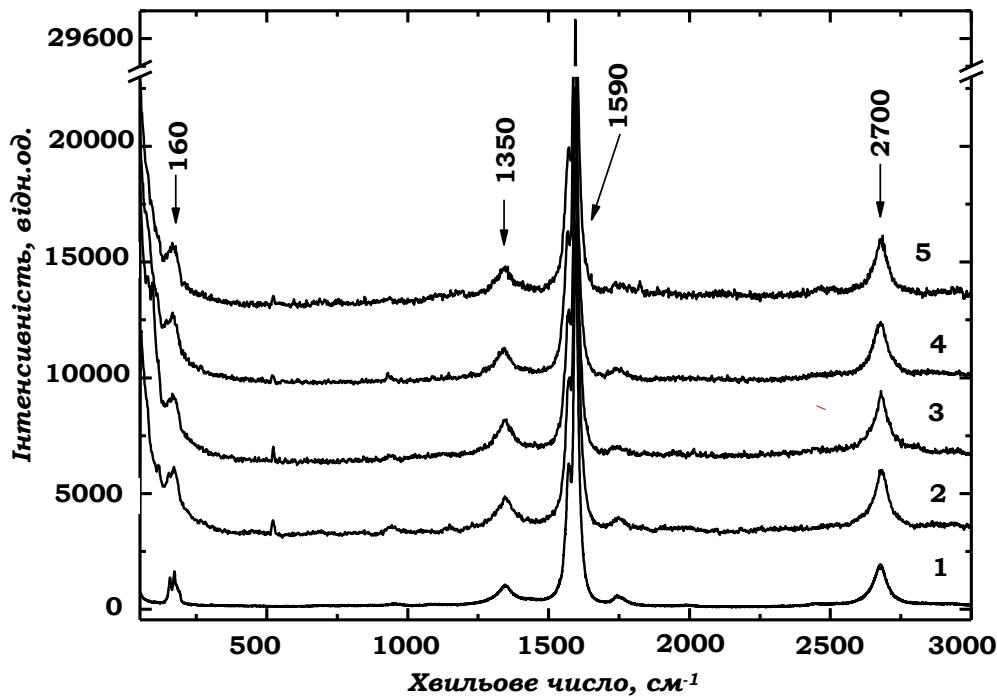


Рис. 5.9. Спектри КРС для ОВНТ у вихідному стані (1) та після електронного опромінення з дозами поглинання 0,5 (2); 1,0 (3); 1,5 (4) та 2,0 МГр (5) ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$, $E_e = 1,8 \text{ MeV}$, $T = 300 \text{ K}$). Інтенсивність нормована по максимуму смуги 1590 cm^{-1}).

В результаті опромінення відбувається зростання інтенсивності та розширення смуг. Крім того, з'являється зростання фону КРС із збільшенням частоти коливань. Водночас інтенсивність лінії біля 1590 cm^{-1} залишається найбільшою при всіх дозах поглинання. Разом з тим, спостерігається перебудова всіх смуг, особливо в області радіальної дихальної моди та тангенціальних коливань. Варто звернути увагу, що коливна смуга поблизу $160\text{--}180 \text{ cm}^{-1}$, яка належить радіальним зміщенням атомів вуглецю, є складною. Аналіз компонент розкладу в інтервалі частот дихальних мод показує на присутність в суміші ОВНТ ахіральних кріセルних (10, 10), (11, 11), (12, 12) та зигзагних (18,0) і можливо нанотрубок з іншими хіральностями [247], рис. 5.10.

Опромінення в межах використаних доз поглинання не впливає на положення ліній, що відповідають дихальним модам.

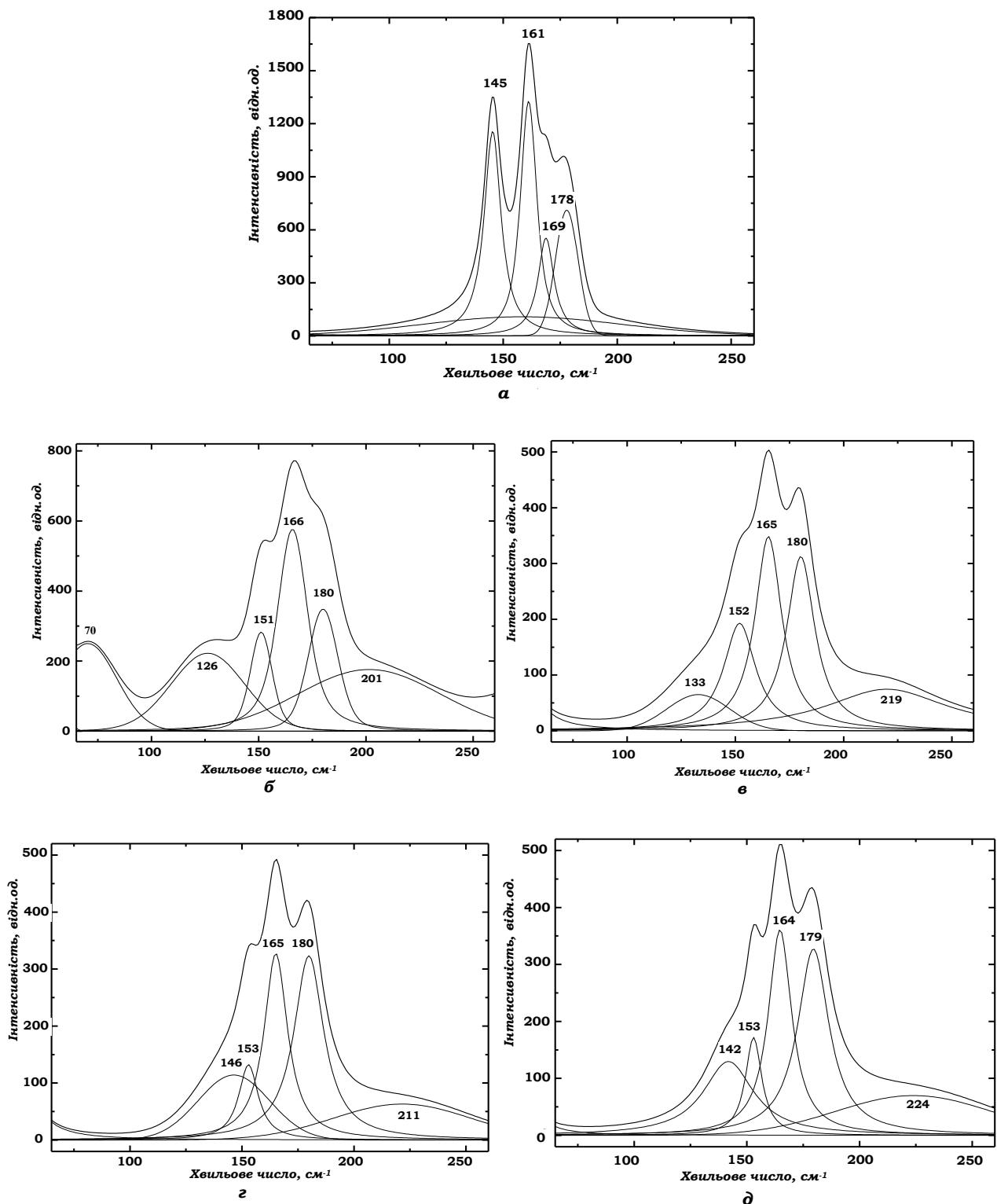


Рис. 5.10. Розклад на компоненти спектрів КРС в інтервалі частот радіальних дихальних мод для ОВНТ у вихідному стані (*a*) та після електронного опромінення з дозами поглинання 0,5 (*б*); 1,0 (*в*); 1,5 (*г*) та 2,0 МГр (*д*).

Видно, що з ростом дози поглинання інтенсивність компоненти з частотою біля 178 см^{-1} в порівнянні з інтенсивністю складової поблизу 165 см^{-1} зростає. Воно може бути обумовлено радіаційними пошкодженнями нанотрубок за рахунок створення точкових дефектів різної симетрії, які приводять до появи сплющення поверхні і як наслідок до зменшення на її окремих ділянках діаметра нанотрубок та їх хіральності.

Такий розкид значень діаметра нанотрубок вздовж їх довжин, супроводжується зміною інтенсивності для окремих радіальних дихальних мод. Можливо, що перебудова в спектрах КРС в області дихальних коливань також обумовлена частковим зняттям заборони з неактивних мод, які за наявності дефектів можуть вносити додаткове розсіяння в області певних смуг КРС.

Радіаційне дефектоутворення також впливає на зміни в спектрах КРС для високочастотних мод. При цьому положення відповідних компонент даних смуг для нанотрубок різної симетрії, розширення ліній різних коливальних мод та співвідношення інтенсивностей з підвищеннем дози поглинання іонізуючого випромінювання не зберігається. Особливо помітно вказані зміни проявляються при дозі поглинання 1,0 МГр, рис. 5.11.

Так, компонента смуги КРС біля 1570 см^{-1} зміщується до менших частот, що вказує на розм'якшення даної коливальної моди. При даній дозі поглинання розширення вказаної лінії максимальне. Відносна інтенсивність та розширення лінії поблизу 1590 см^{-1} при цій дозі поглинання також зростає.

Таким чином, коливні моди, що відповідають нанотрубках крісельної і зигзагної симетрії є чутливими до радіаційних пошкоджень.

На рис. 5.11 наведено розклад на компоненти спектрів КРС в інтервалі частот тангенціальних коливальних мод для ОВНТ у вихідному стані та після електронного опромінення з різними дозами поглинання.

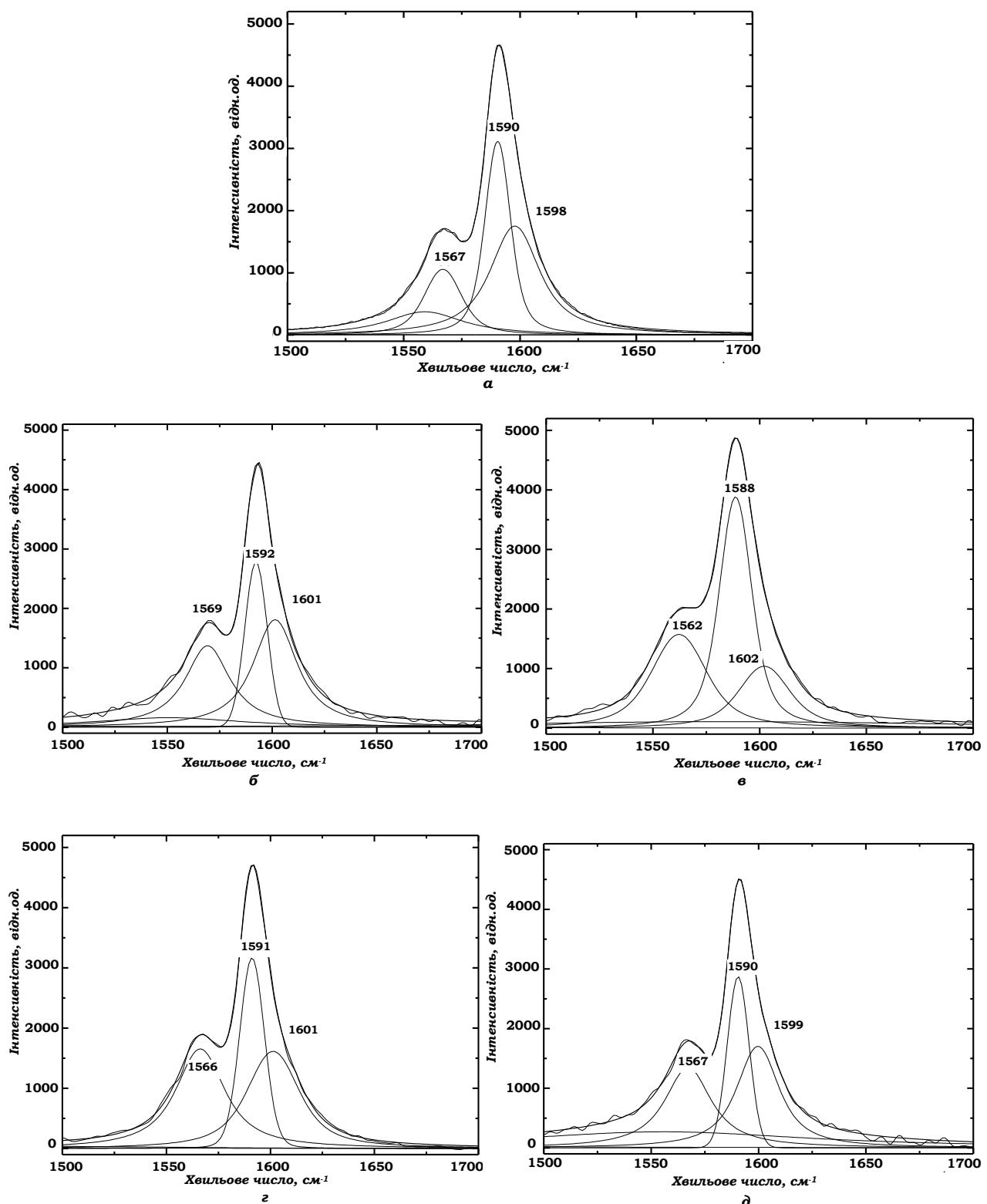


Рис. 5.11. Розклад на компоненти спектрів КРС в інтервалі частот тангенціальних коливних мод для ОВНТ у вихідному стані (*a*) та після електронного опромінення з дозами поглинання 0,5 (*б*); 1,0 (*в*); 1,5 (*г*) та 2,0 МГр (*д*).

Виходячи із тонкої структури смуги, що відповідає тангенціальним коливним модам, очевидно, що радіаційні пошкодження внаслідок порушення трансляційної симетрії в будові нанотрубок проявляються не лише на поведінці коливних мод, активних в КРС, а також приводять до виникнення коливних мод A_1^- за рахунок зняття заборони по симетрії. Очевидно, що вказані зміни ускладнюють тонку структуру тангенціальної G смуги, яка в свою чергу включає компоненти від нанотрубок різних діаметрів.

5.3. Радіаційні пошкодження терморозпушеноого графіту.

У випадку іонізуючого опромінення турбостратного графіту виникають радіаційні пошкодження окремих шарів, обумовлених зміщенням атомів вуглецю при застосуванні надпорогових енергій, з розривом міжатомних C-C зв'язків.

Зміщені атоми після їх попадання в міжшаровий простір можуть утворювати гібридизовані sp^3 -зв'язки, які забезпечують в окремих місцях міжплощину взаємодію, що призводить до зшивання шарів. Показником зародження алмазоподібних зв'язків є зміна співвідношення між sp^2 та sp^3 -гібридизованими станами, які в тому числі встановлюють по співвідношенню інтенсивностей D і G-смуг КРС [248].

На рис. 5.12 показано модифікацію спектрів КРС для терморозпушеноого графіту після опромінення електронами з різними дозами поглинання.

Видно, що за інтенсивністю D -смуга, яка відповідає за розупорядкування структури графіту, обумовлену наявністю дефектів, перевищує інтенсивність тангенціальної моди E_1^+ (G -смуги), що характерно для терморозпушеноого графіту. При опроміненні спостерігається ускладнення форми G -смуги з боку вищих частот, тобто в положеннях існування D'-смуги.

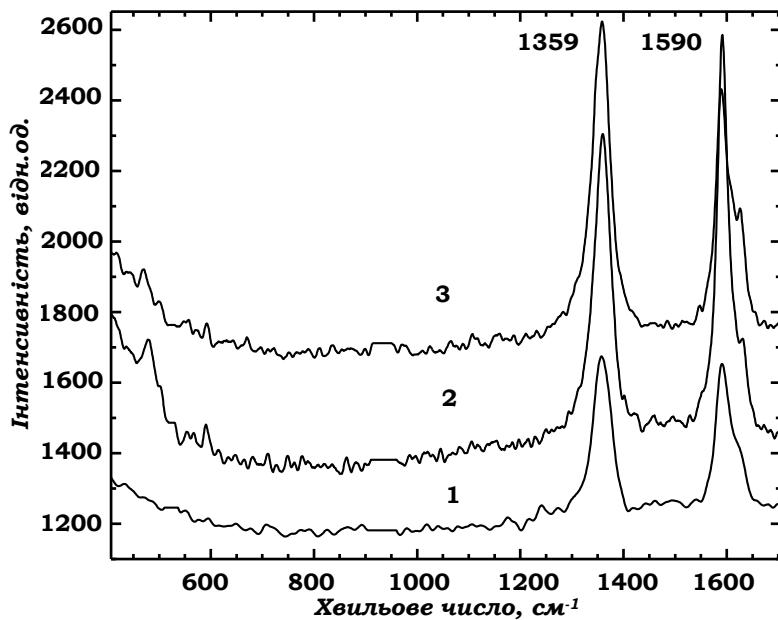


Рис. 5.12. Спектри КРС для терморозпушеної графіту у вихідному стані (1) та після електронного опромінення з дозами поглинання 3,0 (2) і 4,0 МГр (3) ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$, $E_e = 1,8 \text{ MeV}$, $T = 300 \text{ K}$).

На рис. 5.13 представлена розклад на компоненти D і G - смуг КРС, одержаного від порошку терморозпушеної графіту у вихідному стані та після опромінення електронами з різними дозами поглинання.

Видно наявність незначної асиметрії D - смуги з боку низьких частот, яка вказує на складність дефектної структури в графіті. Після опромінення відбувається зміщення низькочастотної компоненти в бік більших частот, а основна компонента D- смуги зберігає своє положення, але її інтенсивність зростає. G - смуга включає кілька компонент КРС біля 1565 , 1592 і 1625 cm^{-1} . Збільшення дози поглинання не впливає на положення і дисперсію основної смуги 1592 cm^{-1} . Водночас, інтенсивність дефектної смуги D' - біля 1625 cm^{-1} зростає.

Таким чином, опромінення складним чином впливає на коливну структуру терморозпушеної графіту. За дози поглинання 3,0 МГр відношення між інтенсивностями G і D - смуг зростає, а у випадку більшої дози 4,0 МГр - навпаки, зменшується. Розширення D - смуги із збільшенням дози поглинання зменшується, а для G- смуги підвищується.

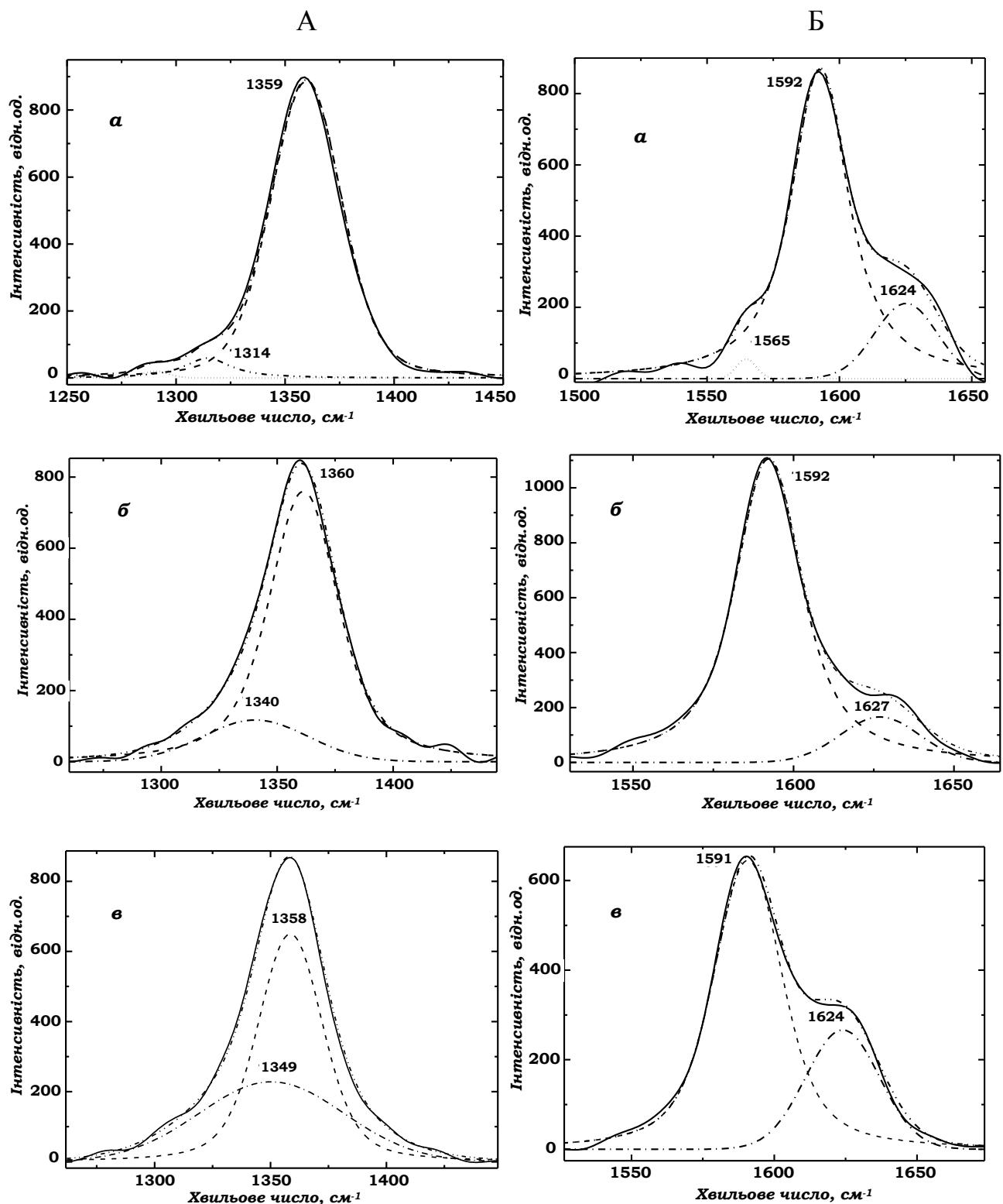


Рис. 5.13. Розклад на компоненти смуг D (А) та G (Б) КРС для порошку терморозпушеної графіту у вихідному стані (а) та після електронного опромінення з дозами поглинання 3,0 (б) та 4,0 МГр (в).

Якщо виходити з припущення, що збільшення інтенсивності D - смуги є наслідком утворення радіаційних дефектів за рахунок генерації пар Френкеля, здатних формувати міжшарову взаємодію [249-255], то із зростанням дози поглинання очевидно, що число алмазоподібних зв'язків збільшується. З одного боку, за менших доз поглинання вакансії, що генеруються в шарах, в результаті їх міграції переважно стабілізуються в малорухливих комплексах, тому їх вплив на D - смуги зменшується. З іншого боку, при збільшенні дози поглинання концентрація дефектів зростає і частина їх переходить в міжшаровий простір і створює міжплощинну взаємодію. Вона сприяє релаксації напруг, яка супроводжується покращенням в кореляції шарів. Зростання кореляційних міжатомних ефектів проявляється у збільшенні числа sp^3 - вуглецевих кластерів, що приводить до зростання інтенсивності D - смуги та структурного максимуму (112) [256]. Дійсно, як видно з рис. 5.14 дифракційний пік (112) за дози поглинання 3,0 МГр зменшується, а за дози поглинання 4,0 МГр, навпаки, різко зростає.

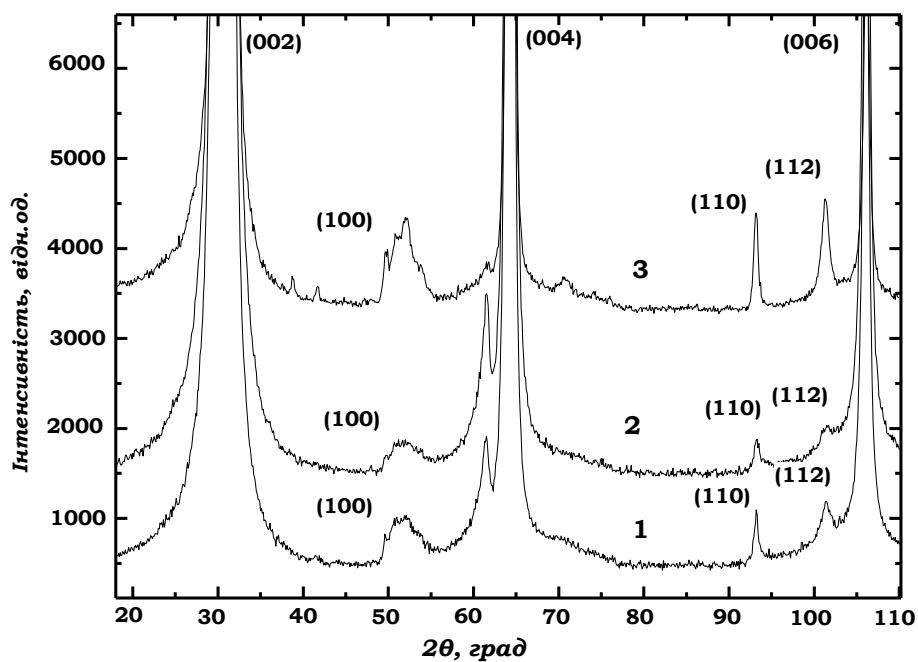


Рис. 5.14. Спектри рентгенівської дифракції для порошку терморозпушеної графіту у вихідному стані (1) та після електронного опромінення з дозами поглинання 3,0 (2) та 4,0 МГр (3) ($\lambda_{CoK\alpha}=0,17902$ нм $E_e=1,8$ MeV).

Крім того, інші структурні максимуми при більшому флюенсі стають більш вираженими, що вказує на покращання кореляційних ефектів у випадку зростання дози поглинання. На користь запропонованого припущення вказує зростання блоків когерентного розсіяння до 27,0 нм у випадку опромінення з дозою поглинання 4,0 МГр в порівнянні з неопроміненим зразком, для якого цей розмір складає 24,2 нм. Міжплощинна відстань d_{002} при вказаній дозі поглинання зменшується від 0,337 до 0,334 нм, а на півширина $\Delta\theta$ падає від 0,54 до 0,51 град.

5.4. Радіаційні пошкодження багатостінних вуглецевих нанотрубок.

За довільних методів синтезу багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) в них мають місце структурні дефекти, які суттєво впливають на погіршення їх властивостей. Дефектна структура БВНТ може бути модифікована, що дозволяє впливати на важливі властивості цих наноматеріалів. Одним з ефективних методів впливу на поведінку ВНТ є використання іонізуючого опромінення. Такий вплив залежить від типу бомбардуючих частинок, їх енергії, флюенсу та інших факторів.

Із збільшенням дози поглинання можна очікувати не лише накопичення радіаційних дефектів, а також їх міграцію до стоків, яке сприяє релаксації напружень. Це передбачає складний характер динаміки і кінетики радіаційно-стимульованих перетворень структури і властивостей БВНТ в залежності від умов опромінення. Так, у випадку енергії бомбардуючих частинок, яка перевищує порогове значення зміщення атомів вуглецю можливим є руйнування $C-C$ зв'язків, яке приводить до виникнення пентагон-гексагонних та більш складних дефектів з реконструкцією поверхні нанотрубок. При цьому не виключена їх фрагментація. Крім того, при міграції атомів вуглецю пари Френкеля у міжшаровий простір можливе утворення алмазоподібних зв'язків, як наслідок перетворення sp^2 -гібридизованих станів в sp^3 -зв'язки. Вивчення впливу іонізованого опромінення дозволяє визначати не лише механізми

деградації структури, а також її покращення для підвищення структурно-чутливих властивостей [248, 257-260].

На рис. 5.15 наведено зображення скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) для БВНТ, отриманих методом хімічного осадження.

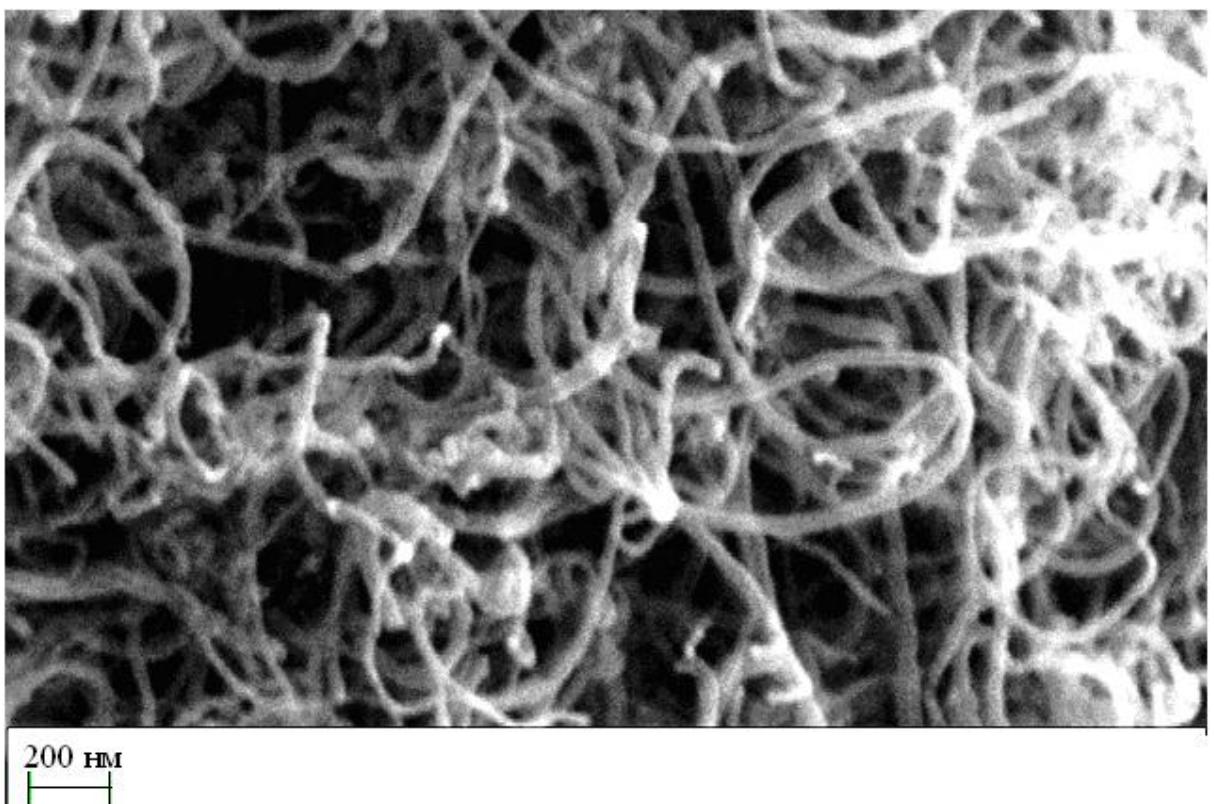


Рис. 5.15. СЕМ зображення для БВНТ, синтезованих методом хімічного осадження.

Видно, що синтезовані багато стінні вуглецеві нанотрубки перебувають у стані в'язок, які мають місце внаслідок встановлення між індивідуальними нанотрубками ван-дер-ваальської взаємодії. Зовнішній діаметр БВНТ складає 60-80 нм, їх довжина дорівнює близько 1 мкм.

На рис. 5.16 наведена картина рентгенівської дифракції порошків БВНТ, синтезованих методом хімічного осадження, у неопроміненому стані та при малих дозах поглинання (1,0 і 2,0 МГр) електронного опромінення.

Картина рентгенівської дифракції показує, що нанотрубкам, отриманим методом хімічного осадження, відповідає гексагональна структура з вираженим рефлексом (002), який відповідає упаковці різноманітних графенових шарів

БВНТ в напрямку \vec{c} , перпендикулярно осі трубок [256]. Уширення даного рентгенівського піка обумовлене обмеженою кількістю шарів в блоках когерентного розсіяння (кристалітах) вздовж радіального напрямку. При дозі поглинання 1,0 МГр дифракційна картина майже не змінюється, проте вже за наступної дози 2,0 МГр відносна інтенсивність рефлексів (002), (100), (110) зростає, що вказує на появу ефектів, стимульованих опроміненням. Вони можуть бути обумовлені в тому числі аморфизацією структури нанотрубок. Рефлекс (112), пов'язаний із зростанням міжшарової кореляції, не спостерігається.

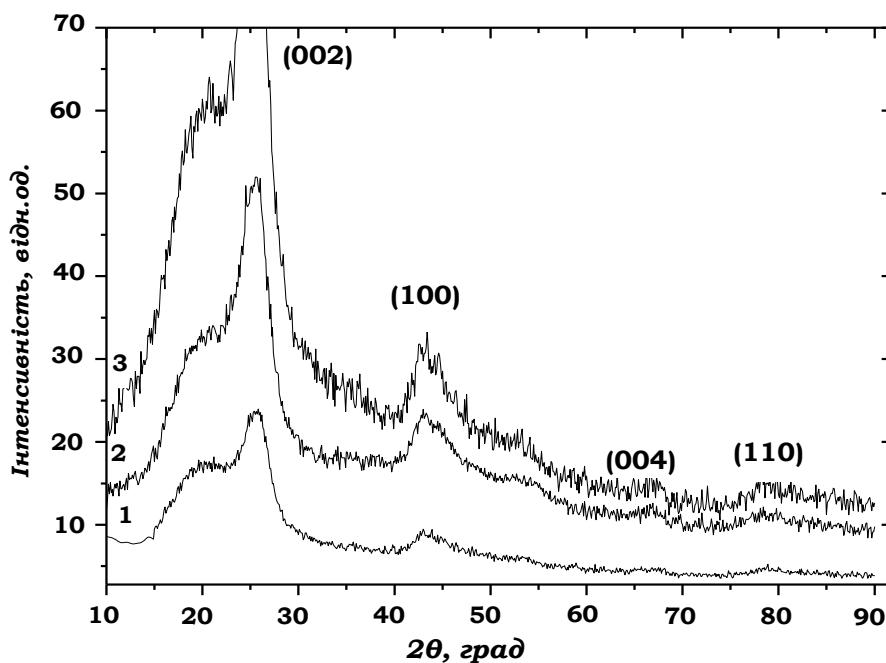


Рис. 5.16. Спектри рентгенівської дифракції БВНТ, синтезованих методом хімічного осадження, у неопроміненому стані (1) і після електронного опромінення з дозами поглинання 1,0 (2) і 2,0 МГр (3) ($E_e=1,8$ MeV, $\lambda_{CuK\alpha}=0,15410$ нм).

В зв'язку з цим, представляє інтерес вивчення впливу радіаційного опромінення на структуру БВНТ, отриманих іншими методами синтезу, за яких вже у вихідному стані може спостерігатися більш помітна міжшарова кореляція графенових шарів [248, 261-264].

На рис. 5.17 наведено СЕМ зображення для БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії монооксиду вуглецю в присутності водню.

Одержані багатостінні вуглецеві нанотрубки також мають діаметр біля 60 нм і довжину ~1 мкм. Видно, що дані вуглецеві нанотрубки менш переплутані і тому, представляють інтерес для їх використання наповнювачами в полімерних нанокомпозитах.

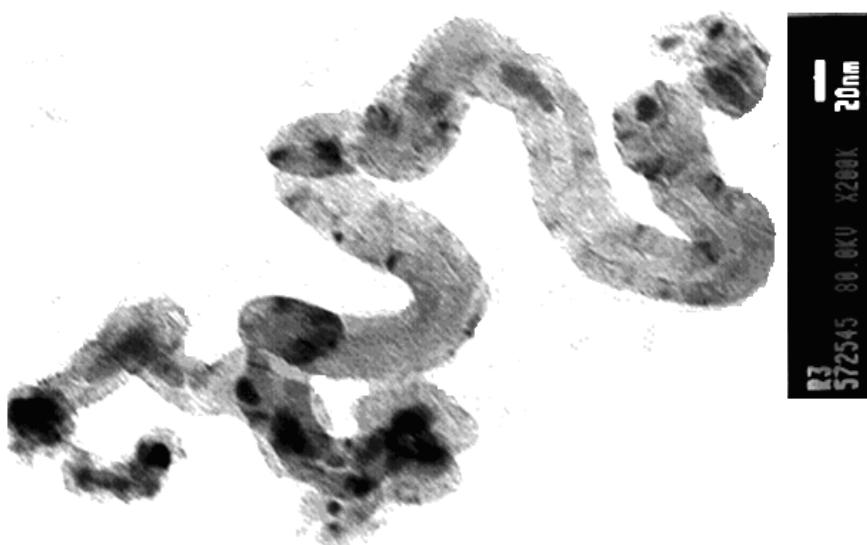


Рис. 5.17. СЕМ зображення БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії монооксиду вуглецю в присутності водню.

На рис. 5.18 наведено картини рентгенівської дифракції розглянутих БВНТ у неопроміненому стані і після електронного опромінення з різними дозами поглинання.

Важлива відмінність дифракційної картини для зазначених нанотрубок полягає в наявності більш виражених рефлексів від гексагональної структури і появі відокремленого піку (112), що відповідає за впорядкування шарів БВНТ. Наявність рефлексу (112) та незначна асиметрія піку (110) свідчать про більш високу ступінь кореляції в розміщенні атомів в окремих шарах нанотрубок, одержаних методом низькотемпературної каталітичної конверсії в порівнянні з БВНТ, синтезованих методом хімічного осадження [248, 264].

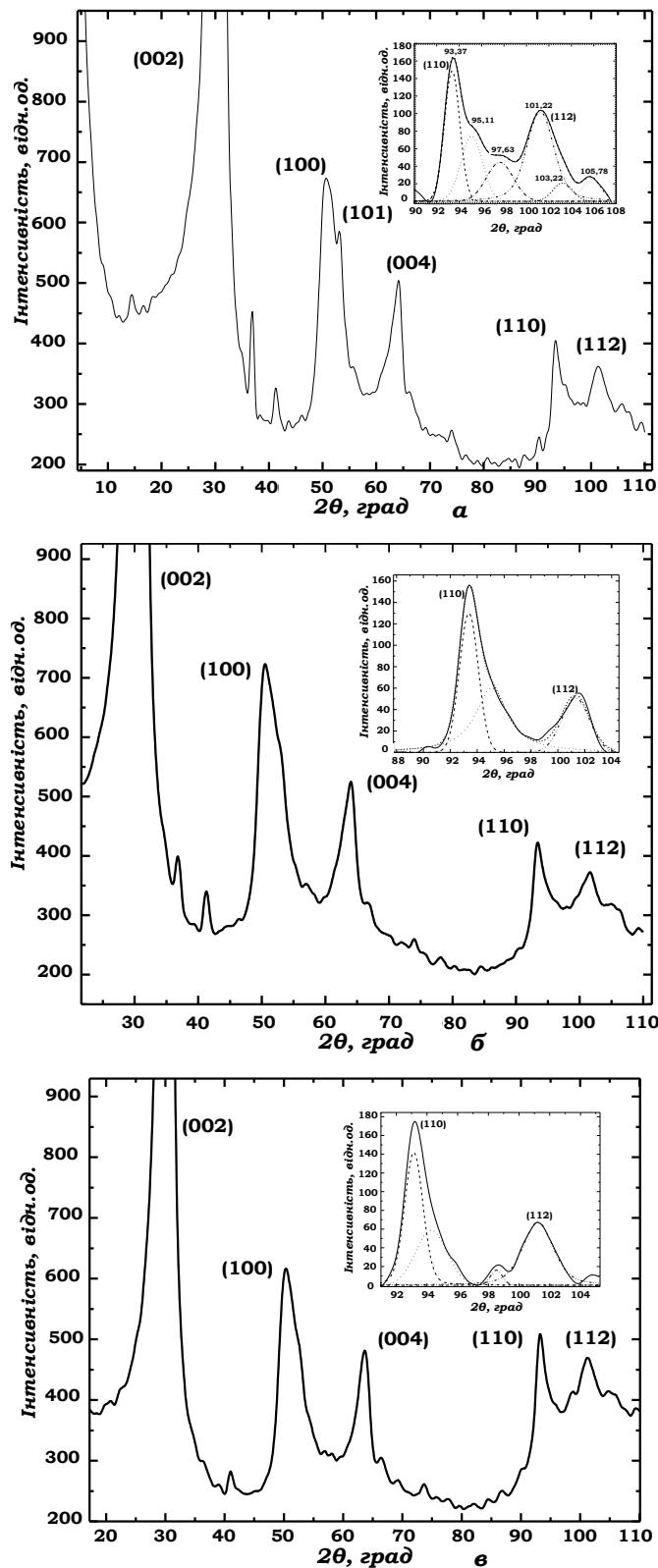


Рис. 5.18. Спектри рентгенівської дифракції для БВНТ, синтезованих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, у неопроміненому стані (a) і після електронного опромінення з дозами поглинання 3,0 (б) і 4,0 МГр (в) (На вставках показано розклади на компоненти в околі смуг (110) і (112), ($E_e=1,8$ MeV, $\lambda_{CoKa}=0,17902$ нм)).

Можна припустити, що покращення кореляції в розміщенні вуглецевих шарів здійснюється за рахунок анізотропії міграції міжвузлових атомів, як це відбувається в графіті при електронному опроміненні [265]. Міграція міжвузлових атомів не обмежується лише їх переміщенням в міжшаровому просторі.

У випадку локалізації цих атомів між вуглецевими площинами нанотрубок, характер гібридизованого зв'язку цих дефектів з оточуючими атомами змінюється від sp^2 до sp^3 . За рахунок утворення локальних зв'язків міжвузлових атомів з сусідніми площинами нанотрубок, їх рухливість вздовж зазначених площин різко падає. Це сприяє кластеризації міжвузлових атомів, які стають стоками для даних дефектів. У цьому випадку помітно збільшується рухливість міжвузлових атомів вздовж радіальних напрямків, що призводить до зменшення їх взаємної рекомбінації з вакансіями, розміщеними в вуглецевих площинах. Таким чином, з одного боку міжвузлові атоми можуть призводити до збільшення міжплощинних відстаней вздовж напрямку, перпендикулярного до осі нанотрубок, а з іншого, до виникнення алмазоподібних зв'язків, що сприяє зближенню графенових площин нанотрубок. Внаслідок такого ефекту взаємної компенсації, що створюється міжвузловими атомами, параметр гратки може істотно не змінюватися, що і спостерігається при зростанні флюенсу.

На рис. 5.19 наведено картини рентгенівської дифракції БВНТ, синтезованих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, для випадку високих доз поглинання.

На рис. 5.20 показано розклад на компоненти спектрів рентгенівської дифракції в околі брегівських рефлексів (110) та (112) для БВНТ після електронного опромінення з різними дозами поглинання.

Зростання міжшарової кореляції, яке проявляється у збільшенні інтенсивності дифракційного рефлексу (112), вказує на стабілізуючу роль міжвузлових атомів, за рахунок яких ван-дер-ваальсьівська міжплощинна взаємодія в нанотрубках локально посилюється зв'язками, властивими кристалам алмазу. Видно, що рефлекс (100) є помітно асиметричним, оскільки

характеризується більш сильним зростанням інтенсивності з боку менших кутів і уширенням після максимального значення дози поглинання [262, 264].

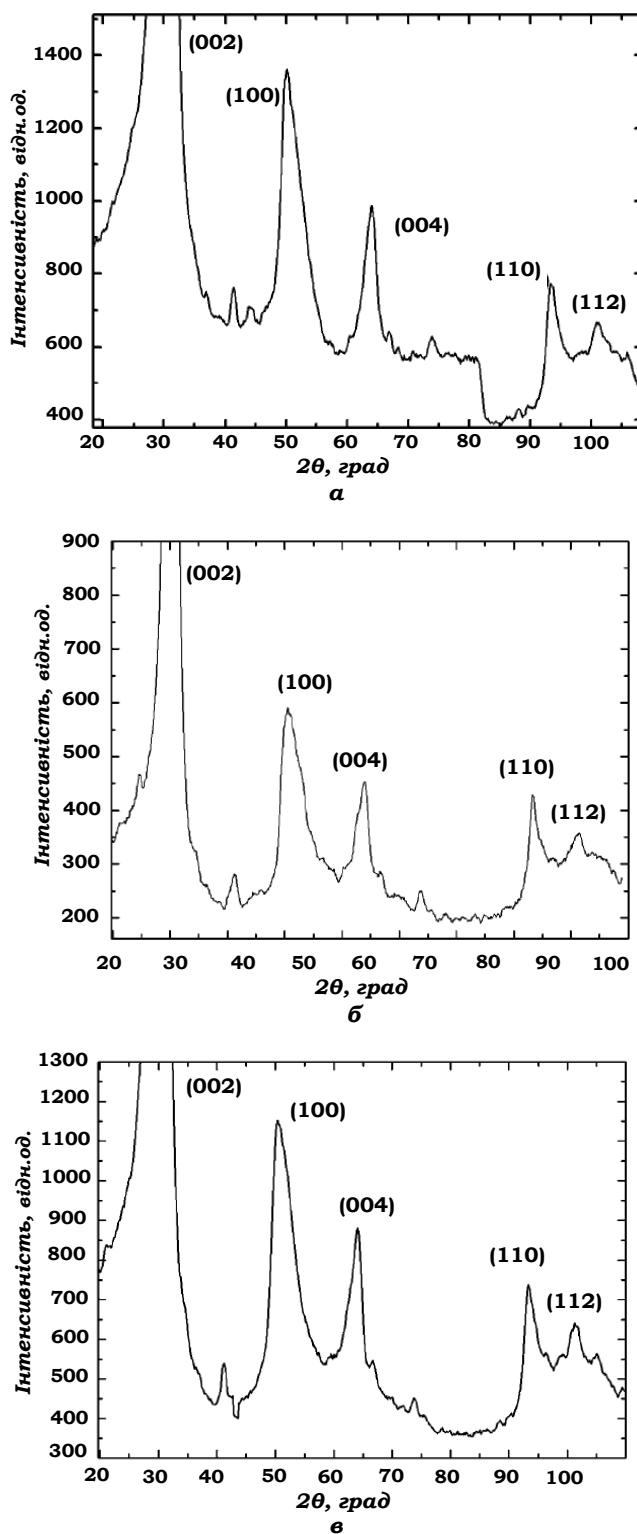


Рис. 5.19. Спектри рентгенівської дифракції для БВНТ, синтезованих методом низькотемпературної каталітичної конверсії після електронного опромінення з дозами поглинання 6,0 (*a*), 8,0 (*b*) и 10,0 МГр (*c*) ($E_e=1,8$ MeV, $\lambda_{CoK\alpha}=0,17902$ нм).

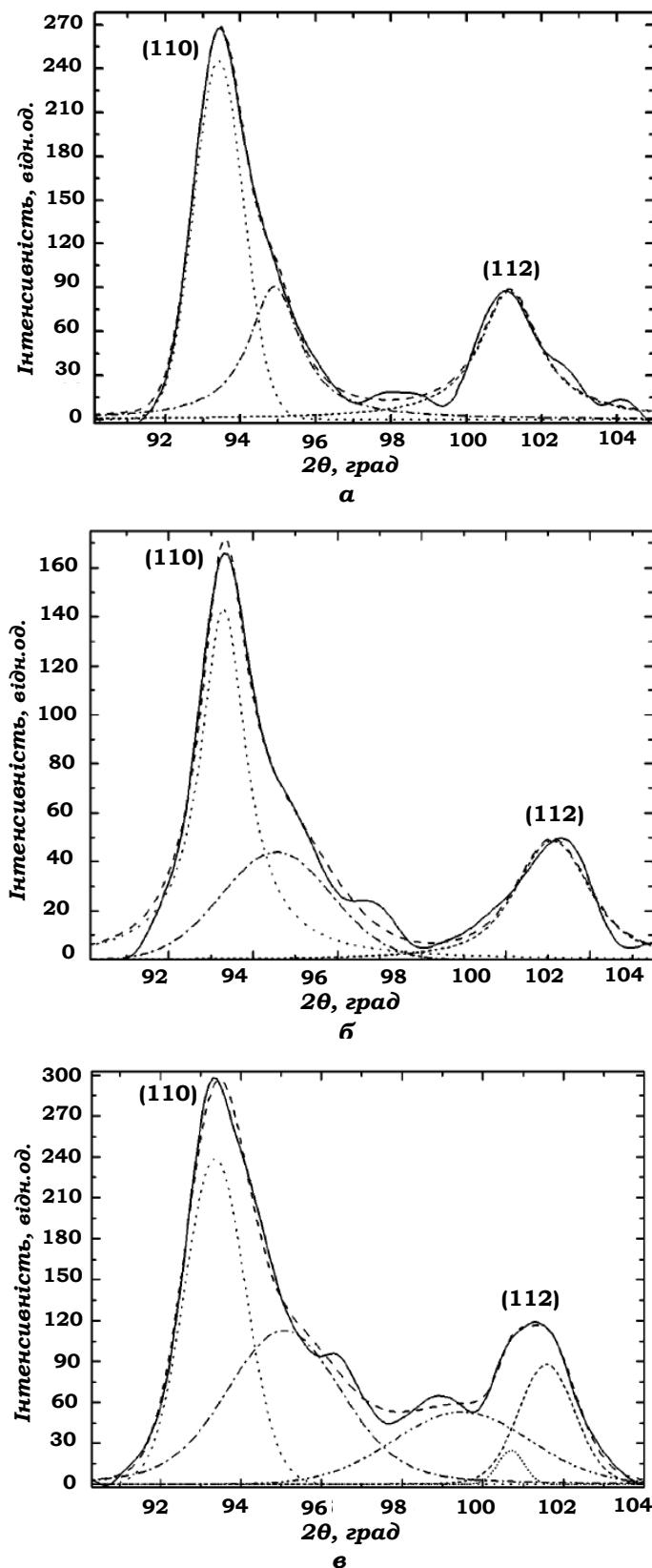


Рис. 5.20. Розклад на компоненти спектру рентгенівської дифракції в околі брегівських рефлексів (110) та (112) для БВНТ після електронного опромінення з дозами поглинання 6,0 (а), 8,0 (б) та 10,0 МГр (в) ($E_e=1,8$ MeV, $\lambda_{\text{CoK}\alpha}=0,1790$ нм).

Крім того, в межах даного брегівського відбиття має місце модуляція інтенсивності. Такий неоднорідний розподіл інтенсивності свідчить про вплив на міжшарову упаковку внутрішньо-площинних кореляцій між атомами в графенових сітках, що також спостерігається для розупорядкованого графіту з міжшаровими кореляціями [256].

У вихідному стані відстань між шарами d_{002} для БВНТ становить 0,338 нм, що євищою, ніж для розупорядкованого графіту (0,335 нм). Зі зростанням флюенсу ця відстань мало змінюється і її максимальне значення дорівнює ~0,340 нм. З ростом дози поглинання параметр гратки c , який дорівнює ~0,68 нм, змінюється мало на відміну від параметра a , який зменшується від 0,343 нм для неопроміненого стану до значення $a=0,237$ нм для дози поглинання 4,0 МГр.

При подальшому збільшенні дози поглинання, параметр a повільно зростає до максимального значення $a=0,246$ нм для дози поглинання 10,0 МГр, майже досягаючи значення $a=0,246$ нм, характерного для впорядкованого графіту. Для визначення числа шарів N в БВНТ, і величини мікронапружень $\Delta d / d$ для брегівських рефлексів (002) і (004) використовувалась згортка функцій Гауса і Лоренца [256].

Вона дозволяє розділити уширення цих піків на дві складові γ_f і γ_d . Перша складова обумовлена впливом розмірів кристалітів, а друга наявністю мікроспотворень. При відомому значенні d_{002} ці складові пов'язані з N і $\Delta d / d$ наступним чином:

$$N = \frac{2 \pi \ln 2^{1/2}}{\gamma_f d_{002}}; \quad \frac{\Delta d}{d} = \frac{\gamma_d d_{002}}{\pi l} \quad (6.1)$$

де l -індекс рефлексу.

В таблиці 5.1 наведено дозову залежність впливу електронного опромінення на зміну дефектної структури БВНТ.

Таблиця 5.1.

Значення складових уширення γ_f і γ_d , числа шарів в блоках когерентного розсіяння N, розмірів блоків Nd_{002} , мікронапружень $\varepsilon = \Delta d_{002} / d_{002}$ для БВНТ при різних дозах поглинання електронного опромінення ($E_e=1,8$ MeV)

Доза поглинання, МГр	γ_f , нм ⁻¹	N	Nd_{002} , нм	γ_d , нм ⁻¹	$\varepsilon = \Delta d_{002} / d_{002}$
0	0,0029	29	9,9	0,0019	0,009
3,0	0,0031	28	9,3	0,0022	0,011
4,0	0,0032	27	9,2	0,0025	0,012
6,0	0,0030	29	9,8	0,0021	0,010
8,0	0,0029	30	10,3	0,0028	0,014
10,0	0,0026	34	11,3	0,0030	0,015

Видно, що має місце складна поведінка для числа шарів в блоках когерентного розсіяння N, розмірів цих блоків Nd_{002} і мікроспотворень ε в залежності від дози поглинання. Розміри блоків при менших дозах поглинання зменшуються від 9,9 нм для неопроміненого стану до 9,2 нм при 4,0 МГр. Потім спостерігається зростання Nd_{002} до величини 11,3 нм при дозі поглинання 10,0 МГр. Мікронапруження, навіть, для неопромінених БВНТ мають значну величину (9%), а із зростанням дози поглинання вони продовжують збільшуватися, досягаючи значення 15% у випадку дози поглинання 10,0 МГр.

Таким чином, електронне опромінення із зростанням дози поглинання вносить помітні зміни в дефектну структуру БВНТ, що є наслідком генерації пар Френкеля, в першу чергу міжвузлових атомів і бівакансій.

Водночас радіаційні пошкодження БВНТ впливають на міжшарову кореляцію, про що свідчить зростання розмірів блоків когерентного розсіяння та поведінка піків (110) і (112), які вказують на встановлення упорядкованого розташування графенових сіток. Такий вплив на міжшарові кореляції

проявляється вже за незначних доз поглинання (3,0 і 4,0 МГр) електронного опромінення.

Зростом флюенсу поведінка компонент розкладу рефлексу (110) і піка (112) змінюється. Розпочинаючи з дози поглинання 4,0 МГр, має місце зростання інтенсивностей хіральної складової відбиття (110) і піку (112). Варто зазначити, що при цьому також спостерігається зростання блоків когерентного розсіяння, що свідчить про покращення кореляції в розташуванні атомів вуглецю як у напрямку осі нанотрубок, так і в перпендикулярному їй напрямку c [256].

З отриманих результатів можна припустити, що при дозах поглинання 3,0-4,0 МГр починають переважати прояви деструкції структури нанотрубок, які забезпечують покращення міжшарової кореляції між графеновими сітками. Така деструкція, що супроводжується накопиченням вакансій в графенових шарах і міжвузлових атомів в просторі між трубками, розпочинається вже з малих доз поглинання (1,5-2 МГр). При цьому, із зростанням концентрації радіаційних дефектів можливе утворення бівакансій, за допомогою яких здійснюється заліковування обірваних вуглецевих зв'язків і створюються радіаційні пошкодження Стоуна-Уоллса та подібної форми.

Крім того, між шарами можливе утворення міжвузлових дислокаційних петель, що може сприяти міграції міжвузлових атомів не тільки вздовж осі нанотрубок, але і в радіальному напрямку. Присутність таких дефектів забезпечує міжшарові зшивки, що призводить до впорядкування шарів в радіальному напрямку.

Разом з тим, накопичення міжвузлових атомів, що не рекомбінують супроводжується зростанням мікроспотворень. Ці мікроспотворення можуть бути також наслідком локальних вигинів нанотрубок. Варто звернути увагу, що у випадку синтезу БВНТ методом хімічного осадження з використанням різних каталізаторів їх характеристики змінюються, таблиця 5.2.

Таблиця 5.2.

Характеристики БВНТ, синтезовані методом хімічного осадження з використанням різних кatalізаторів

Склад кatalізатора	v , об'єм газу на одиницю маси кatalізатора V, л/г	d_{002} , нм	Компонент та уширення Гауса лінії(002), γ_f	Компонент та уширення Лоренца лінії (002), γ_d	N – кількість шарів в трубці	R – зовнішній діаметр трубки, нм	Мікронапруження, $\Delta d/d$
$Al_3FeMo_{0.21}$	3,46	0,3452	0,05279	0,04909	16,	16,8	0,0269
$Al_3FeMo_{0.21}$	1,36	0,3451	0,0427	0,0559	20	20,7	0,0307
$Al_3FeMo_{0.21}$	2,27	0,3431	0,02044	0,04218	42	43,3	0,0230
$AlFeMo_{0.07}$	4,34	0,3444	0,02594	0,03714	33	34,1	0,0203
$AlFeMo_{0.07}$	1,76	0,3438	0,02711	0,03553	32	32,6	0,0194
$AlFeMo_{0.07}$	3,01	0,3442	0,02749	0,03521	31	32,2	0,0193
$Al_2FeMo_{0.14}$	4,08	0,3439	0,03078	0,03864	28	28,7	0,0211
$Al_2FeMo_{0.14}$	1,08	0,3436	0,02752	0,03616	31	32,1	0,0197
$Al_2FeMo_{0.14}$	9,2	0,3438	0,02956	0,04089	29	29,9	0,0223

Видно, що за різних кatalізаторів змінюються міжплощинні відстані d_{002} , які вказують на густину пакування згорнутих поверхонь нанотрубок вздовж напрямків, а також кількість шарів в нанотрубках, їх зовнішні діаметри, мікронапруження [261].

5.5. Радіаційно-стимульовані перетворення коливних станів багатостінних вуглецевих нанотрубок.

Очевидно, що дефектний стан нанотрубок може впливати на їх армуочну роль в полімерних нанокомпозитах, особливо у випадку високих доз поглинання високоенергетичного опромінення.

На рис. 5.21 наведено спектри КРС для ОВНТ, БВНТ та терморозпушеної графіту [266]. Видно, що для різних вуглецевих нанотрубок спектри КРС суттєво відрізняються. Ця відмінність в першу чергу проявляється в присутності для нанотрубок смуг, обумовлених радіальними дихальними коливними модами та проявами подвійних електрон-фононних резонансів, які

приводять до виникнення інтенсивних D - та подібних смуг. Крім того, значні відмінності спектрів КРС виникають в залежності від методу приготування та дії іонізуючого опромінення.

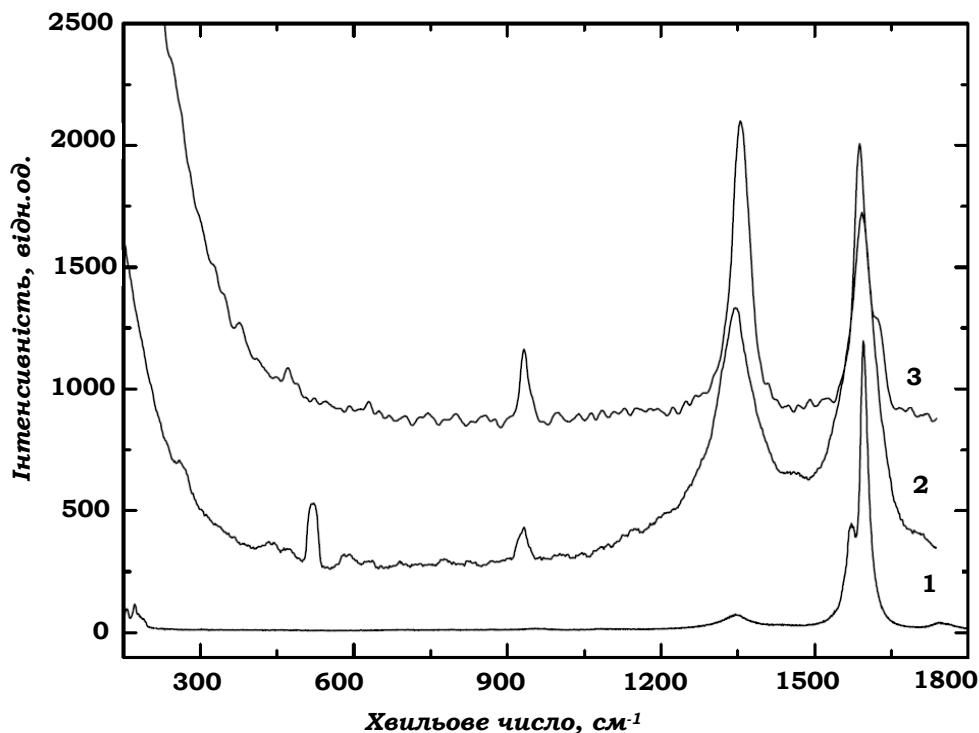


Рис. 5.21. Спектри КРС для ОВНТ (1), БВНТ (2) та терморозпушеної графіту (3).

На рис. 5.22 наведено спектри КРС, одержані для неопромінених та опромінених електронами БВНТ за малих доз поглинання (1,0 і 2,0 МГр) [266-353].

Видно, що основні риси спектрів КРС для БВНТ зберігаються, незалежно від методів виготовлення та значень малих доз поглинання, і вони подібні до аналогічних спектрів опромінених одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) [267-275].

В низькочастотному діапазоні зосереджені смуги, що відповідають радіальним дихальним коливним модам (РДМ). Їх положення пов'язано з різними величинами діаметрів нанотрубок, що входять до складу БВНТ.

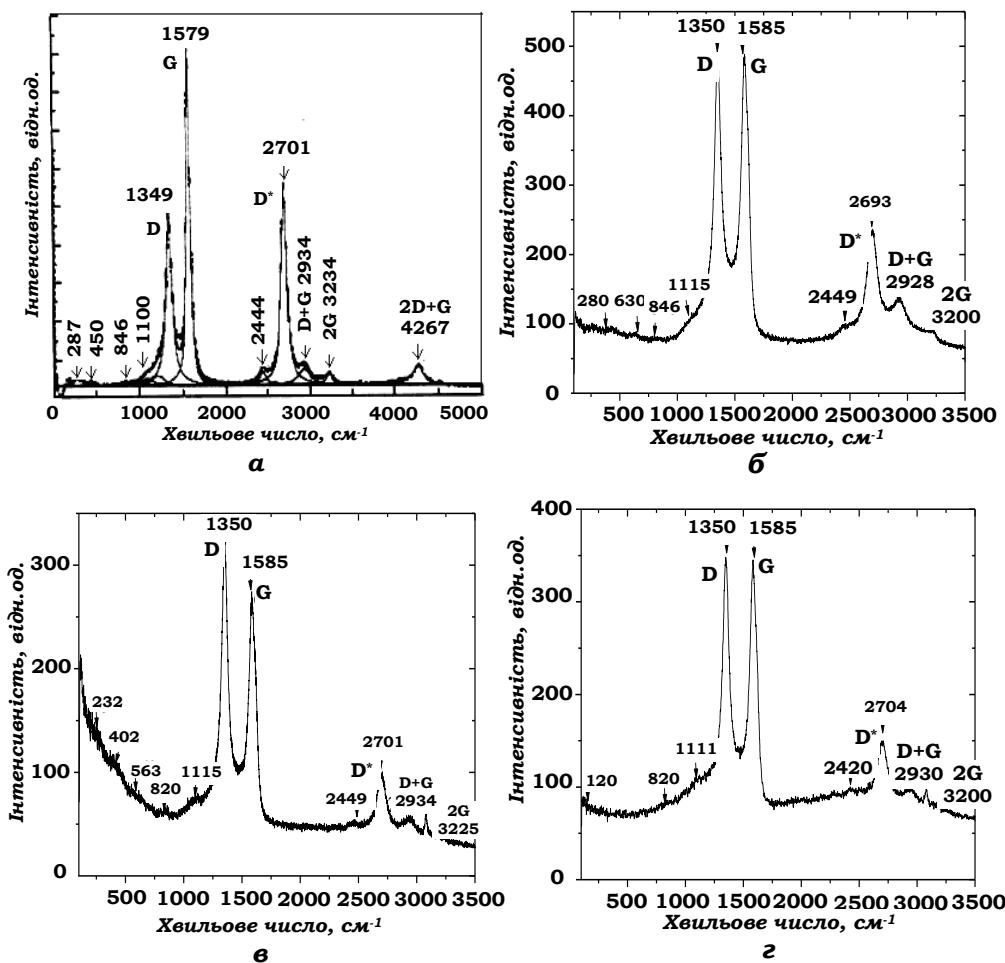


Рис. 5.22. Спектри КРС для неопромінених БВНТ, одержаних методами електродугового (а) і хімічного (б) осадження та опромінених електронами за малих доз поглинання 1,0 (в) та 2,0 МГр (г) ($E_e=1,8$ MeВ, $\lambda=514,5$ нм).

На рис. 5.23 показано детальний вигляд спектрів КРС в області радіальних дихальних коливних мод (РДМ), в тому числі електронного опромінення з різними незначними дозами поглинання [266].

З розгляду спектрів КРС в діапазоні смуг РДМ видно, що існує кілька переважних типів нанотрубок з меншими та більшими діаметрами. Їх положення та інтенсивність є дуже чутливими до радіаційних пошкоджень, що здатні спотворювати локальну геометрію нанотрубок, навіть за малих доз поглинання (1,0 і 2,0 МГр). У всьому діапазоні розсіяння РДМ змінюється характер спектру КРС. Ці зміни особливо катастрофічні для трубок з великим діаметром, оскільки вже за дози поглинання 1,0 МГр радіаційні пошкодження

призводять до значних зсувів та падіння інтенсивності піків поблизу 612 і 871 см^{-1} .

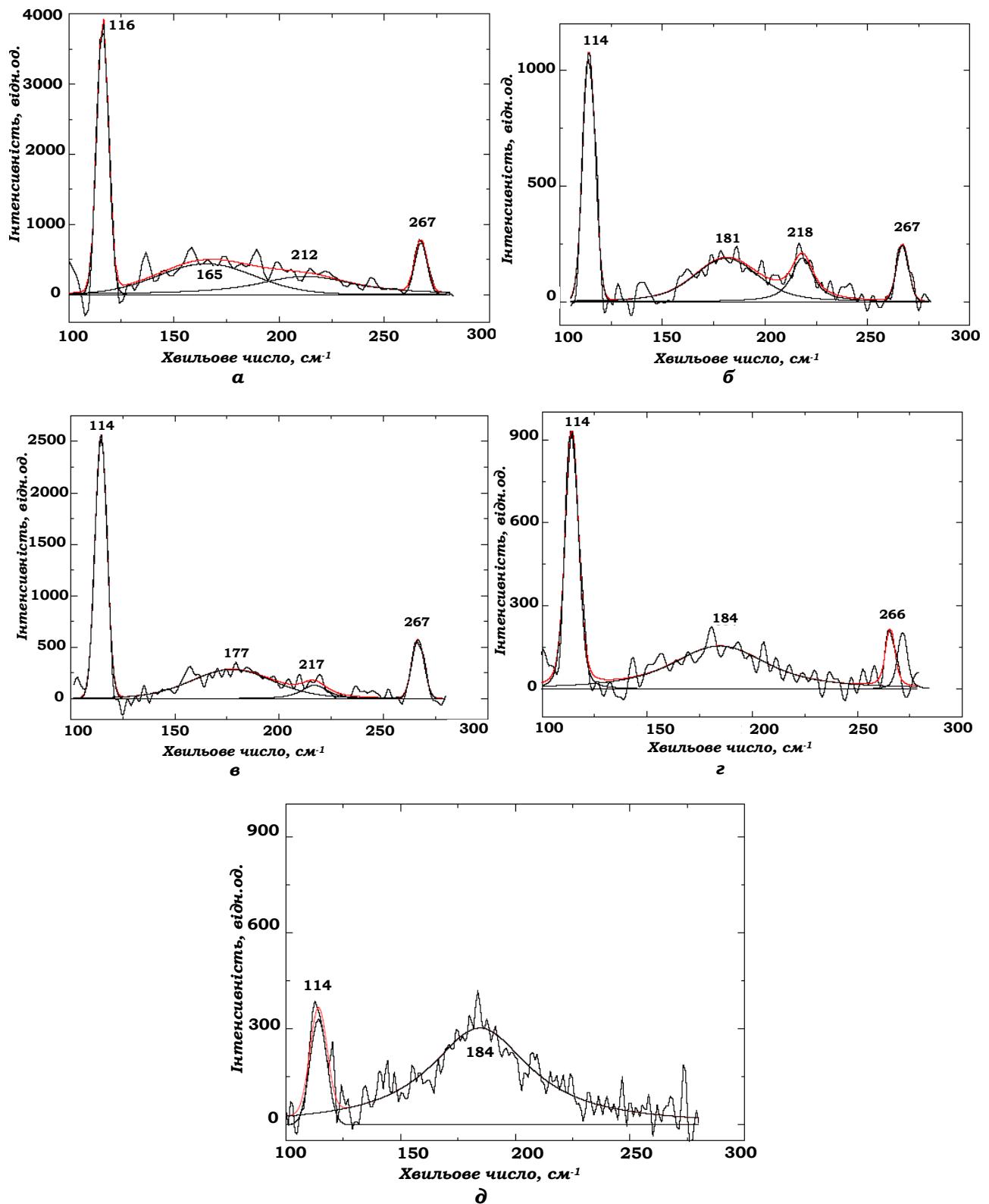


Рис. 5.23. Спектри КРС для БВНТ в області РДМ у вихідному стані (*a*) та після електронного опромінення з дозами 0,5(*b*), 1,0(*c*), 1,5(*d*), 2,0 МГр(*d*) (Тонкі лінії відповідають контурам Гаусса окремих смуг, $\lambda=514,5\text{ нм}$, $E_e=1,8\text{ MeB}$).

У випадку опромінення з дозою поглинання 2,0 МГр трансформація спектру КРС стає ще більш значною, при якій піки РДМ майже зникають, а в діапазоні вище 600 см^{-1} характер спектру повністю змінюється.

В спектрі КРС від БВНТ крім смуги G, яка відповідає тангенціальній коливній моді E_{2g} , також з'являється смуга D, пов'язана з присутністю в нанотрубках різноманітних дефектів. Інтенсивність останньої смуги майже однакова з інтенсивністю G - піку. Водночас, слід відмітити асиметрію G-смуги, яка виникає в результаті присутності в її околі додаткової D'-смуги поблизу 1612 см^{-1} , яка також обумовлена наявністю дефектів.

Таким чином, вже на стадії синтезу БВНТ вони в значно більшій мірі, в порівнянні з ОВНТ, пошкоджені дефектами, рис. 5.24.

Видно, що спектри КРС, для БВНТ, мають кілька особливостей [266]. Перша з них пов'язана з положенням G - смуги. Частота коливань E_{2g} моди для неопроміненого стану відповідає $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$, яка близька до значення 1585 см^{-1} , властивого графіту. Крім того, поблизу G - лінії знаходиться додаткова компонента КРС, яка відповідає D' - смузі ($\sim 1615 \text{ см}^{-1}$). Наявність останньої смуги та істотного зсуву G-лінії вказує на значні пошкодження вихідних БВНТ, зумовлені розвинутою дефектною структурою нанотрубок, що узгоджується з одержаними результатами дифракційних досліджень.

Присутність таких пошкоджень супроводжується зародженням в нанотрубках графітизованих нанокластерів, які зумовлюють появу сильних D-i D' - смуг внаслідок їх нанодисперсності.

Радіаційні пошкодження, які обумовлені генерацією пар Френкеля та різноманітних комплексів внаслідок рекомбінації точкових дефектів, а також виникнення міжшарових зшивок вже за дози поглинання 1,0 МГр призводить до зміщення всіх розглянутих смуг D, G та D'.

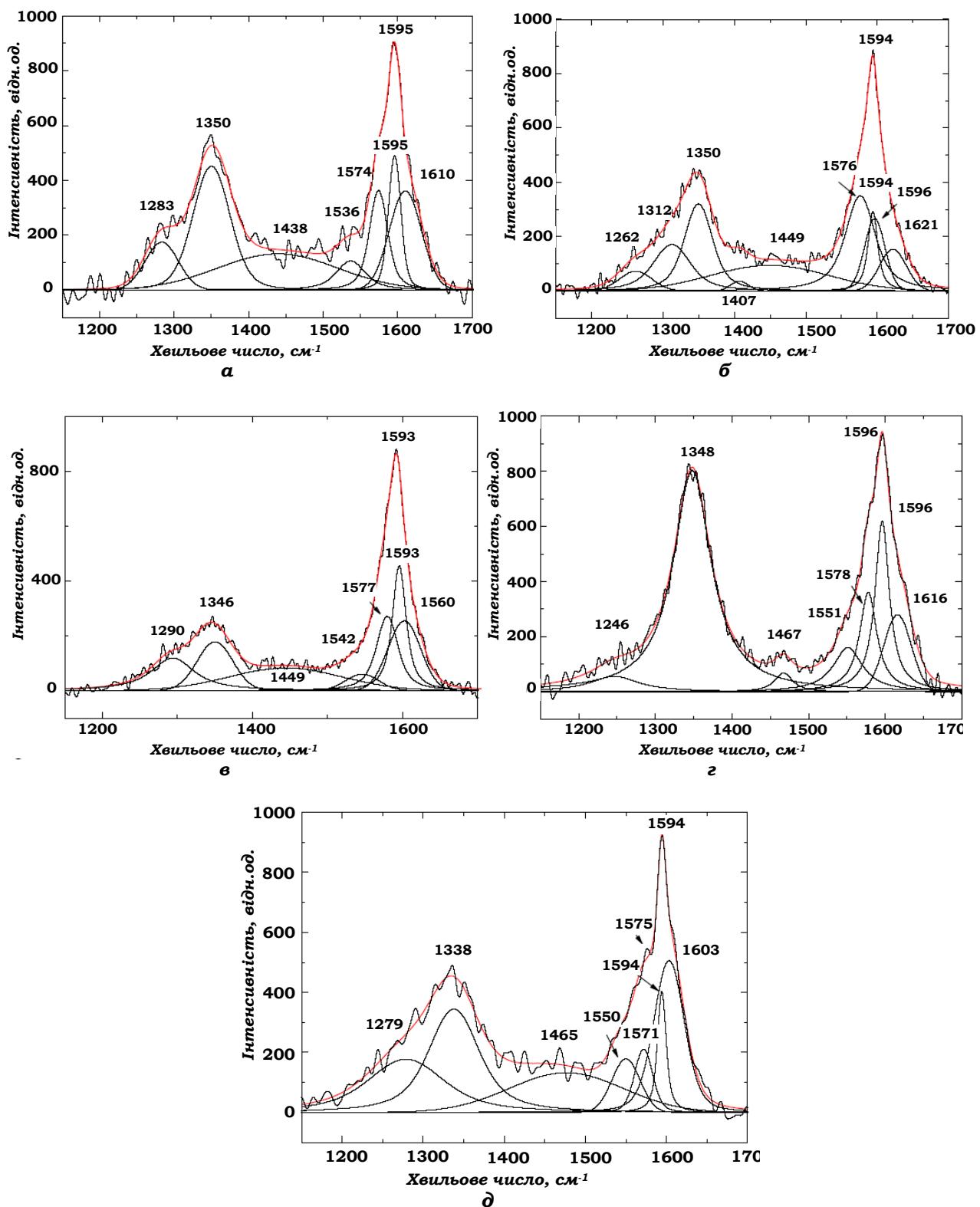


Рис. 5.24. Спектри КРС та їх розклад на компоненти для БВНТ в області D - і G - смуг, отриманих методом хімічного осадження у вихідному стані(*a*) і після електронного опромінення з дозами поглинання 0,5(*б*), 1,0 (*в*), 1,5 (*г*), 2,0 МГр (*д*). (Тонкі лінії відповідають контурам Гауса для компонент розкладу, $\lambda=514,5 \text{ нм}$, $E_e=1,8 \text{ MeB}$).

На рис. 5.25 представлені смуги КРС, які відповідають розсіянню другого порядку від коливної моди E_{2g} (G) та коливань на дефектних структурах ($2D=D^*$) для неопромінених і опромінених з різними дозами поглинання.

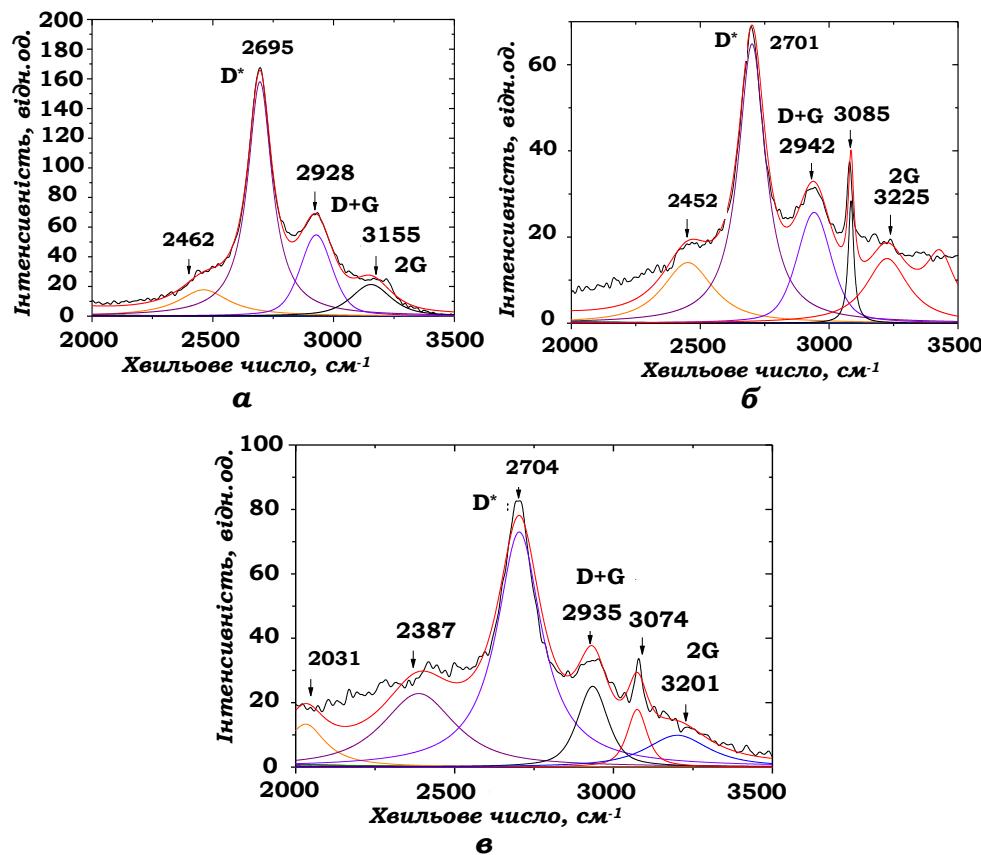


Рис. 5.25. Спектри КРС для БВНТ, отриманих методом хімічного осадження в області коливної моди E_{2g} (G) та коливань на дефектних структурах ($2D=D^*$) у неопроміненому стані (a) і після електронного опромінення з дозами поглинання 1,0 (б) та 2,0 МГр (в).

Інтенсивність D - смуги перевищує інтенсивність смуги G за рахунок додаткових радіаційно-стимульованих дефектів. Водночас інтенсивність обох смуг зменшується. Із збільшенням дози поглинання до 2,0 МГр, зміни спектру КРС, в порівнянні з його поведінкою при дозі 1,0 МГр, незначні.

Разом з тим, інтенсивність D - смуги і ще в більшій мірі інтенсивність G - лінії підвищується, зберігаючи більш низькі значення в порівнянні з інтенсивностями цих смуг у вихідних БВНТ. Це можна пояснити тим, що за дози поглинання 2,0 МГр відбувається накладання кількох процесів. З одного

боку, має місце накопичення радіаційних дефектів, які пошкоджують нанотрубки без аморфизації їх структури, а з іншого - відбувається міжшарове зшивання, що покращує кореляцію в розміщенні атомів для суміжних нанотрубок, рис. 5.24. Такі процеси відповідають перехідному етапу до можливого руйнування нанотрубок за більших доз поглинання.

Підтвердженням сказаному є різке падіння інтенсивності смуги D^* , рис. 5.25, що відповідає обертону другого порядку коливань, породжених дефектами структури. D^* - смуга є чутливою до пошкоджень нанотрубок, що і проявляється в зменшенні її інтенсивності при збереженні положення, обумовленому незмінністю графенової будови і структури БВНТ.

Більш суттевого впливу опромінення електронами на коливні спектри БВНТ, як це витікає з досліджень їх кристалічної структури, можна очікувати у випадку радіаційної модифікації нанотрубок з більш досконалою структурою. На рис. 5.26 наведено спектри КРС для БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, в неопроміненому стані і після електронного опромінення за різних доз поглинання.

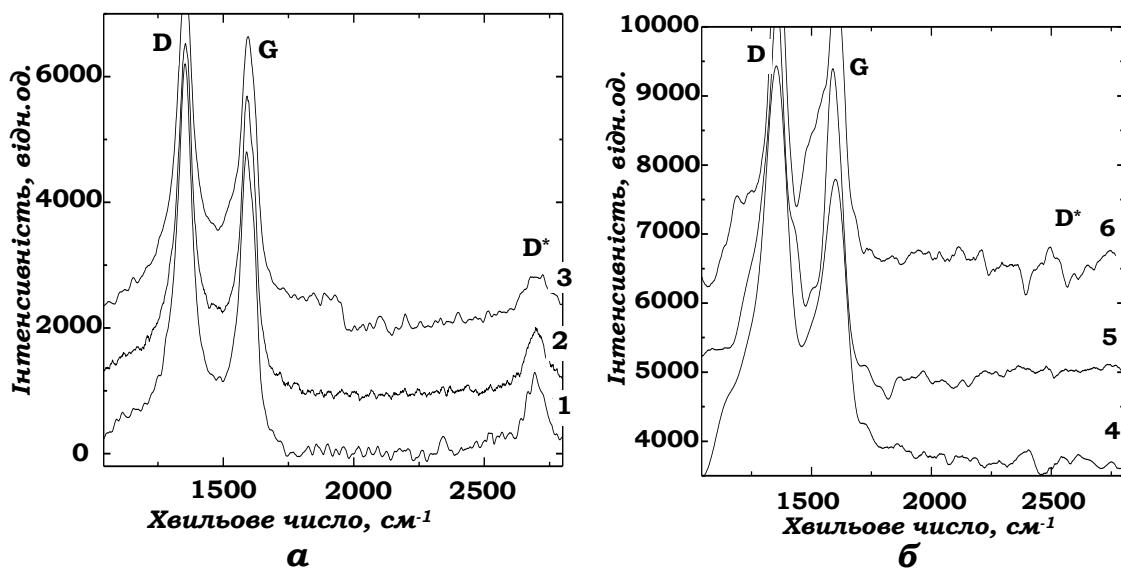


Рис. 5.26. Спектри КРС для БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, в неопроміненому стані (1) і після електронного опромінення при дозах поглинання 3,0 (2), 4,0 (3) (a) та 6,0 (4), 8,0 (5), 10,0 МГр (6) (b) ($\lambda=514,5$ нм, $E_e=1,8$ МеВ).

Видно, що зі збільшенням дози поглинання смуги G, D і D* зміщаються. Для D - смуги спостерігається помітний зсув від величини 1353 до 1359 см⁻¹ при дозі поглинання 10,0 МГр. У випадку інших доз поглинання положення максимуму цієї смуги майже не змінюються, а більше зміщується G - смуга.

Положення максимумів D - і G - смуг при різних дозах поглинання наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3.

Положення максимумів D - і G - смуг в спектрах КРС для БВНТ при різних дозах поглинання

Доза поглинання, МГр	Частота D-смуги, см ⁻¹	Частота G-смуги, см ⁻¹
0	1353	1589
3,0	1355	1591
4,0	1354	1595
6,0	1353	1600
8,0	1355	1602
10,0	1359	1605

Якщо у вихідному стані частота максимуму G - смуги відповідає частоті 1589 см⁻¹, то при дозі поглинання 10,0 МГр вона становить 1605 см⁻¹. При цьому із зростанням дози поглинання частота G-смуги поступово збільшується. Смуга D* після дози поглинання 4,0 МГр зникає.

На відміну від малих доз поглинання (1,0-2,0 МГр), із зростанням дози поглинання до 10,0 МГр, спостерігається суттєва перебудова спектрів КРС. Так, розпочинаючи з дози 4,0 МГр, відносна інтенсивність обох смуг різко зменшується, що свідчить про можливість деградації нанотрубок за рахунок радіаційних пошкоджень, при збереженні впорядкованої структури нанотрубок до найбільших доз поглинання 10,0 МГр.

На відміну від результатів γ - опромінення для одностінних вуглецевих нанотрубок і графіту, при якому генерація радіаційних дефектів викликає зменшення інтенсивності D - смуги для обох матеріалів і зростання

інтенсивності G - смуги лише для нанотрубок [257], електронне опромінення БВНТ складним чином впливає на інтегральну інтенсивність обох смуг і на інтенсивність окремих компонент G - смуги.

На рис. 5.27-5.29 показано поведінку компонент смуг D і G в спектрах КРС для БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, за різних доз поглинання.

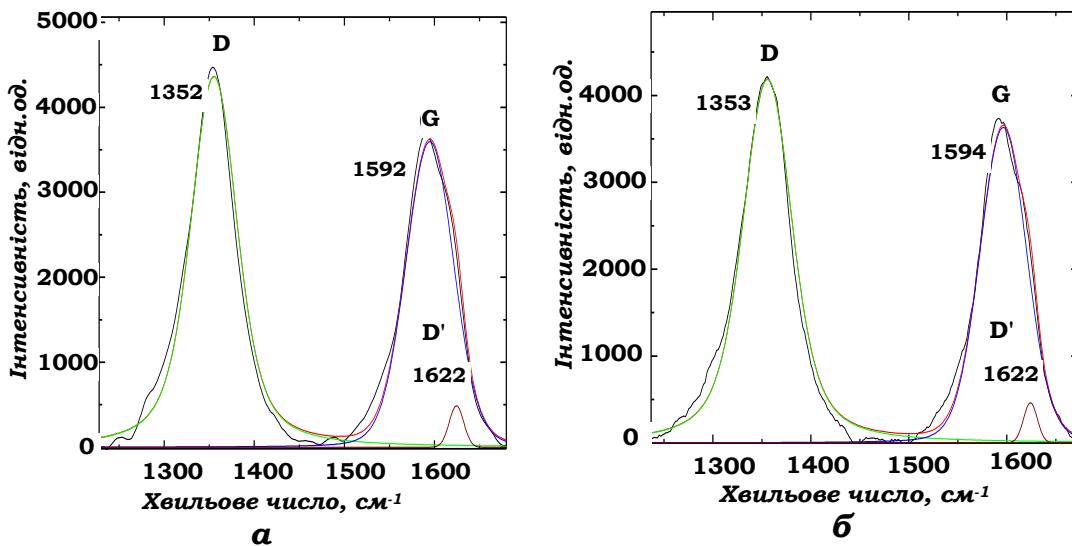


Рис. 5.27. Компоненти D - і G - смуг спектру КРС для БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, у вихідному стані (а) і після електронного опромінення з дозою поглинання 3,0 МГр (б).

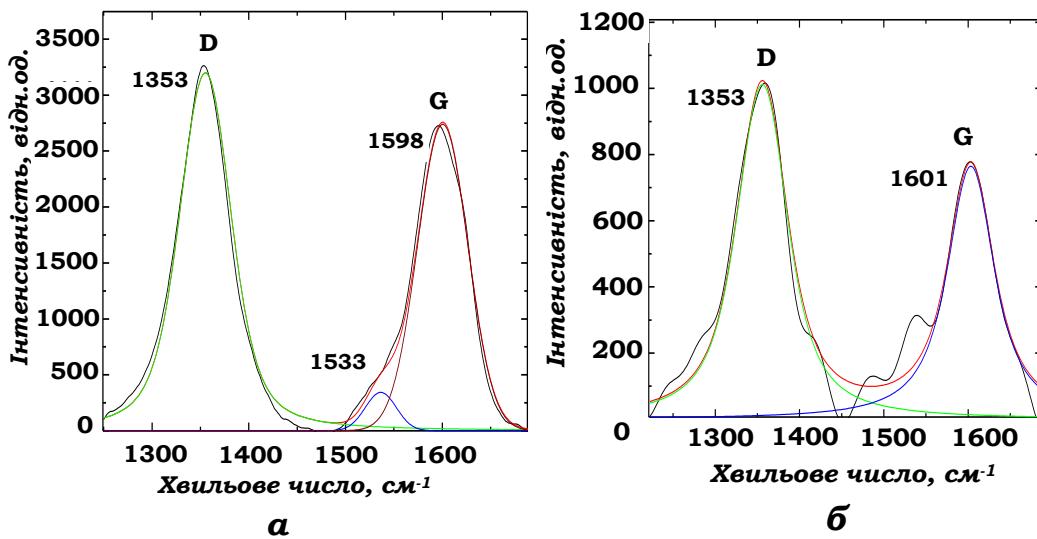


Рис. 5.28. Компоненти D - і G - смуг спектру КРС для БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, після електронного опромінення з дозами поглинання 4,0 (а) і 6,0 МГр (б).

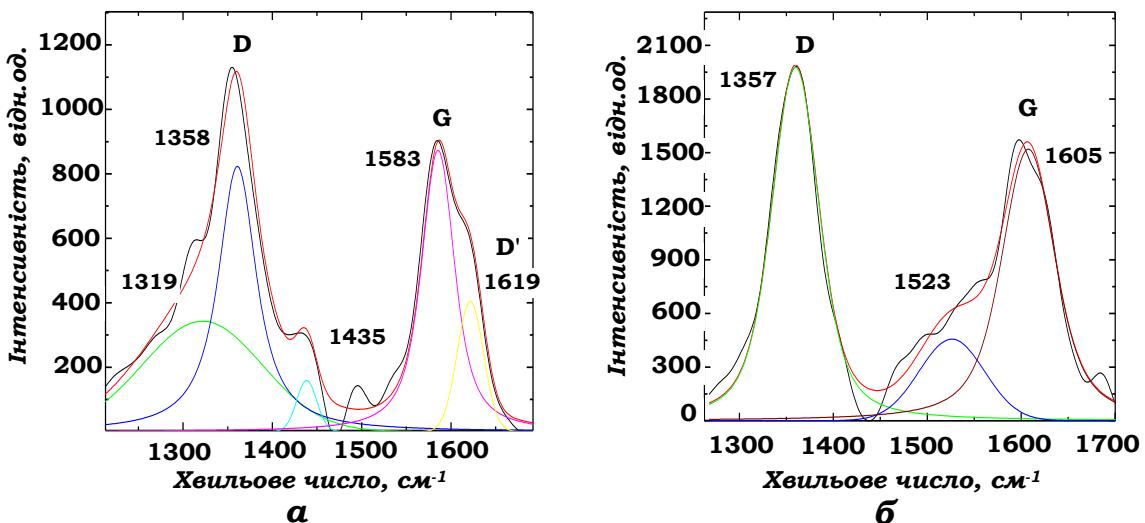


Рис. 5.29. Компоненти D - і G - смуг спектру КРС для БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, після електронного опромінення з дозами поглинання 8,0 (а) і 10,0 МГр (б).

При найвищих дозах поглинання 8,0 і 10,0 МГр зміна поведінки D - і G - смуг є найбільш складною. Видно, що D - смуга може бути розкладена на три компоненти з частотами 1319, 1358 і 1435 см^{-1} .

Для G - смуги спостерігається сильне зростання інтенсивності і зсув положення компоненти розсіяння D', яка для неопромінених БВНТ відповідає частоті 1620 см^{-1} . Крім того, для G - смуги при дозах поглинання 8,0 і 10,0 МГр з'являється широке плече з максимумом близько 1523 см^{-1} . Таке плече наявне і у випадку опромінення БВНТ з дозою поглинання 1,0 МГр [266]. Необхідно зазначити, що виникнення розсіяння в цій області частот не властиво для одностінних ($\sim 1591 \text{ см}^{-1}$), багатостінних ($\sim 1574, 1595 \text{ см}^{-1}$) вуглецевих нанотрубок, високовпорядкованого графіту ($\sim 1577 \text{ см}^{-1}$) за відсутності опромінення. Більшою мірою пом'якшення компонент G - смуги до значень ~ 1560 і 1600 см^{-1} , а також збільшення інтенсивності піка поблизу 1550 см^{-1} спостерігається при дозі поглинання 2,0 МГр. За даної дози поглинання інтегральна інтенсивність D - смуги помітно спадає. Поява зазначеної смуги ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$) в нанопористому (аморфному) вуглеці пояснюється як наслідок резонансного розсіювання з випромінюванням фононів за рахунок взаємодії

віртуальної електрон-діркової пари, що виникає при збудженні цих матеріалів з дефектами структури. Такими дефектами можуть також бути границі кристалітів малих областей впорядкування, які призводять до порушення правил відбору по хвильовому вектору, тобто до появи КРС при $\vec{k} > 0$. Збільшення інтегральної інтенсивності D - смуги по відношенню до аналогічної інтенсивності G-смуги, I_D / I_G , подібне до того, що спостерігається при дозі поглинання 1,5 МГр [266], та має місце при опроміненні іонами вуглецю і ксенону, а також у випадку термічного відпалу алмазоподібних плівок вуглецю. Воно пояснюється тим, що за певних умов опромінення і відпалу виникає зростання розмірів графітоподібних нанокластерів (π -кластерів) за рахунок присedнання до нанокластерів атомів вуглецю алмазоподібної матриці. Це дозволяє припустити, що при дозі поглинання 1,0 МГр крім графітизації БВНТ, можливим є початковий етап деструкції вуглецевих шарів. У випадку дози поглинання 2,0 МГр падіння інтенсивності D - смуги супроводжується пом'якшенням коливальної моди E_{2g} і зростанням інтенсивності низькочастотного плеча G - смуги. Зазначені фактори свідчать про зменшення з ростом дози поглинання до 2,0 МГр графітизації БВНТ, продовжені деградації вуглецевих шарів внаслідок зменшення міжвуглецевих зв'язків у межах графітових шарів і виникненні алмазоподібних зв'язків за рахунок появи sp^3 -гібридизованих станів, які є наслідком генерації міжузлових атомів і їх міграції в радіальному напрямку. Ці гібридизовані стани забезпечують зшивку між окремими шарами нанотрубок, що збільшує об'єм алмазоподібної структури в БВНТ, кореляцію між графеновими шарами. Існування останніх ефектів супроводжується деградацією вуглецевих сіток нанотрубок.

При зростанні дози поглинання до 3,0 і особливо до 4,0 МГр із зменшенням загальної інтенсивності обох D - і G - смуг спостерігається її збільшення поблизу частоти 1533 см^{-1} G - смуги. У випадку дози поглинання 3,0 МГр, відношення інтегральних інтенсивностей I_D/I_G становить $\sim 1,1$, отже має місце продовження формування, як і при дозі поглинання 2,0 МГр, алмазоподібних структур. Зростання інтенсивності D - смуги свідчить про

збільшення з ростом флюенсу деструкції будови нанотрубок. При дозі поглинання 4,0 МГр, деградаційні ефекти зростають. На це вказує збільшення інтенсивності D - смуги ($I_D/I_G=1,2$), а також поява низькочастотного плеча G - смуги. Зростання відношення інтенсивностей до значення $I_D/I_G=1,3$ при значному падінні загальної інтенсивності і структуруванні G і D - смуг у випадку дози поглинання 6,0 МГр вказує на переважаючий процес деградації будови нанотрубок. Складна структура обох смуг, в тому числі в області низькочастотного плеча G - смуги, дозволяє припустити, що для пояснення радіаційних пошкоджень БВНТ вже не можна обмежуватися розсіюванням лише на границях дрібнодисперсних впорядкованих областей, π -кластерах і алмазноподібних ділянках. Дефектна структура при деградації нанотрубок стає більш складною. Їй можуть відповідати не тільки дефекти Стоуна-Уоллса, а й міжвузлові кластери, вакансійні дислокаційні комплекси, а можливо і більш складні утворення. Разом з ускладненням вигляду смуг, зсув G - смуги продовжується до великих частот.

При дозах поглинання 8,0 і 10,0 МГр, структурування D - і G - смуг продовжується, але відношення $I_D/I_G \approx 1,28$ змінюється мало. Помітно зростає внесок компоненти $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ (смуга D'). У випадку дози поглинання 10,0 МГр, інтенсивність цієї компоненти можна співставити з інтенсивністю основної компоненти КРС БВНТ ($\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$). Інтенсивність низькочастотного плеча поблизу 1523 cm^{-1} сильно зростає. Усі відзначенні особливості в спектрах КРС вказують на те, що деградаційні процеси в нанотрубках зростають.

Таким чином, при менших дозах поглинання, більше проявляються процеси міжшарових зшивок ($\sim 1,0\text{-}3,0 \text{ МГр}$). У випадку подальшого зростання дози поглинання спостерігається зростання деградаційних ефектів, які сильно проявляються при найбільших дозах поглинання 8,0-10,0 МГр. Разом з тим, при значних дозах поглинання, коли деструкційні процеси переважають, впорядкована структура вуглецевих нанотрубок зберігається.

В порівнянні з електронним опроміненням БВНТ їх радіаційні пошкодження зростають при застосуванні іонів Ti. З рис. 5.30 видно різке

зростання інтегральної інтенсивності D - смуги за рахунок її значного уширення, при якому лінії D і G майже не розділяються.

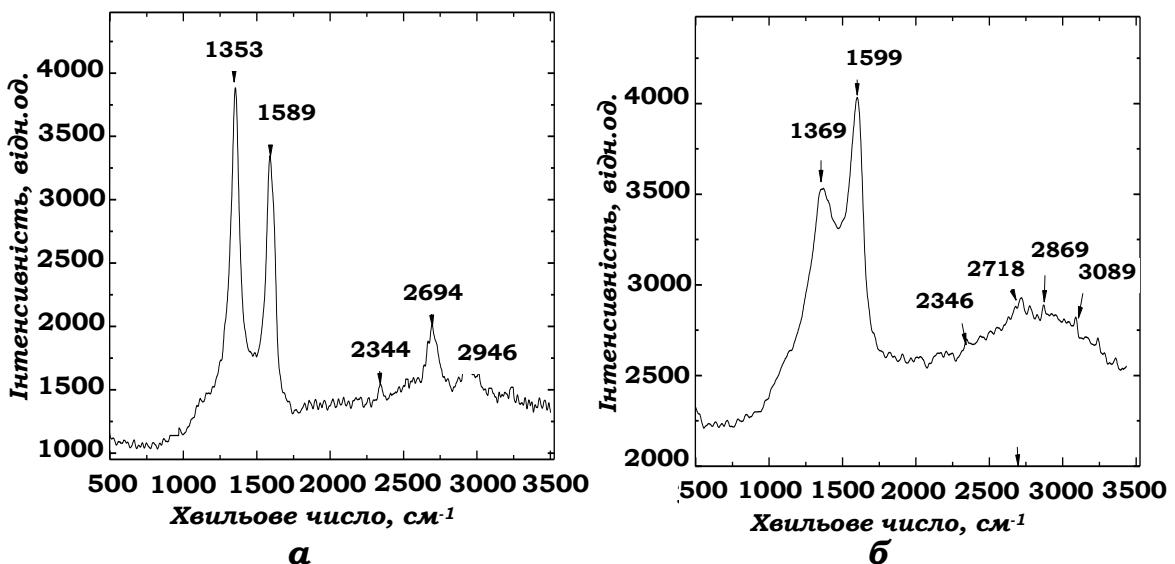


Рис. 5.30. Спектри КРС для БВНТ, одержаних методом низькотемпературної каталітичної конверсії, в неопроміненому стані (а) та після опромінення іонами Ti^+ з флюенсом $4,2 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 (б) ($\lambda=514,5$ нм, $E_{\text{Ti}}=130$ кеВ).

Згадане уширення є асиметричним за рахунок суттєвого збільшення інтенсивності розсіяння в бік менших частот. Суттєвого розширення зазнає також G - смуга. Більше того, обидві смуги сильно зміщуються в бік вищих частот. Якщо для вихідного стану максимум смуги G знаходився біля 1589 см^{-1} , то після опромінення ця смуга зміщується до $\sim 1599 \text{ см}^{-1}$. Аналогічно у неопроміненому стані положення D - смуги відповідає 1353 см^{-1} , а після опромінення вона розміщується біля положення 1369 см^{-1} . В результаті іонного опромінення зникає не лише смуга D^* , а також всі піки, які відповідають області другого порядку розсіяння. На місці вказаних максимумів після опромінення з'являється широка смуга.

Таким чином, в результаті іонного опромінення при проміжних енергіях ($E_{\text{Ti}}=130$ кеВ) і проміжних дозах поглинання ($4,2 \times 10^{14}$ іон/ cm^2) відбувається не лише розширення набору радіаційних пошкоджень, а розпочинається руйнація

самих БВНТ. У випадку більш високих енергій іонів руйнування нанотрубок підсилюється [274].

5.6. Висновки до Розділу 5.

- Побудовано фрагменти структури, форми фундаментальних нормальніх коливань крісельної (3, 3), зигзагної (3, 0) С-ОВНТ і на основі встановлених коливних мод проаналізовано спектри КРС одностінних вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що крім відомих валентних коливань поблизу 1585 cm^{-1} , радіальних дихальних коливних мод в області $145\text{-}178\text{ cm}^{-1}$, дефектної смуги D поблизу 1338 cm^{-1} є ряд додаткових смуг D', D'', D+D'', 2D, які з'являються внаслідок механізму подвійного електрон-фононного резонансу процесів внутрішньо-міждоменного розсіяння електронів на фононах точки K границі зони Бриллюена з подальшим або попереднім розсіянням на дефектах структури.

- Встановлено, що інтенсивність компоненти дублету $1584,4\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає КРС крісельними нанотрубками, більша ніж інтенсивність другої компоненти $1560,5\text{ cm}^{-1}$, що описує КРС зигзагних ОВНТ, і тому концентрація крісельних нанотрубок вища за вміст зигзагних ОВНТ. Analogічно, по відношенню інтенсивностей розщеплених смуг можна визначати співвідношення між концентраціями нанотрубок однієї хіральності, але з різними діаметрами.

- Опромінення електронами ОВНТ призводить до суттєвої перебудови спектрів КРС в області радіальних дихальних та тангенціальної мод внаслідок радіаційних пошкоджень. При цьому спектр КРС є результатом накладання розсіяння внаслідок хіральної анізотропії та внеску від неактивних коливних мод.

- Перебудова дефектної D - та тангенціальної G - смуг в спектрі КРС для терморозпушеної графіту з'являється в результаті міжшарових зшивок за рахунок появи sp^3 -гібридизованих алмазоподібних зв'язків при втіленні зміщених атомів вуглецю в міжплощинний простір.

- Показано, що радіаційні пошкодження БВНТ при застосуванні високоенергетичного електронного опромінення ($E_e=1,8$ MeВ) суттєво залежать від умов синтезу та дози поглинання в межах 1,0-10,0 МГр. За менших доз поглинання від 1,0 до 3,0 МГр переважає міжшарове зшивання, як наслідок формування алмазоподібних sp^3 -гібридизованих зв'язків, яке супроводжується підвищеннем інтенсивності дифракційного рефлексу (112) і асиметрії піку (110) пов'язаних з міжшаровою кореляцією в розміщенні атомів в окремих шарах нанотрубок та зменшенням параметра гратки c .
 - При зростанні дози поглинання від 4,0 до 10,0 МГр крім міжшарової кореляції в розміщенні атомів виникає руйнування (аморфизація) нанотрубок, яка проявляється в різкій зміні спектру комбінаційного розсіяння світла (КРС). При цьому відбувається розщеплення смуг радіальної дихальної коливної моди, зменшення інтенсивностей D- і G- смуг, зростання відношення інтегральних інтенсивностей I_D/I_G , збільшення в межах G- смуги внесків від компонент розсіяння біля 1533 cm^{-1} та дефектної D'-смуги з максимумом поблизу 1620 cm^{-1} . У випадку дози поглинання 10,0 МГр інтенсивності D'- і G-смуг стають співставними, що вказує на значну радіаційну деградацію нанотрубок при збереженні їх будови.
 - Іонне опромінення Ti^+ у випадку проміжних значень енергії ($E_{Ti}=130$ кеВ) та доз поглинання $4,2 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 показує не лише на зменшення інтенсивності смуг D, G, D спектру КРС, а також на їх значне розщеплення, що є наслідком руйнації будови багатостінних вуглецевих нанотрубок.
- Основні результати Розділу 5 опубліковані автором в роботах [244-248, 261-264, 266].

РОЗДІЛ 6

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ ІЗОТАКТИЧНОГО ПОЛІПРОПІЛЕНУ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

6.1. Радіаційна модифікація кристалічної структури нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

Карболанцюгові полімери, до яких входить ізотактичний поліпропілен за рахунок значних механічних властивостей, зносостійкості, біосумісності, простоті обробки використовуються в багатьох технічних пристроях та медицині. Разом з тим, розширення сфер експлуатації термопластів вимагає покращення їх фізико-хімічних властивостей, підвищення електропровідності та характеристик зміщення. Цього можна досягти шляхом створення композитів зnanoаповнювачами. Такими наповнювачами є одно - та багатостінні вуглецеві нанотрубки, що характеризуються унікальними фізико-механічними та електротранспортними властивостями. Високі питома поверхня, жорсткість, розмірне співвідношення хімічна стійкість і низька питома вага дозволяють нанотрубкам, на відміну від інших наповнювачів, змінювати структурні, електротранспортні, термомеханічні, коливні, електронні властивості нанокомпозитів за малих концентрацій. Водночас властивості полімерних композитів з нанотрубками сильно залежить не лише від їх вмісту, а також від розподілу наповнювача в полімерній матриці, його спряження з молекулами полімеру та багатьох інших факторів. Відомо, що нанотрубки склонні до утворення агрегатів в полімерній матриці, і тому створення високодисперсних нанокомпозитів є значною проблемою.

Особливе місце займає вплив вуглецевих нанотрубок на внутрішньо-та надмолекулярну структуру полімерних макроланцюгів, яка змінюється як в залежності від вмісту, так і гомогенності розподілу наповнювача. В свою чергу, вказана перебудова структури визначає характер радіаційно-стимульованих перетворень в полімерній матриці. При цьому важливо визначити радіаційну

стійкість нанотрубок до опромінення, в тому числі збереження sp^2 -гібридизованої структури, можливість прищеплення між наповнювачем та макроланцюгами.

Варто відмітити, що при вивченні переколяційних явищ в полімерних композитах з нанотрубками роль матриці не розглядається, незважаючи на можливість формування в ній поліспряжених структур з делокалізованими π -електронами. До таких лінійних спряжених систем також належать полієни, створення яких в полімерній матриці визначається не лише нанокомпозитними наповнювачами, а може суттєво змінюватися під дією іонізуючого опромінення [276].

На рис. 6.1 наведено рентгенівську дифрактограму, одержану для ненаповненого і-ПП.

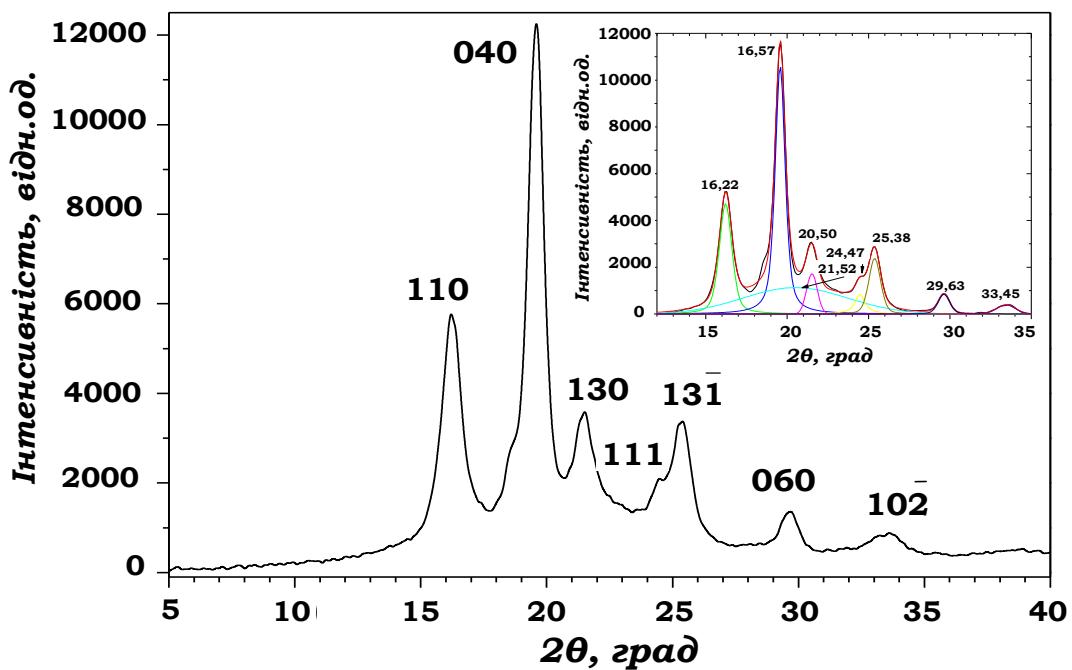


Рис. 6.1. Спектри рентгенівської дифракції для ненаповненого ізотактичного поліпропілену (і-ПП). (На вставці показано розклад на складові аморфної та кристалічної фаз, а також кути дифракції 2θ , $\lambda_{CoK\alpha}=0,17902$ нм, $T=293$ К).

Наявність фону свідчить про аморфно-кристалічний стан і-ПП. Розміщення дифракційних піків (110), (040), (130), (111), ($13\bar{1}$), (060), (102)

вказує на присутність α -модифікації кристалічної фази з моноклінною граткою. Параметри моноклінної гратки даної модифікації дорівнюють $a=0,665$ нм, $b=2,096$ нм, $c=0,650$ нм [277]. У випадку наповнення і-ПП багатостінними вуглецевими нанотрубками з різною концентрацією α -модифікація кристалічної структури зберігається. Водночас з підвищеннем вмісту нанотрубок спостерігається зміна відносних інтенсивностей окремих інтерференційних максимумів. Особливо помітним є відносне зменшення інтенсивності рефлексу (040) в порівнянні з інтенсивністю лінії (110). Крім того, спостерігається підвищення інтенсивності піку (111) в порівнянні з рефлексом (13 $\bar{1}$). Очевидно, що в межах кристалічних областей відбувається переорієнтація кристалітів, що викликає зміну текстури [278]. Помітною така зміна стає у випадку наповнення 0,1 ваг.% БВНТ, при якій інтенсивність рефлексу (040) стає меншою за інтенсивність лінії (110). Перебудова текстури є наслідком того, що нанотрубки у випадку малого вмісту виступають центрами зародкоутворення кристалічної фази і за рахунок взаємодії з макромолекулами і-ПП формують певну орієнтацію кристалітів, рис. 6.2.

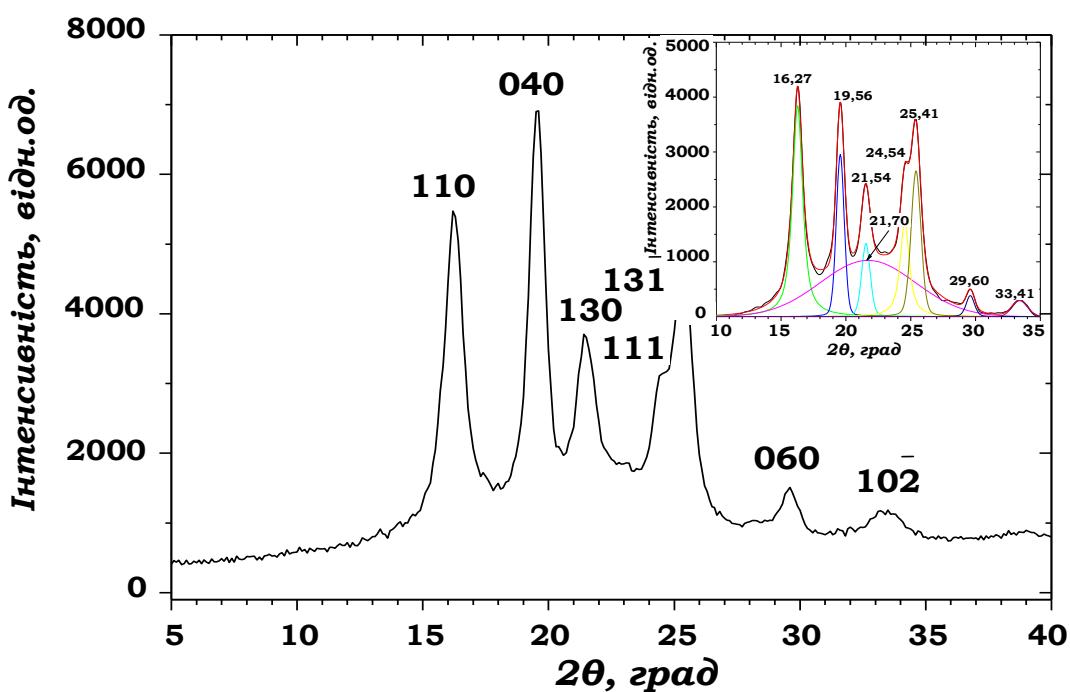


Рис. 6.2. Спектри рентгенівської дифракції для нанокомпозитів і-ПП з 0,1 ваг.% БВНТ. (На вставці наведено розклади на аморфну і кристалічну складові, а також кути дифракції 2θ).

Подібний вигляд мають дифракційні картини для інших нанокомпозитів. Незважаючи на те, що з ростом концентрації нанотрубок інтенсивність розсіяння рентгенівських променів падає, дифракційні піки від БВНТ не з'являються [279]. Значення параметрів гратки для і-ПП та його нанокомпозитів наведено в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1.

Параметри гратки ізотактичного поліпропілену (і-ПП) та його нанокомпозитів з різним вмістом БВНТ

Нанокомпозити, ваг.% БВНТ.	Параметри гратки, нм		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
0	0,6743	2,107	0,6575
0,1	0,6719	2,107	0,6563
0,5	0,6738	2,110	0,6564
1,0	0,6743	2,113	0,6566
3,0	0,6747	2,116	0,6556
5,0	0,6747	2,117	0,6556

Видно, що параметр *a* після падіння, яке спостерігається для нанокомпозиту з 0,1 ваг.% БВНТ, з ростом вмісту нанотрубок змінюється мало. Параметр *b* з підвищеннем концентрації БВНТ зростає. Зміна параметра *c* незначна. Таким чином, нанотрубки мало впливають на параметри гратки моноклінної структури і-ПП.

Більш суттєвим є їх вплив на ступінь кристалічності, особливо за низької концентрації 0,1 ваг.% БВНТ, рис. 6.3.

Якщо у вихідному стані ступінь кристалічності і-ПП складає біля 72%, то в нанокомпозиті з 0,1 ваг.% БВНТ вона падає до 62%. З подальшим зростанням концентрації нанотрубок ступінь кристалічності повільно зростає і у випадку високої концентрації 5,0 ваг.% БВНТ дорівнює біля 67%.

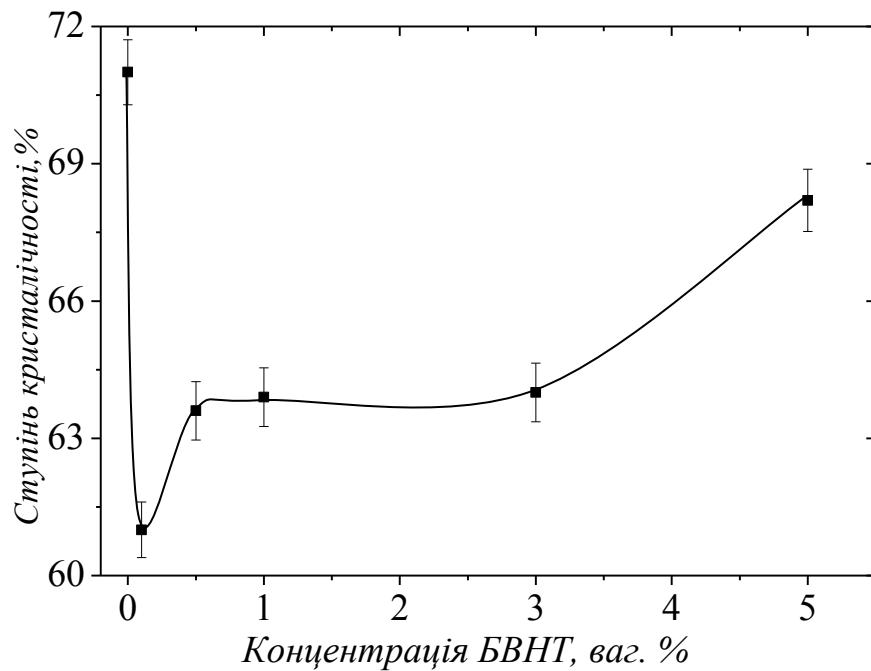


Рис. 6.3. Залежність ступеня кристалічності від вмісту БВНТ в нанокомпозитах і-ПП.

Видно, що за малого вмісту нанотрубок вони сприяють аморфізації структури. Нанотрубки в межах досліджених концентрацій в і-ПП відіграють подвійну роль. За малих концентрацій, при яких центрів зародкоутворення мало, в більшій мірі проявляється ефект руйнування нанотрубками кристалічної структури. При зростанні вмісту БВНТ руйнування частково компенсується зародженням кристалічної фази на агрегованих станах нанотрубок.

Опромінення і-ПП та його композитів електронами з високою енергією з дозами поглинання 2,0, 3,0 і 4,0 МГр не впливає на моноклінну структуру, але призводить до змін інтенсивностей окремих ліній, їх зміщення, впливу на співвідношення між аморфною та кристалічною складовою, що показано як приклад для нанокомпозиту з 3,0 ваг.% БВНТ і дози поглинання 4,0 МГр на рис. 6.4.

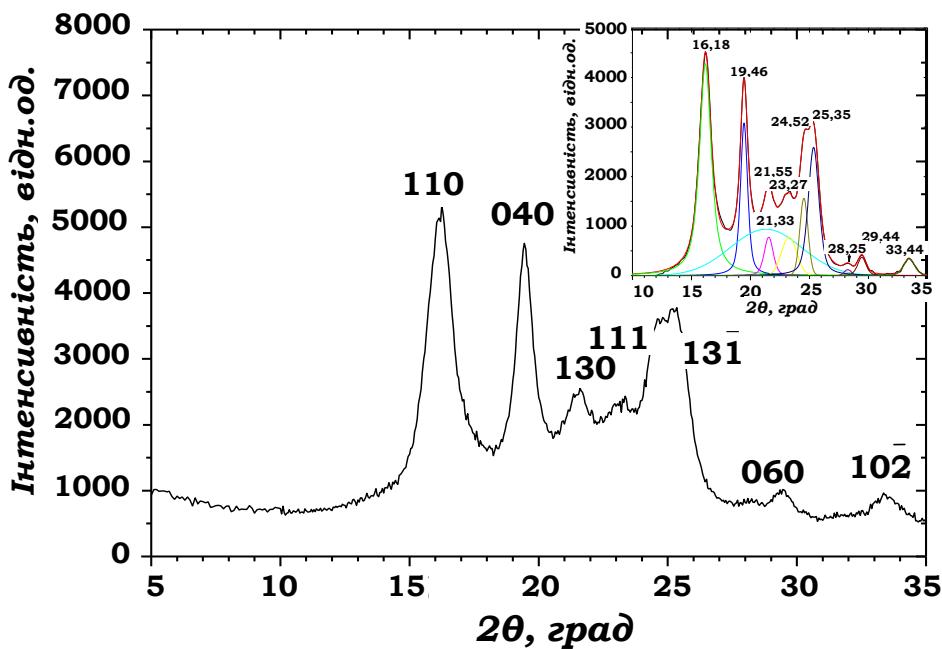


Рис.6.4. Спектри рентгенівської дифракції для нанокомпозиту і-ПП з 3,0 ваг.% БВНТ після електронного опромінення з дозою поглинання 4,0 МГр. (На вставці наведено розклади на складові аморфної і кристалічної фаз, а також кути дифракції 2θ , $E=1,8$ MeВ).

Наявність нанотрубок з різною концентрацією в і-ПП складним чином впливає на радіаційно-стимульовані зміни ступеня кристалічності в залежності від дози поглинання електронного опромінення, рис. 6.5.

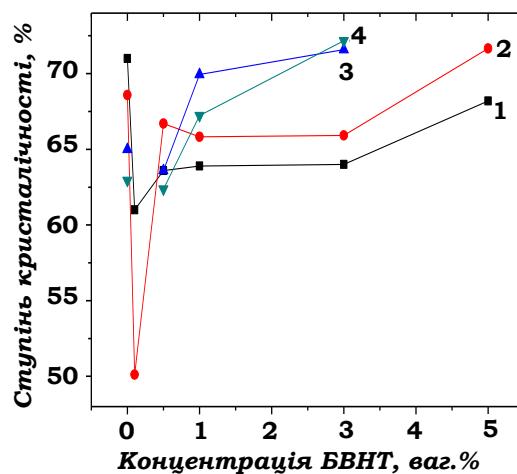


Рис. 6.5. Залежності ступеня кристалічності в і-ПП від вмісту нанотрубок для неопроміненого і-ПП (1) та при дозах поглинання електронного опромінення 0,2 (2), 3,0 (3), 4,0 МГр (4) ($E=1,8$ MeВ).

Опромінення для всіх доз поглинання призводить до зменшення ступеня кристалічності в і-ПП. Якщо при дозі поглинання 0,2 МГр вона зменшилася від 72 до 68%, то за дози поглинання 3,0 МГр до 65%, а за дози поглинання 4,0 МГр до 63%. Як і для неопроміненого нанокомпозиту з 0,1 ваг.% БВНТ, опромінення з дозою поглинання 0,2 МГр призводить до різкого зменшення ступеня кристалічності до 50%. Таким чином, деструкція макромолекул в області кристалічної фази, яка створюється нанотрубками, суттєво підсилюється за рахунок опромінення. Водночас з деструкцією макроланцюгів можливим є внутрішньомолекулярне зшивання в об'ємі кристалітів, що також супроводжується аморфизацією структури. Вказаний процес внутрішньомолекулярного зшивання відбувається одночасно з міжмолекулярним зшиванням макроланцюгів в аморфній області. Останнє сприяє кристалізації і тому за концентрації нанотрубок 0,5 ваг.% і вище має місце накладання двох ефектів, обумовлених впливом центрів зародкоутворення та радіаційного міжмолекулярного зшивання, які призводять до зростання ступеня кристалічності [280].

Видно, що ступінь кристалічності ненаповненого і-ПП з ростом дози поглинання падає. У випадку і-ПП переважаючими є деструкція макроланцюгів та внутрішньомолекулярне зшивання, які відбуваються для всіх використаних доз поглинання. Водночас, для великих доз поглинання 3,0 і 4,0 МГр також має місце міжмолекулярне зшивання, яке зменшує швидкість падіння ступеня кристалічності. Якщо знехтувати ростом ступеня кристалічності в нанокомпозиті 0,5 ваг.% БВНТ при опроміненні з дозою поглинання 0,2 МГр, то видно, що у випадку значних доз поглинання 3,0 і 4,0 МГр він, подібно до і-ПП, зменшується. Очевидно, що початкове зростання ступеня кристалічності обумовлене присутністю нанотрубок, які сприяють зародженню кристалічної фази. Для нанокомпозитів з 1,0, 3,0 ваг.% БВНТ ступінь кристалічності зростає при дозах поглинання 0,2 і 3,0 МГр. Можна припустити, що руйнівна дія опромінення для вказаних нанокомпозитів значно компенсується при більш високих концентраціях нанотрубок, відповідальних за процеси

зародкоутворення кристалічної фази. Внутрішньо-молекулярне зшивання та деструкція, які переважають за дози поглинання 4,0 МГр, призводять до падіння, або призупинення зростання ступеня кристалічності. В залежності від вмісту БВНТ дія іонізуючого опромінення впливає і на параметри кристалічної гратки. Збільшення параметрів a і b спостерігається лише при більш високих дозах поглинання (3,0 і 4,0 МГр) [279].

Зміна ступеня кристалічності внаслідок наповнення і-ПП нанотрубками та дії іонізуючого опромінення впливає на залежності мікротвердості від вмісту БВНТ, рис. 6.6.

Мікротвердість і-ПП та його нанокомпозитів в неопроміненому стані майже не змінюється для всіх концентрацій БВНТ [279]. Після електронного опромінення з дозою поглинання 0,2 МГр, мікротвердість зростає як для і-ПП, так і його нанокомпозитів. Водночас для нанокомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ після електронного опромінення спостерігається мінімум мікротвердості.

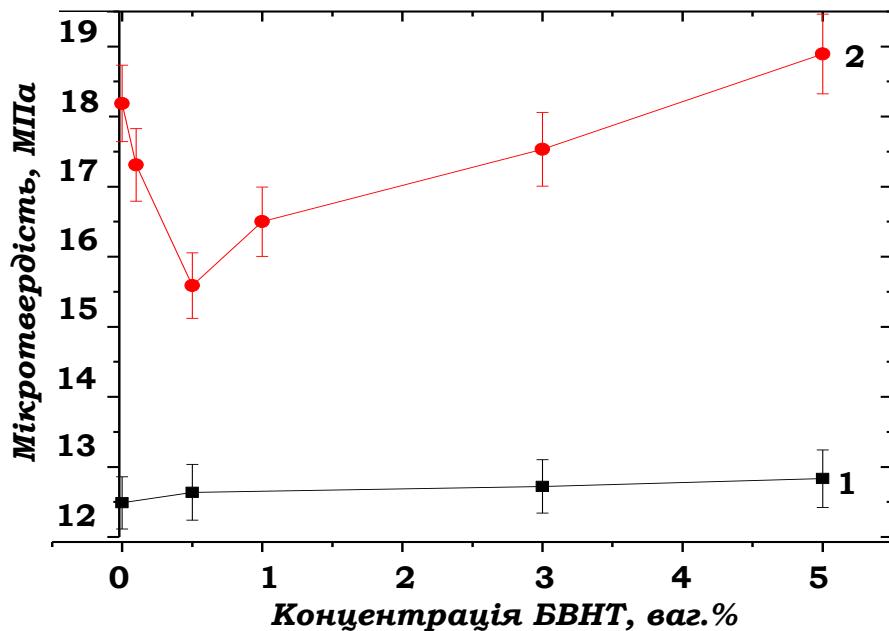


Рис. 6.6. Залежності мікротвердості і-ПП від вмісту БВНТ в неопроміненому стані (1) та після електронного опромінення з дозою поглинання 0,2 МГр (2) ($E_e=1,8$ MeV).

Очевидно, що така складна поведінка мікротвердості викликана кількома причинами. Відсутність впливу нанотрубок на мікротвердість неопромінених нанокомпозитів ймовірно обумовлена їх малим спряженням з макромолекулами полімеру. Крім того, наповнення нанотрубками не призводить до суттєвих змін ступеня кристалічності, які могли б впливати на поведінку мікротвердості.

У випадку опромінення проявляються два механізми, що призводять до покращення мікротвердості. З одного боку відбувається формування радіаційно-зшитої просторової сітки, а з іншого виникає зшивання нанотрубок, особливо в області відкритих кінців з макроланцюгами полімерів, а також генерації макrorадикалів [281]. Обидва фактори сприяють підвищенню мікротвердості. Разом з тим, за концентрацій 0,1, а особливо 0,5 ваг.% БВНТ, при яких з'являється руйнація макромолекул, в тому числі в кристалічних областях, створюються дефекти регулярного пакування макроланцюгів, що призводить до незначного падіння ступеня кристалічності. В свою чергу, воно підсилюється за рахунок виникнення внутрішньомолекулярних зшивок при опромінення. В результаті відбувається суттєве падіння ступеня кристалічності, яке призводить до значного зменшення величини мікротвердості нанокомпозитів, наповнених нанотрубками з 0,1 і 0,5 ваг.%.

6.2. Внутрішньо- та міжмолекулярна будова нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

Внутрішньо- і міжмолекулярна будова і-ПП та його нанокомпозитів з різним вмістом БВНТ після високоенергетичного електронного опромінення в широкому діапазоні доз поглинання може бути вивчена з використанням ІЧ-поглинання.

На рис. 6.7 наведено спектри пропускання в ІЧ області для ненаповненого і-ПП та його нанокомпозитів з 0,5 та 1,0 ваг.% БВНТ, з яких видно присутність багатьох ліній, властивих кристалічній, аморфній фазам та різним конформаціям Z_1 спірального ланцюга [282].

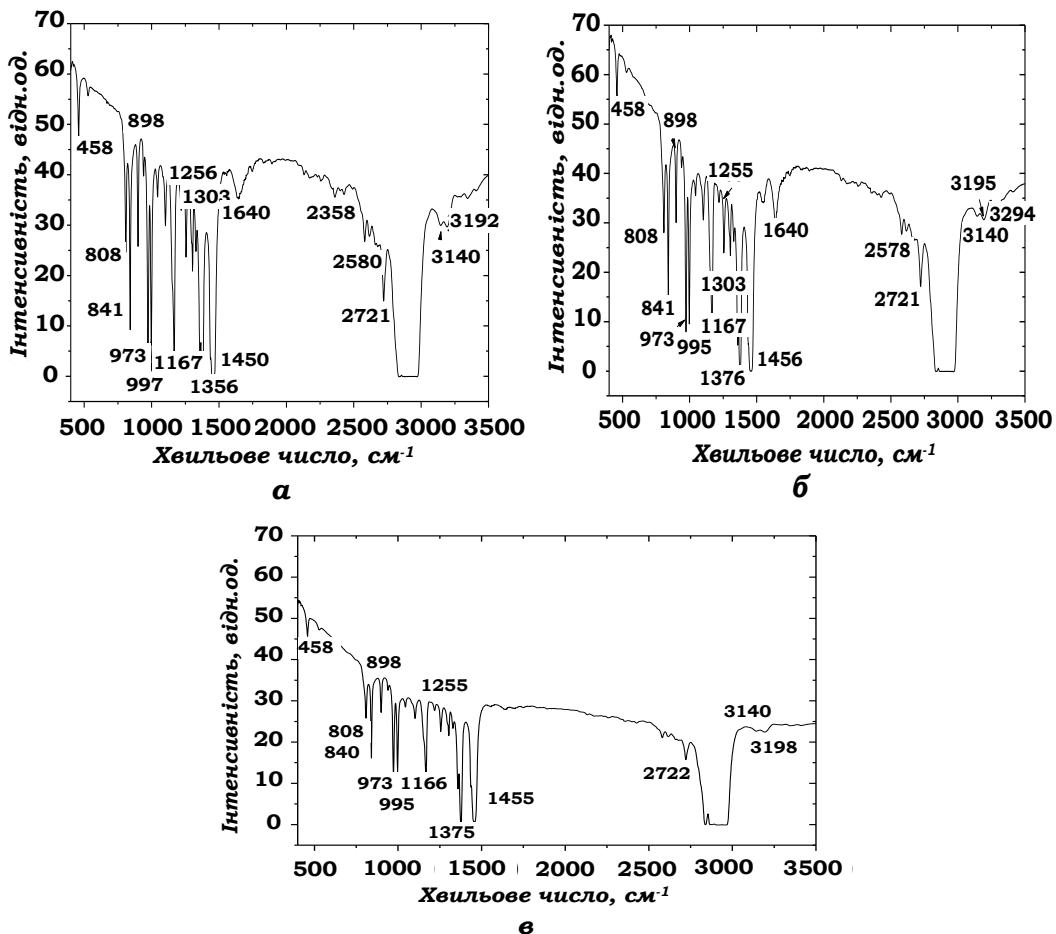


Рис. 6.7. Спектри ІЧ-пропускання ненаповненого і-ПП (а) та його нанокомпозитів з 0,5 (б) та 1,0 ваг.% БВНТ (в).

Наявність смуг поглинання біля 841 , 973 , 997 , 1167 см^{-1} вказує на ізотактичну конформацію ПП. Серед смуг, що належать α -модифікації кристалічної фази та аморфній структурі найбільш важливими є смуги, що відповідають валентним коливанням розтягу зв'язків $\text{C}=\text{C}$ поблизу 1556 і 1640 см^{-1} та зв'язків $=\text{CH}$ біля 3140 і 3192 см^{-1} .

Як і для і-ПП, в спектрі ІЧ-поглинання нанокомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ зберігаються лінії кристалічної (808 , 841 , 898 , 997 , 1167 см^{-1}) та аморфної (973 , 1151 см^{-1}) фаз. Водночас спостерігається зменшення поглинання в низькочастотному діапазоні до 800 см^{-1} та смуг, які відповідають кристалічній (808 , 841 , 898 , 995 , 1167 см^{-1}) і аморфній (973 см^{-1}) фазам, наявності $\text{C}-\text{C}$ зв'язків (1358 см^{-1}). Більше того, смуга, пов'язана із спіральною конформацією макромолекул в кристалічній фазі, змістилася до положення 995 см^{-1} . Якщо для

ліній біля $808\text{ i }898\text{ cm}^{-1}$ поглинання зменшилося несуттєво, то його падіння для лінії поблизу 841 cm^{-1} , зв'язаній з наявністю транс-гош послідовностей в спіральній конформації макромолекул, що знаходяться в кристалічній фазі, більш помітне. Разом з тим, видно зростання поглинання смуг біля $1551\text{ i }1640\text{ cm}^{-1}$, що відповідають коливанням ненасичених зв'язків $\text{C}=\text{C}$. Таким чином, в розглянутому нанокомпозиті нанотрубки схильні до руйнування макромолекул як в кристалічній, так і в аморфній фазах. Очевидно, що воно має супроводжуватися зменшенням ступеня кристалічності, яке дійсно спостерігається для даного нанокомпозиту. При цьому, в кристалічній фазі більших пошкоджень зазнають макромолекули, що перебувають в транс - гош спіральній конформації. Важливо, що розриви $\text{C}-\text{C}$ зв'язків супроводжуються перетворенням кінцевих вільних радикалів в окремі ненасичені зв'язки $\text{C}=\text{C}$. Вже у вихідному стані в і-ПП має місце незначна концентрація $=\text{CH}$, про що свідчить присутність широких смуг біля $3040\text{ i }3192\text{ cm}^{-1}$. Поглинання в області цих ліній для нанокомпозиту майже не змінюється, тому можна припустити, що концентрація поліенових послідовностей залишається сталою.

В спектрі ІЧ-поглинання нанокомпозиту з $1,0\text{ ваг.}\%$ БВНТ видно, що в усьому діапазоні частот фон в порівнянні з нанокомпозитом і-ПП з $0,5\text{ ваг.}\%$ БВНТ різко зростає. Водночас змінюється поглинання в області окремих ліній ($808\text{ i }898,\text{ }841\text{ i }995\text{ та }973\text{ cm}^{-1}$). Із збільшенням концентрації нанотрубок поглинання, обумовлене макромолекулами в спіральній конформації, що знаходяться в кристалічній фазі, падає. Отже, нанотрубки руйнують не лише упорядковане розміщення макромолекул, а також конформаційний стан макромолекул у вигляді спіралі, включаючи транс - гош послідовності. Зменшення поглинання біля смуги 1358 cm^{-1} також вказує, що зростання концентрації нанотрубок сприяє збільшенню числа розривів $\text{C}-\text{C}$ зв'язків. На відміну від нанокомпозиту і-ПП з $0,5\text{ ваг.}\%$ БВНТ ці розриви не супроводжуються ростом кількості ненасичених $\text{C}=\text{C}$ зв'язків, але має місце збільшення числа поліенових послідовностей, оскільки поглинання в області

ліній 3140 і 3198 cm^{-1} підвищується. У випадку нанокомпозитів і-ПП з 3,0 та 5,0 ваг.% БВНТ спостерігається різке збільшення ІЧ-поглинання, рис. 6.8.

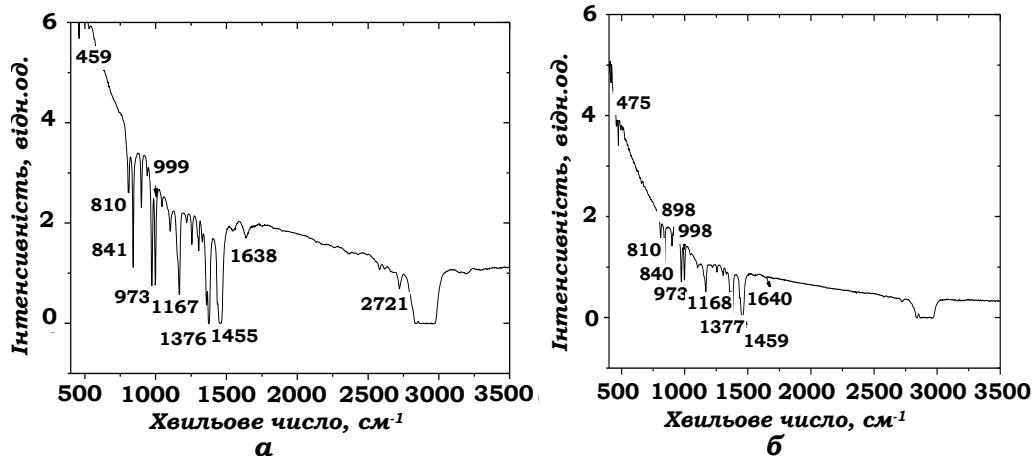


Рис. 6.8. Спектри ІЧ-пропускання нанокомпозитів і-ПП з 3,0 (a) і 5,0 ваг.% БВНТ (b).

Пропускання в усьому діапазоні частот відповідає дуже малому інтервалу (0-6%). Очевидно, що при незначному впливі на ступінь кристалічності схильність нанотрубок до агрегації, яка в більшій мірі проявляється за високих концентрацій, дія вказаних наповнювачів на внутрішньо - та міжмолекулярну будову і-ПП виявляється незначною. Таким чином, лише за малих концентрацій нанотрубок (0,5 ваг.%) спостерігається суттєва перебудова спектру ІЧ-поглинання, яка свідчить про руйнування макромолекул і-ПП нанотрубками. Це призводить до падіння ступеня кристалічності і зростання концентрації ненасичених C=C зв'язків [283].

6.3. Радіаційна модифікація внутрішньо- та міжмолекулярної будови нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

В залежності від вмісту нанотрубок в ізотактичному поліпропілені їх вплив на ступінь кристалічності, деструкцію макромолекул, конформаційний стан, утворення ненасичених зв'язків та полієнових послідовностей, фізико-механічні властивості змінюються [284-287]. Така зміна в свою чергу, визначає

можливість радіаційно-індукованих перетворень структури макромолекул і-ПП, їх надмолекулярної організації та формування просторової сітки зшитих макроланцюгів.

На рис. 6.9 наведено спектри КРС для ненаповненого і-ПП та його нанокомпозитів з 0,1 та 0,5 ваг.% БВНТ.

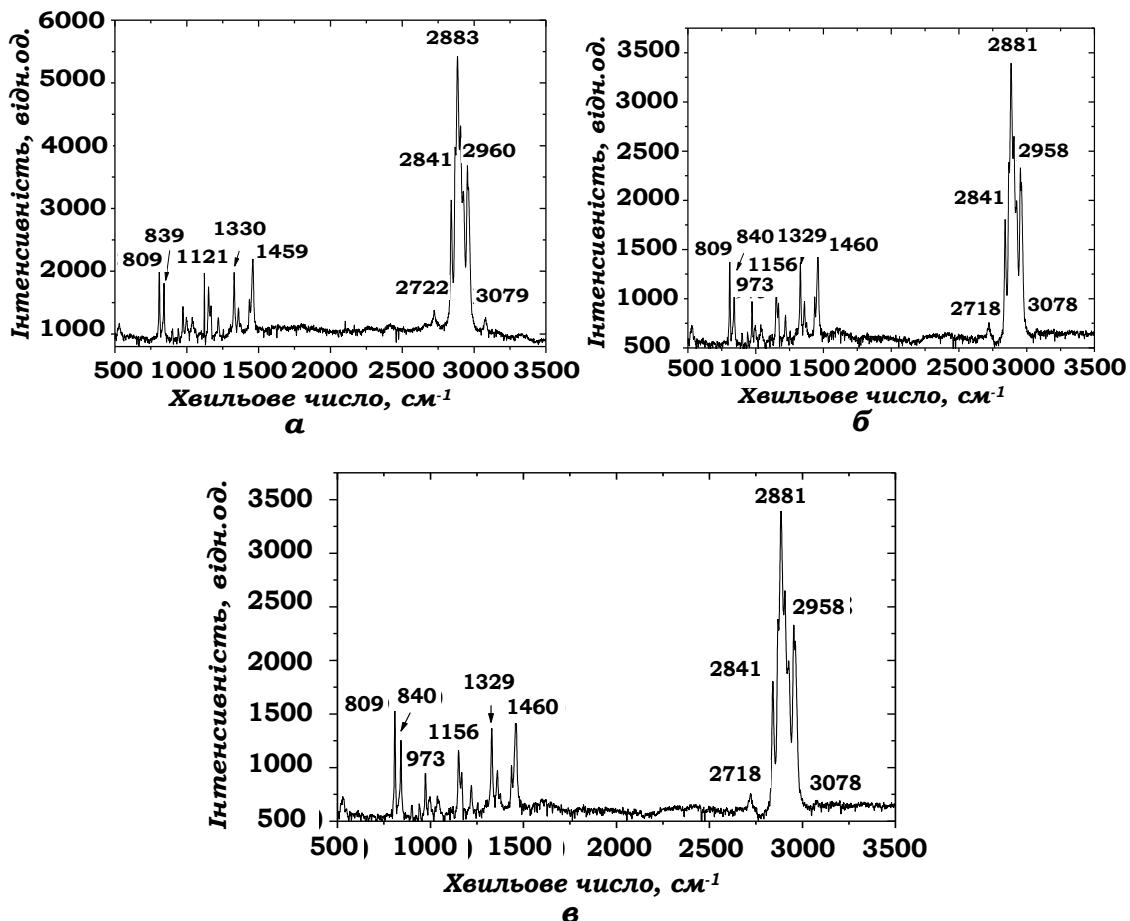


Рис. 6.9. Спектри КРС ненаповненого і-ПП (a) та його нанокомпозитів з 0,1 (б) та 0,5 ваг.% БВНТ (c) ($\lambda=514,5$ нм).

В спектральній області 700-1600 см⁻¹ зосереджені смуги, що відповідають C–C розтягу, які створюють комбінації з коливаннями згину, качання та іншими деформаційними модами CH₂- та CH₃- груп. У високочастотному діапазоні 800-3100 см⁻¹ мають місце смуги, що відповідають валентним коливанням розтягу метиленової (CH₂) і метильної (CH₃) груп. Коливанням розтягу C–C відповідають лінії А-типу симетрії поблизу 1041 см⁻¹ в аморфній фазі та Е-типу симетрії біля 1157 см⁻¹, характерної для обох фаз.

Крім вказаних смуг в спектрі КРС присутні деформаційні та валентні коливання метиленових і метильних груп [288]. Остання малоінтенсивна смуга біля 3079 см^{-1} відповідає коливанням зв'язків $=\text{C}-\text{H}$. Співвідношення інтенсивностей смуг, які відповідають симетричним і асиметричним валентним коливанням CH_2 і CH_3 -груп вказує, що в кристалічній фазі і-ПП знаходиться а-модифікації з моноклінною граткою, як було показано з аналізу рентгенівських дифрактограм. В спектрі КРС нанокомпозиту і-ПП з 0,1 ваг.% БВНТ, в першу чергу, звертає на себе увагу загальне падіння інтенсивності в спектральному діапазоні валентних коливань $\text{C}-\text{C}$ зв'язків та деформаційних коливань CH_- , CH_2- і CH_3 -груп. Розрив $\text{C}-\text{C}$ зв'язків відбувається не лише в аморфних областях, а також в кристалічній фазі, що призводить до аморфизації полімеру. Про це свідчить зростання відносних інтенсивностей ліній біля 839 і 1330 см^{-1} , властивих аморфній компоненті, а також падіння відносної інтенсивності смуги поблизу 1000 см^{-1} , що відповідає коливанням макромолекул у спіральній конформації, які знаходяться в кристалічній фазі. Зменшення інтенсивності лінії біля 1157 см^{-1} також вказує на пошкодження $\text{C}-\text{C}$ зв'язків мономерних ланок і-ПП, які є базовими структурами обох фаз.

Смуги високочастотних валентних коливань, що належать нанокомпозиту з 0,1 ваг.% нанотрубок майже не змінюють своїх положень та відносних інтенсивностей, тому очевидно, що фазові перетворення відсутні і в нанокомпозиті зберігається моноклінна структура. Таким чином, основна дія наповнювача проявляється у його руйнуванні макромолекул, які знаходяться в обох фазах. Водночас основних пошкоджень зазнають ланцюги в кристалічній фазі, об'єм якої падає, а кількість аморфних областей зростає. Розглянутий механізм підтверджується падінням інтенсивності ліній, що пов'язані з валентними коливаннями розтягу $\text{C}-\text{C}$ зв'язків підвищеннем інтенсивностей ліній, пов'язаних з коливаннями в аморфній фазі.

Зі спектру нанокомпозиту і-ПП з 0,5 ваг.% БВНТ видно, що має місце часткове відновлення інтенсивності КРС в спектральній області, що відповідає за коливання, обумовлені $\text{C}-\text{C}$ зв'язками, що дозволяє зробити висновок про

рекомбінацію кінцевих вільних радикалів. Це означає, що механохімічна руйнуюча дія нанотрубок зберігається, але одночасно їх присутність сприяє рекомбінації макрорадикалів, яка призводить до зшивок макромолекул. В першу чергу вона відбувається в аморфних областях, що стимулює зародження в них кристалічної фази, тому її загальний об'єм зростає.

Такий механізм перебудови надмолекулярної структури в першу чергу, підтверджується зростанням інтенсивності ліній біля 809 cm^{-1} , в порівнянні з смugoю 840 cm^{-1} , яка пов'язана в тому числі C–C зв'язків в макромолекулах із спіральною конформацією в кристалічній фазі, а також падінням інтенсивності смуги біля 1330 cm^{-1} , обумовленої деформаційними коливаннями макромолекул в спіральній конформації, що розміщені в аморфних областях. На руйнування кристалічної фази також вказує зменшення відносної інтенсивності ліній біля 999 cm^{-1} , яка відповідає за деформаційні коливання в макромолекулах спіральної конформації, що перебувають в упорядкованих областях.

Інтенсивність смуг в інтервалі високочастотних валентних коливань метильних, метиленових, метинових груп зменшується, але їх положення і відносні інтенсивності залишаються незмінними. Це означає, що моноклінна структура в кристалічній фазі залишається. Водночас можна припустити, що збільшення концентрації кінцевих вільних радикалів, яке виникає при зростанні вмісту нанотрубок, супроводжується не лише внутрішньомолекулярними, але й міжмолекулярними зшивками макроланцюгів. З одного боку вони сприяють підвищенню вмісту кристалічної фази, а з іншого подавляють інтенсивності КРС, особливо в області валентних коливань розтягу CH-, CH₂- і CH₃-груп.

Як і для і-ПП та нанокомпозиту з 0,1 ваг.% БВНТ, присутність поліенових послідовностей, коливання в яких пов'язані з наявністю ліній біля 3079 cm^{-1} , незначна. Смуги, обумовлені нанотрубками, в спектрі КРС відсутні.

На рис. 6.10 показано спектри КРС нанокомпозиту і-ПП з 1,0 3,0 та 5,0 ваг.% нанотрубок.

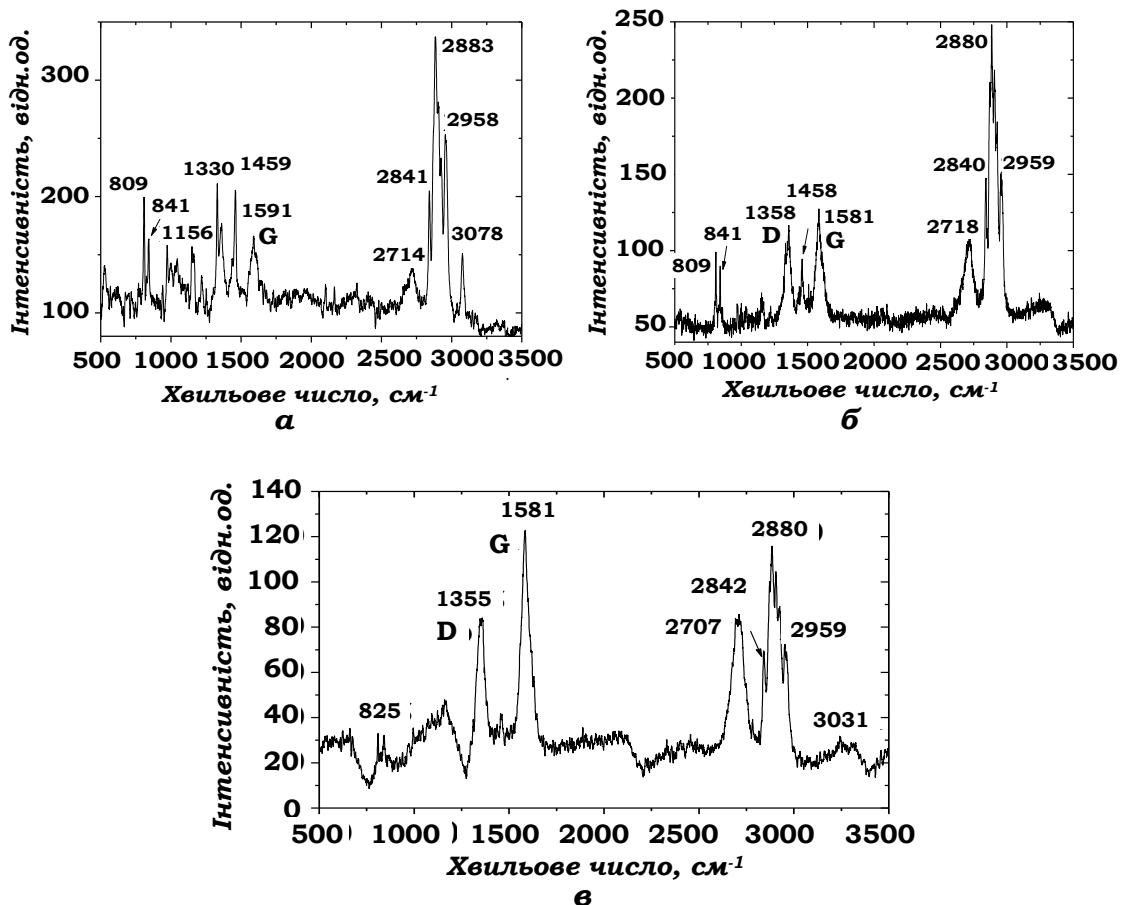


Рис .6.10. Спектри КРС нанокомпозиту і-ПП з 1,0 (а), 3,0 (б) та 5,0 ваг.% БВНТ (в) ($\lambda=514,5$ нм).

З підвищенням в нанокомпозиті вмісту нанотрубок виникає сильне зменшення інтенсивності КРС у всьому інтервалі частот коливань, властивих і-ПП. Крім того, з'являються смуги біля 1591 і 1359 см^{-1} характерні для багатостінних вуглецевих нанотрубок (остання накладається на смугу і-ПП біля 1362 см^{-1}). Різко зростає інтенсивність ліній КРС біля 3078 см^{-1} , яку пов'язують з присутністю поліенових послідовностей.

Разом з тим, в спектрі КРС залишаються наявними всі смуги, відносна інтенсивність яких зазнає суттєвих змін. Так, різко падає інтенсивність ліній біля 841 см^{-1} , яка відповідає спіральній конформації макромолекул з ізомерними транс - гош дефектами в аморфній фазі. Водночас, сильно зростають інтенсивності ліній біля 973 , 998 , 1041 см^{-1} , які обумовлені валентними коливаннями зв'язків С–С в різних фазах. Значно підвищується інтенсивність смуги 1330 см^{-1} , що свідчить про збільшення вмісту

макромолекул в спіральній конформації, які перебувають в аморфній фазі. За інтенсивністю ця смуга стає порівняною з лінією біля 1450 cm^{-1} , що не спостерігається для і-ПП і нанокомпозитів з 0,1 і 0,5 ваг.% БВНТ.

Такі перетворення спектру КРС свідчать не лише про взаємокомпенсуючу перебудову кристалічної і аморфної фаз, а в більшій мірі про внутрішньо - і міжмолекулярну перебудову структури полімеру, яка з одного боку призводить до руйнування макроланцюгів нанотрубками, а з іншого до їх зшивок за рахунок кінцевих макрорадикалів. Не виключено, що має місце зшивання між нанотрубками та макромолекулами, яке викликає значне розширення G-смуги. Таким чином, механохімічні пошкодження макромолекул і-ПП нанотрубками супроводжується формуванням просторових зшитих сіток, які призводять до суттєвих змін в спектрі КРС, зберігаючи присутність кристалічної і аморфної фаз [289].

Про незмінність α -модифікації кристалічної фази свідчить сталій характер КРС в області валентних коливань CH_- , CH_2- і CH_3 -груп. Збільшення інтенсивності смуги біля 3078 cm^{-1} вказує, що процес зшивання, який переважно відбувається в аморфній фазі, супроводжується виникненням поліенових послідовностей.

У випадку концентрації 3,0 ваг.% нанотрубок інтенсивність КРС у всьому спектральному діапазоні катастрофічно зменшується. При цьому помітними стають D-i G-смуги біля 1358 і 1581 cm^{-1} , відповідно. Спектр КРС, особливо в області валентних коливань C–C зв'язків, зазнає різких змін. Порівняно з лініями біля 809 і 841 cm^{-1} інтенсивність всіх інших смуг різко падає, в тому числі інтенсивність лінії 1156 cm^{-1} , що свідчить про різке падіння вмісту кристалічної і аморфної фаз. На таке падіння обох фаз також вказує зменшення відносних інтенсивностей ліній поблизу 972 , 999 , 1037 , 1330 cm^{-1} .

У високочастотному діапазоні лінії валентних коливань зберігають відносні інтенсивності. Водночас, видно сильне зростання інтенсивності смуги біля 2718 cm^{-1} та розширення смуги біля 3078 cm^{-1} . В спектрі КРС і-ПП смуга біля 2718 cm^{-1} малоінтенсивна і відповідає обертону фундаментального

коливання А-типу симетрії з частотою 1362 cm^{-1} . Це коливання пов'язано в тому числі з С–С зв'язками. Можна припустити, що значне зростання інтенсивності смуги біля 2718 cm^{-1} пов'язано із збільшенням числа зв'язків С–С при виникненні міжмолекулярної взаємодії, в результаті зшивок після механохімічних пошкоджень і-ПП, викликаних великим вмістом нанотрубок. Цей процес також супроводжується формуванням поліенових послідовностей з набором різних довжин, що призводить до виникнення широкої смуги біля 3078 cm^{-1} .

З наповненням і-ПП нанотрубками з концентрацією 5,0 ваг.% інтенсивність КРС продовжує зменшуватись, рис. 6.10 (e). Вигляд спектру мало нагадує спектр, характерний для і-ПП і нанокомпозитів з меншим вмістом нанотрубок, оскільки в діапазоні частот до 1330 cm^{-1} видно широку смугу, в якій неможливо виділити окремі лінії, властиві ізотактичному ПП. Водночас помітними є D- і G-смуги нанотрубок біля 1355 і 1581 cm^{-1} , відповідно. Відносні інтенсивності високочастотних смуг валентних коливань залишаються без змін. Разом з тим, сильно зростає відносна інтенсивність смуги поблизу 2707 cm^{-1} , що підтверджує збільшення внеску зшитої просторової сітки. Підвищення в нанокомпозиті і-ПП з 5,0 ваг.% ступеня кристалічності насправді не є наслідком упорядкування макроланцюгів, а є результатом зникнення аморфної фази при утворенні зшитої просторової фази. При цьому може відбуватися навіть внутрішньомолекулярне зшивання в кристалічних областях, яке призводить до падіння ступеня кристалічності. В розглянутому нанокомпозиті також має місце формування поліенових послідовностей, але їх вміст незначний, оскільки інтенсивність широкої смуги біля 3031 cm^{-1} мала. Разом з тим, відмічається значне зміщення вказаної смуги, яке вказує на зміну набору довжин π -спряжених систем при збільшенні вмісту нанотрубок. Варто також відмітити, що при високих концентраціях нанотрубок положення G-смуги зміщується до значення 1581 cm^{-1} в бік розміщення даної смуги для графіту. Таке зміщення вказує на існування взаємодії між нанотрубками та

макромолекулами полімеру, ймовірно в результаті хімічного прищеплення до відкритих кінців БВНТ.

На рис. 6.11 представлено спектри КРС ізотактичного поліпропілену та його нанокомпозиту з 0,1 ваг.% БВНТ після опромінення електронами з дозою поглинання 0,2 МГр.

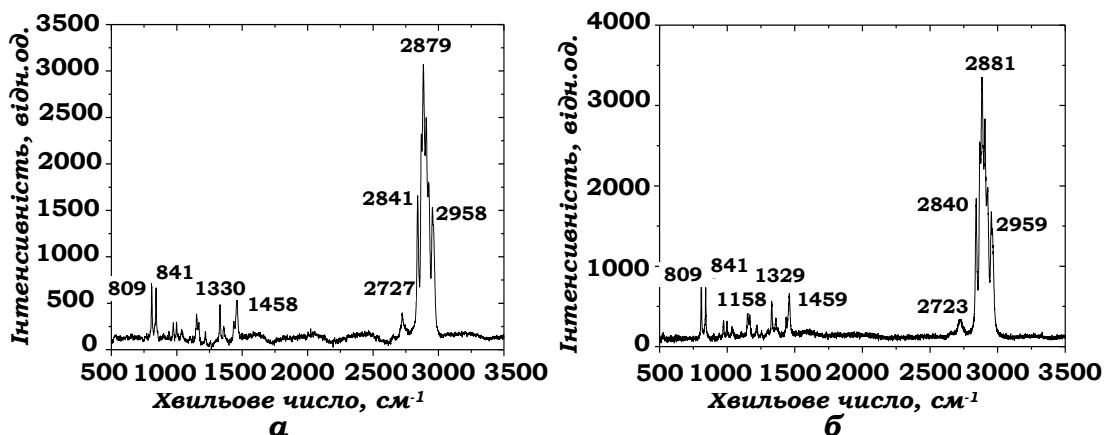


Рис. 6.11. Спектри КРС ненаповненого і-ПП (a) та його нанокомпозитів з 0,1 ваг.% БВНТ (б) після електронного опромінення з дозою поглинання 0,2 МГр ($E_e=1,8$ MeV, $\lambda=514,5$ нм, $T=293$ K).

В порівнянні з неопроміненим і-ПП звертає на себе увагу падіння інтенсивності КРС у всьому спектральному інтервалі, особливо в діапазоні високих частот. Зменшується також інтенсивність ліній в інтервалі валентних коливань C–C зв'язків та деформаційних коливальних мод різних груп C–H. При опроміненні зростання інтенсивності смуги біля 841 cm^{-1} , величина якої стає майже однаковою з інтенсивністю ліній поблизу 809 і 1330 cm^{-1} . Збільшується відносна інтенсивність смуги біля 1362 cm^{-1} . Смуги КРС біля 1640 і 3079 cm^{-1} відсутні. Положення і співвідношення інтенсивностей смуг у високочастотній спектральній області зберігається аналогічним до випадку неопроміненого і-ПП. Одержані перетворення спектру КРС свідчать про зміни в характері C–C зв'язків, обумовлені радіаційним міжмолекулярним та внутрішньомолекулярним зшиванням. Виникнення останнього підтверджується незначним зменшенням ступня кристалічності, що спостерігалося в дифракційних

дослідженнях. Радіаційне зшивання між макроланцюгами викликає зростання числа спіральних макромолекул з транс-гош дефектною ізомерією в аморфних областях, а також зростання інтенсивності смуг біля 1362 та 2727 cm^{-1} , чутливих до зшивання.

При опроміненні нанокомпозиту і-ПП з $0,1$ ваг.% нанотрубок зростають відносні інтенсивності смуг біля 809 , 841 cm^{-1} , але зменшується інтенсивність смуги біля 1329 cm^{-1} . Можна припустити, що за зменшення ступеня кристалічності в нанокомпозиті і-ПП з $0,1$ ваг.% БВНТ відповідальним є внутрішньомолекулярне зшивання, яке стимульовано механохімічними пошкодженнями кристалічних областей нанотрубками і, як наслідок, формуванням в цих областях дефектної структуру, здатної до накопичення стабілізованих макrorадикалів. Останні за рахунок рекомбінації створюють зшивки між упорядковано упакованими макроланцюгами, що впливають на кількість мономерних ланок, в яких зберігається регулярна спіральна конформація макромолекул в кристалічній фазі. Аналогічним чином на характер спіральних конформацій в аморфній фазі впливають радіаційні міжмолекулярні зшивки. Разом з тим, за розглянутої концентрації нанотрубок, як видно з інтенсивності смуги біля 2723 cm^{-1} , їх вплив на зміну кількості радіаційно зшитих макромолекул незначний. Не спостерігається також впливу нанотрубок на встановлену α -модифікацію кристалічної структури і-ПП, що видно з поведінки смуг у високочастотному спектральному інтервалі.

Незважаючи на зростання ступеня кристалічності, яке має місце для нанокомпозиту і-ПП з $0,5$ ваг.% нанотрубок після опромінення електронами з дозою поглинання $0,2$ МГр, поведінка спектру КРС для даного нанокомпозиту мало відрізняється від його змін, що спостерігалися у випадку нанокомпозиту і-ПП з $0,1$ ваг.% нанотрубок, рис. 6.12 (a). В даному нанокомпозиті процеси радіаційних внутрішньомолекулярних зшивок гальмуються, оскільки основне зшивання вже відбулося в неопромінених нанокомпозитах, тому має місце відновлення регулярного пакування макромолекул. Воно супроводжується незначним зростанням інтенсивності смуг 809 , 840 , 998 , 1157 , 1330 cm^{-1} . З

одного боку, це свідчить про зміни в спіральних конформаціях макромолекул в обох фазах, а з іншого про збільшення ступеня кристалічності, зумовленого накладанням радіаційних зшивань на механохімічні. Як і в нанокомпозиті і-ПП з 0,1 ваг.% БВНТ зміни у внутрішньомолекулярних зшивках, які відповідають за дефектність кристалічної структури, мало впливають на спектр КРС.

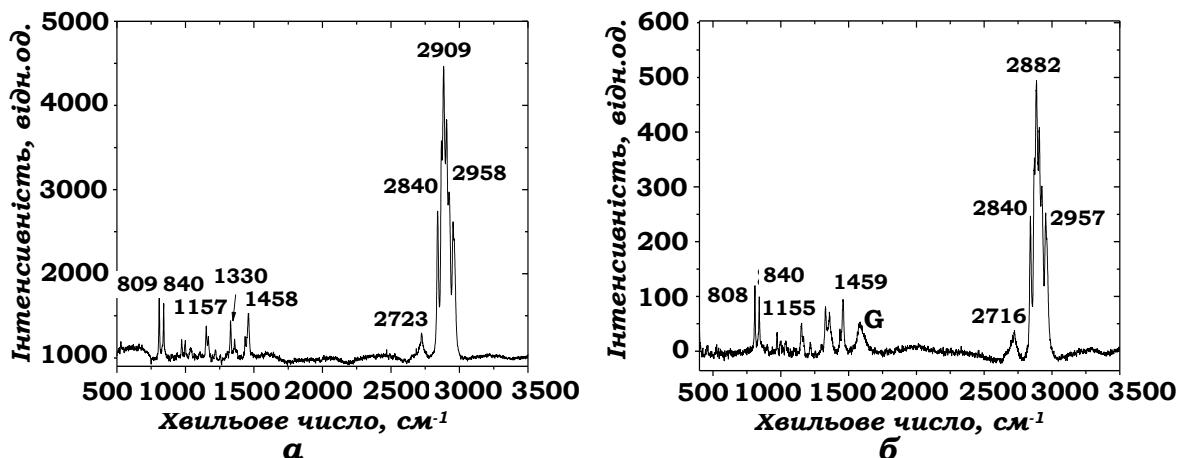


Рис.6.12. Спектри КРС нанокомпозиту і-ПП з 0,5 (a) та 1,0 ваг.% БВНТ (b) після електронного опромінення з дозою поглинання 0,2 МГр ($E_e=1,8$ MeB, $\lambda=514,5$ нм, $T=293$ K).

Більш радикальні зміни спектру КРС характерні для нанокомпозиту і-ПП з 1,0 ваг.% нанотрубок після опромінення електронами з дозою поглинання 0,2 МГр, рис. 6.12 (b). Разом з тим, вказані зміни мало відрізняються від тих, що мають місце в спектрі КРС для даного неопроміненого нанокомпозиту. Внаслідок опромінення зросли відносні інтенсивності смуги біля 840 cm^{-1} . Різко зменшилися відносні інтенсивності смуг поблизу 972 , 999 , 1037 , 1330 cm^{-1} . Одночасно підвищилася інтенсивність лінії біля 2716 cm^{-1} . Зникла інтенсивна смуга поблизу 3078 cm^{-1} . Очевидно, що в даному нанокомпозиті на фоні механохімічних зшивок також відбувається накопичення радіаційних зшивок, які не вносять кардинальних змін в спектр КРС. Разом з тим, на відміну від неопроміненого нанокомпозиту і-ПП ваг.% БВНТ смуга G, що відповідає тангенціальній коливній моді E_{2g} -симетрії, сильно зміщена до положення 1579 cm^{-1} . Таке зміщення імовірно обумовлене радіаційними зшивками

макромолекул з нанотрубками. Аналогічне зміщення даної смуги відбувається і в неопромінених нанокомпозитах, але за значно вищих концентрацій нанотрубок 3,0 і 5,0 ваг.% внаслідок механохімічних процесів зшивання.

Інтенсивності ліній, особливо в спектральному інтервалі коливань C–C зв'язків продовжують зменшуватися в спектрі КРС нанокомпозиту і-ПП з 3,0 і 5,0 ваг.% нанотрубок після опромінення електронами з дозою поглинання 0,2 МГр.

З спектрів КРС видно, що радіаційне пошкодження внутрішньо- і міжмолекулярної будови нанокомпозитів з великим вмістом нанотрубок є значно меншим за деструкцію, обумовленою механохімічною дією наповнювача. Результатом таких спільних пошкоджень, пов'язаних з формуванням просторової сітки, є виникнення широкої інтенсивної смуги обертона коливної моди біля 2715 cm^{-1} . Варто відмітити, що вказана смуга суттєво зміщується в бік менших частот при зростанні вмісту нанотрубок. Електронне опромінення з дозою поглинання 0,2 МГр нанокомпозиту і-ПП з 5,0 ваг.% нанотрубок, спектр КРС для якого ще в меншій мірі впливає на будову вказаного зразка. Як і для неопроміненого зразка, залишається лише широка смуга в області валентних коливань C–C зв'язків, окремі лінії у високочастотному діапазоні, смуги D і G, характерні для нанотрубок, а також інтенсивні смуги біля 2707 і 3033 cm^{-1} . Останні з них відповідають за наявні просторову сітку і полієнові послідовності, відповідно.

Формування в аморфних областях просторових сіток не означає знищення кристалічної структури нанокомпозитів. Як видно з дифракційних зображень, кристалічна будова з моноклінною структурою зберігається у всьому концентраційному інтервалі нанотрубок [290].

Полієнові послідовності в будові і-ПП та його нанокомпозитів з нанотрубками відіграють незначну роль. Вони виникають в незначній кількості лише в нанокомпозитах і-ПП з великим вмістом (3,0-5,0) ваг.% нанотрубок.

6.4. Радіаційна модифікація електронної будови нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

Електронна будова полімерів, які характеризуються високими діелектричними властивостями, передбачає наявність широкої енергетичної шілини, яка досягає величини майже 10 еВ. Така електронна будова не дозволяє для вказаних речовин очікувати появу важливих електронно-оптических властивостей, в тому числі фотолюмінесценції (ФЛ), особливо у видимому діапазоні світла. Її поява може бути викликана виникненням ароматичних домішок, ділянок з різною стереорегулярною ізомерією, а також хромофорних ланок з спряжених елементів [291-293].

На рис. 6.13 наведено спектри фотолюмінесценції і-ПП, одержані за різних довжин хвиль збудження.

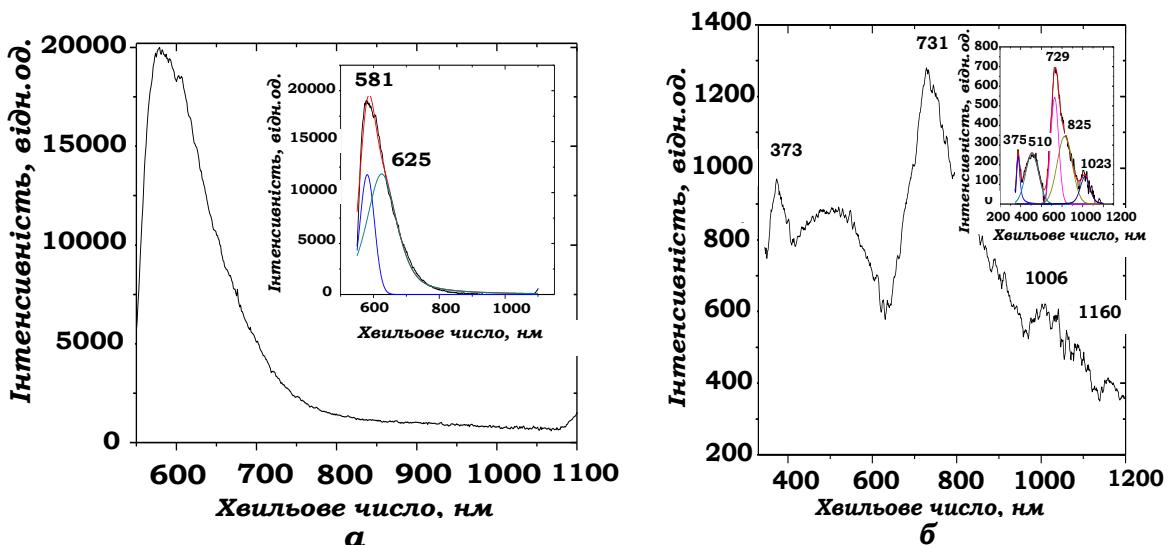


Рис. 6.13. Спектри фотолюмінесценції і-ПП, збуджені з довжинами хвиль $\lambda=514,5$ нм (a), $\lambda=337$ нм (b) при температурі 77 К. (На вставках показано розклади спектрів ФЛ на компоненти).

Спектри ФЛ за різних довжин хвиль збудження сильно відрізняються, оскільки механізми їх виникнення відмінні. У випадку $\lambda=514,5$ нм спостерігається сильна смуга випромінювання з максимумом біля 600 нм. Вказана смуга достатньо широка і асиметрична, що дозволяє описати її двома компонентами з максимумами поблизу 581 і 625 нм.

Збудження з довжиною хвилі $\lambda=337$ нм призводить до появи складного спектру в широкому інтервалі 300-1200 нм. В цьому діапазоні при розкладі спектру ФЛ на компоненти можна виділити піки біля 375, 510, 729, 825 і 1023 нм.

Відомо, що фотоопромінення ізотактичного ПП не призводить до виникнення спектру флуоресценції, з чого зроблено висновок про відсутність в і-ПП полієнових структур з довгими послідовностями.

До речі, в спектрі КРС ізотактичного поліпропілену також не виявлено смуг, пов'язаних з виникненням карбонільних груп та полієнових структур з довгими ланцюгами. Враховуючи розглянуті результати, можна припустити, що карбонільні групи C=O не приймають участі в створенні спектрів ФЛ в і-ПП [292, 293]. Виникнення інтенсивної смуги ФЛ в цьому полімері обумовлено переходом $\pi \rightarrow \pi^*$, який відповідає присутності в ньому ненасичених зв'язків C=C, в тому числі, дієнів.

Асиметрія смуги ФЛ в довгохвильовій області вказує на існування в і-ПП полієнових структур з більш довгими послідовностями, але їх кількість незначна і тому виявити їх наявність у випадку збудження з довжиною хвилі $\lambda=514,5$ нм неможливо.

Водночас вигляд спектру ФЛ при $\lambda=337$ нм свідчить про існування в даному полімері малої кількості спряжених структур з різними, в тому числі значними довжинами цих послідовностей. Смуга біля $\lambda=375$ нм, ймовірно відповідає набору вузьких ліній, що з'являються в спектрі ФЛ в результаті рекомбінації розірваних C-C зв'язків. Представляє інтерес визначити, яким чином на формування спряжених структур з різними довжинами послідовностей в і-ПП впливає його армування нанотрубками та іонізаційне опромінення.

На рис. 6.14 показано спектри ФЛ нанокомпозитів і-ПП з низьким вмістом нанотрубок до 1,0 ваг.%. Видно, що компоненти випромінювання зберігаються, але для нанокомпозитів положення їх максимумів зростом вмісту нанотрубок зміщуються в бік більших довжин хвиль. Для нанокомпозитів з 0,1 і

0,5 ваг.% БВНТ має місце підвищення інтенсивності ФЛ, яке вказує на загальне зростання числа ненасичених зв'язків.

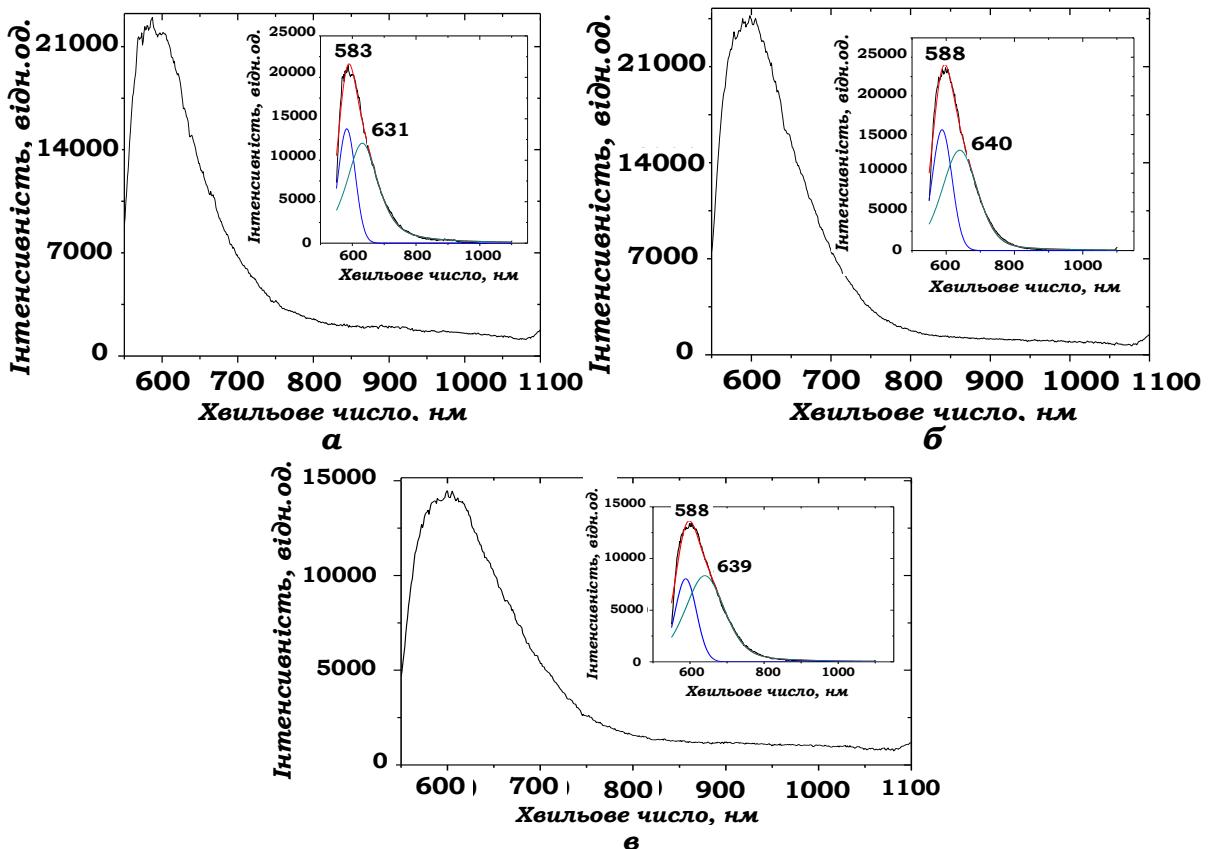


Рис. 6.14. Спектри фотолюмінесценції нанокомпозитів і-ПП з 0,1 (а), 0,5 (б) та 1,0 ваг.% БВНТ (в). (На вставках показано розклад спектрів ФЛ на компоненти, $\lambda=514,5$ нм, $T=77$ К).

Таке збільшення вмісту спряжених структур є наслідком механохімічного розриву нанотрубками С–С зв'язків з подальшим формуванням подвійних зв'язків за участі кінцевих вільних радикалів. Воно відбувається одночасно із підвищенням концентрації послідовностей з більшими довжинами при зростанні вмісту нанотрубок. У випадку нанокомпозиту з 1,0 ваг.% БВНТ, навпаки, інтенсивність ФЛ падає як наслідок присутності нанотрубок, що сприяють розділенню носіїв заряду і отже зменшенню імовірності їх рекомбінації.

Ще більш складними стають зміни спектрів ФЛ нанокомпозитів і-ПП із високим вмістом нанотрубок (3,0 і 5,0 ваг.%). Крім подальшого падіння інтенсивності ФЛ відбувається підсилення асиметрії смуги ФЛ з боку більш

довгих хвиль. Це свідчить про подальшу перебудову полієнових структур в і-ПП, обумовлену механохімічною дією нанотрубок. У випадку нанокомпозиту і-ПП з 5,0 ваг.% нанотрубок інтенсивність ФЛ різко падає і у всьому спектральному інтервалі з'являється широка смуга з окремими піками. Водночас, для нанокомпозитів з 3,0 і 5,0 ваг.% БВНТ інтенсивності смуг ФЛ незначні і тому, число таких послідовностей в нанокомпозитах і-ПП мале.

Іонізаційне опромінення електронами за дози поглинання 0,2 МГр, яке сприяє внутрішньо - та міжмолекулярним зшивкам, несуттєво впливає на утворення ненасичених та полієнових структур в і-ПП та його нанокомпозитах з вмістом нанотрубок 0,1 і 0,5 ваг.% БВНТ. Водночас у випадку зростання вмісту нанотрубок після опромінення електронами має місце збільшення числа довгих послідовностей спряжених структур, рис. 6.15.

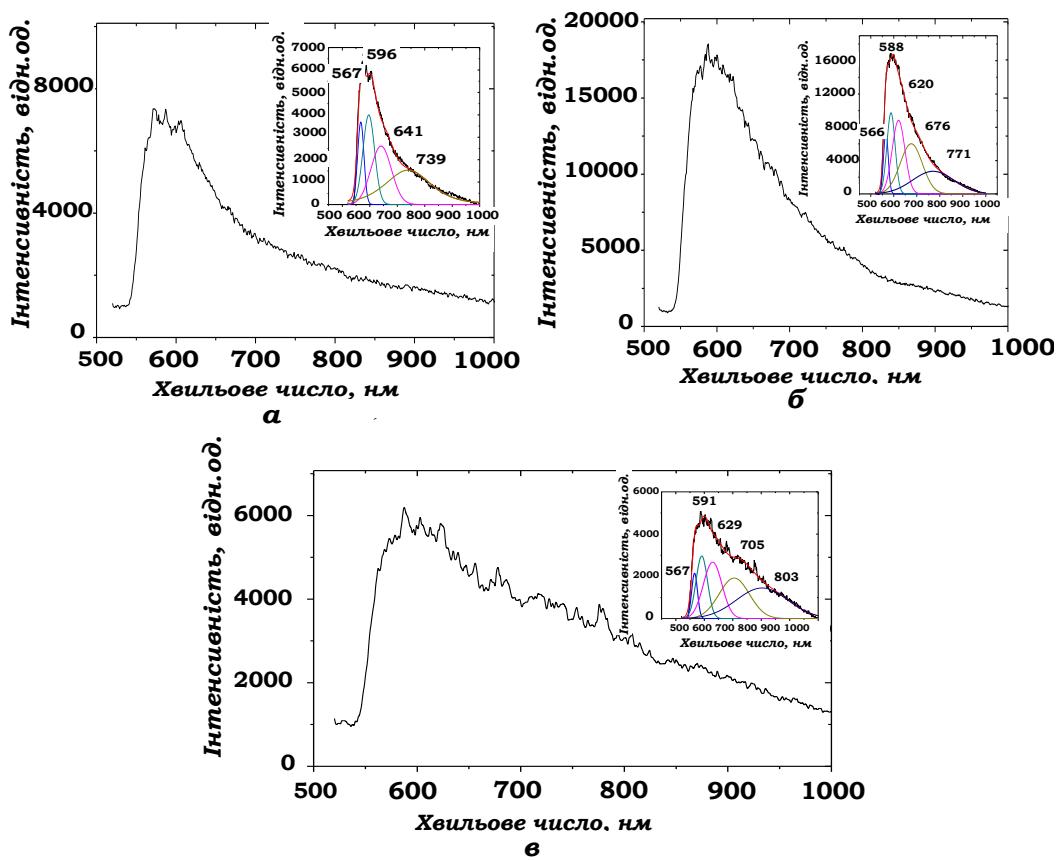


Рис. 6.15. Спектри фотолюмінесценції нанокомпозитів і-ПП з 1,0 (a), 3,0 (b) і 5,0 ваг.% БВНТ (c) після електронного опромінення з дозою поглинання 0,2 МГр. (На вставках показано розклад спектрів ФЛ на компоненти, $E_e=1,8$ MeB, $\lambda=514,5$ нм, $T=77$ K).

Вже за вмісту 1,0 ваг.% нанотрубок спостерігається значне падіння інтенсивності ФЛ та розширення смуги ФЛ в бік довгих хвиль з появою додаткових компонент випромінювання. Це означає, що нанотрубки перешкоджають радіаційному зшиванню макромолекул в аморфних областях. В результаті генерації вільних радикалів за рахунок опромінення нанокомпозитів електронами відбувається формування не лише ненасичених зв'язків, а також спряжених структур з різними довжинами полієнових послідовностей. Із збільшенням концентрації нанотрубок, особливо у випадку 5,0 ваг.% БВНТ, набір послідовностей із більшими довжинами зростає [283].

Подібна тенденція впливу іонізаційного опромінення на формування спряжених структур зберігається і у випадку використання значних доз поглинання (3,0 і 4,0 МГр). Лише для нанокомпозиту з 1,0 ваг.% нанотрубок відбувається помітне зародження полієнових структур з більш довгими послідовностями.

6.5. Висновки до Розділу 6.

- Встановлено, що в нанокомпозитах ізотактичного поліпропілену з БВНТ за малого вмісту нанотрубок (0,1 і 0,5 ваг.%) переважає механохімічне руйнування кристалічної структури.
 - Ступінь кристалічності внаслідок радіаційної деструкції при електронному опроміненні ($E_e = 1,8 \text{ MeV}$) за всіх доз поглинання (0,2; 3,0 і 4,0 МГр) зменшується.
 - Механохімічна руйнація макромолекул супроводжується формуванням полієнових послідовностей і, як наслідок, зростанням інтенсивності смуг біля 3140 і 3198 cm^{-1} в спектрі ІЧ-поглинання, отриманих від функціональних груп $=\text{CH}$.
 - Водночас з формуванням нових структур суттєвої перебудови зазнає спіральна конформація макромолекул з ізомерними транс - гош дефектами.

- Для нанокомпозиту з 1,0 ваг.% БВНТ електронне опромінення з дозами поглинання 3,0 і 4,0 МГр призводить до появи полієнових структур з більш довгими послідовностями.
- Перебудова поліспряжених структур за різного вмісту нанотрубок і доз поглинання також підтверджується змінами в спектрах КРС та ФЛ.
- В спектрах КРС особливих змін при руйнуванні макроланцюгів та формуванні полієнових послідовностей найбільш зазнає смуга 3078 cm^{-1} .
- В залежності від довжин хвиль збудження ФЛ (337 і 514,5 нм) механізм виникнення випромінювання від полієнових послідовностей змінюється.
 - За $\lambda=337 \text{ nm}$ поглинання світла відбувається карбонільними групами з подальшою міграцією електронного збудження до ненасичених зв'язків і полієнових структур різної довжини.
 - Із збільшенням концентрації нанотрубок в нанокомпозитах спостерігається зростання інтенсивності смуги ФЛ та її зміщення в бік більших довжин хвиль, що вказує на підвищення числа більш довгих лінійних спряжених систем.

Основні результати Розділу 6 опубліковані автором в роботах [276, 277, 279, 283].

РОЗДІЛ 7

РАДІАЦІЙНА ТА МЕХАНОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІСНОВИХ СТРУКТУР В ПОЛІ(ВІНІЛ)ХЛОРИДІ ТА ЙОГО НАНОКОМПОЗИТАХ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

7.1. Морфологія і кристалічна структура полі(вініл)хлориду і його нанокомпозитів з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

Полі(вініл)хлорид (ПВХ) широко використовується в різноманітних галузях. Покращення його властивостей досягається введенням різноманітних наповнювачів та при використанні іонізуючого опромінення [294, 295].

Серед різноманітних наповнювачів ПВХ найбільш перспективними є одностінні і багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), оскільки вони характеризуються унікальними механічними, електро - і тепlopровідними властивостями, низькою густиноро ($\rho=2,0 \text{ г/см}^3$) та значним розмірним співвідношенням $L/d \sim 1000$. Останнє сприяє високій активності поверхні нанотрубок, яка ефективно впливає на рухливість сегментів макроланцюгів ПВХ вже за малих концентрацій нанотрубок (0,01-0,02 ваг.%).

Водночас, необхідно враховувати, що внаслідок термо - та механохімічної деструкції ПВХ, яка виникає при наповненні полімеру, а також в результаті високоенергетичного опромінення в ньому формуються ненасичені зв'язки та лінійні спряжені системи, присутність яких суттєво впливає на окремі властивості нанокомпозитів. Вивчення такого впливу є актуальною і важливою задачею для нанокомпозитів з БВНТ на основі ненасичених макромолекул [296-303].

На рис. 7.1 наведено зображення скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) ПВХ та нанокомпозитів ПВХ з 0,2 та 2,0 ваг.% БВНТ при різних збільшеннях. З наповненням ПВХ нанотрубками вже за малих концентрацій (0,2 ваг.%) зберігаються їх зв'язки. ПВХ товстим шаром покривають БВНТ, що вказує на існування значного змочування нанотрубок полімером.

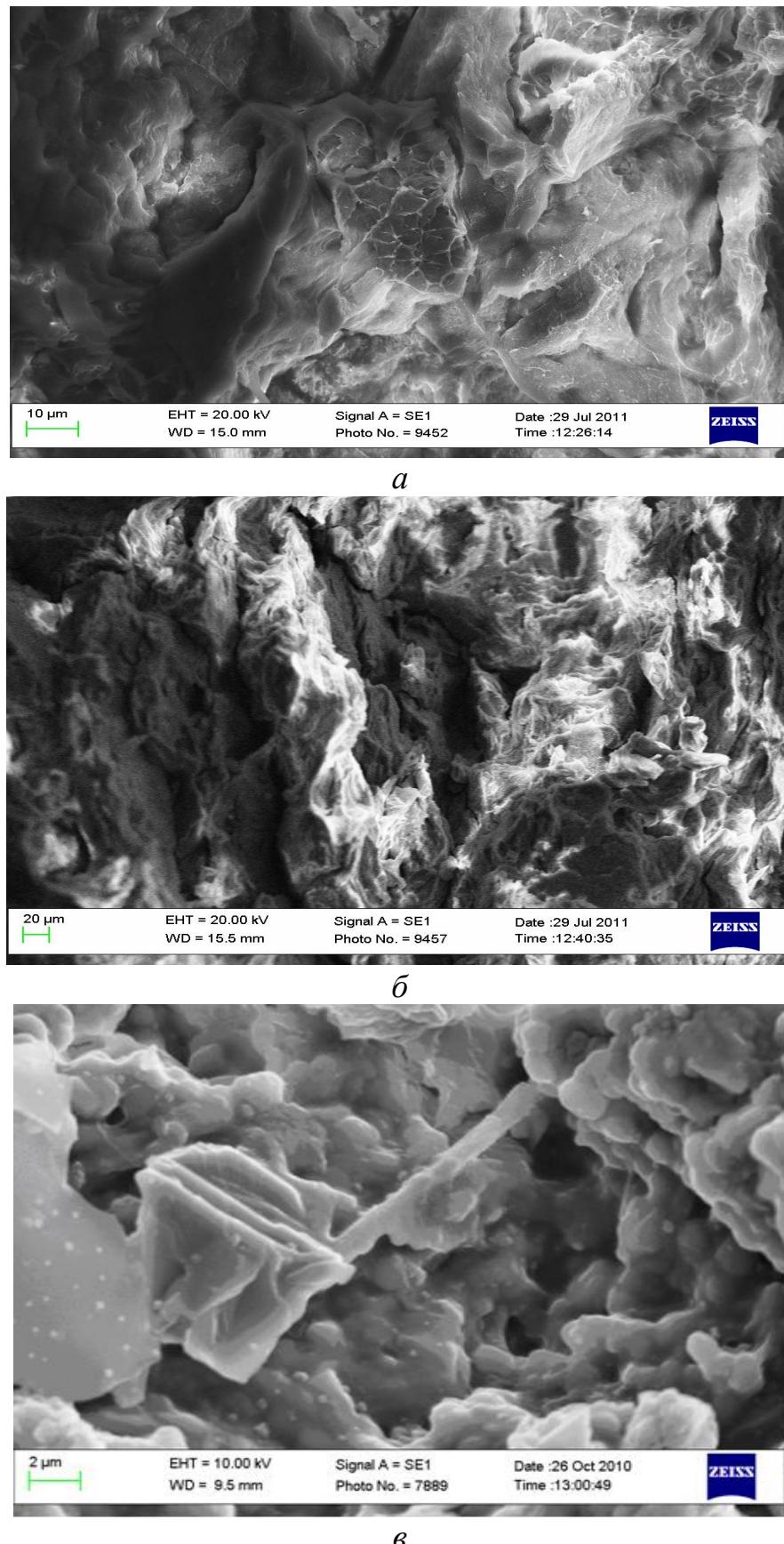


Рис. 7.1. СЕМ зображення ПВХ ($\times 10000$) (а) та нанокомпозитів ПВХ з 0,2 ваг.% ($\times 500$) (б) та 2,0 ваг.% БВНТ ($\times 10000$) (в).

За великого вмісту нанотрубок (2,0 ваг.%) полімерні шари, що осаджуються на БВНТ відділяють нанотрубки одна від одної, але їх агрегація залишається. Товщина шару ПВХ, що покриває нанотрубки, значна і складає близько 500 нм при діаметрі БВНТ біля 60-70 нм, рис. 7.1 (б, в).

ПВХ належить до полімерів, ступінь кристалічності в яких незначний. Це видно з поведінки рентгенівської дифракційної картини для ненаповненого ПВХ. На рис.7.2 (а) видно присутність розмитих гало з максимумами поблизу $2\theta=20$ і $2\theta=28^\circ$, наявність яких свідчить про аморфну структуру ПВХ. Водночас навіть для ненаповненого полімеру мають місце окремі інтерференційні максимуми, що дозволяє шляхом розкладу на кристалічну і аморфну складові одержати ступінь кристалічності в даному зразку. Вона виявилася рівною 22%, що дійсно підтверджує низьку ступінь упорядкованого пакування макромолекул ПВХ. Картину рентгенівської дифракції суттєво змінюється при наповненні ПВХ нанотрубками. Незважаючи на збереження для всіх нанокомпозитів розмитого гало, в спектрі розсіяння з'являються виражені дифракційні піки, які свідчать про формування в нанокомпозитах кристалічної фази. У випадку нанокомпозиту з 0,2 ваг.% вуглецевих нанотрубок крім появи інтенсивних дифракційних рефлексів аморфна компонента розсіяння також суттєво зростає (рис.7.2(б)). Присутність інтерференційних максимумів дозволяє не тільки встановити ступінь кристалічності, а також визначити сингонію кристалічної структури та її параметри. Видно, що дифракційна картина нанокомпозиту ПВХ з 0,2 ваг.% БВНТ добре узгоджується з набором розрахованих найбільш інтенсивних інтерференційних рефлексів (010), (201), (010), (200), (110), (212), (210), (201), (102), (002), (221), (420). У випадку наповнення ПВХ з 0,5 ваг. % нанотрубок для нанокомпозитів з'являються найбільш виражені дифракційні рефлекси, що вказує на те, що БВНТ відіграють роль штучних центрів зародкоутворення, які сприяють формуванню кристалічної фази в ПВХ, незважаючи на схильність даного полімеру зберігати аморфний стан.

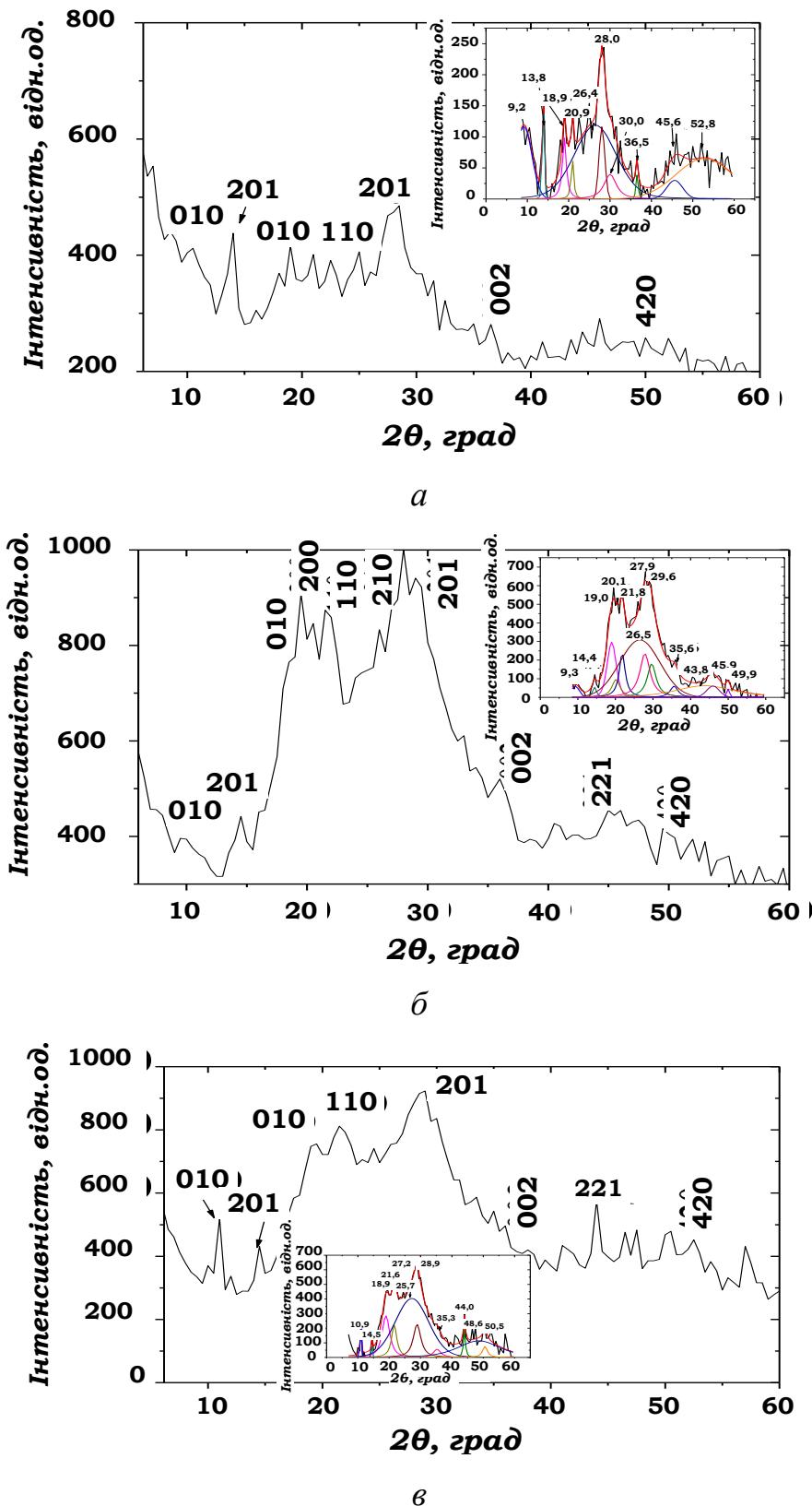


Рис. 7.2. Спектри рентгенівської дифракції для ненаповненого ПВХ (*a*), і нанокомпозитів з 0,2 (*b*) та 2,0 ваг.% БВНТ (*c*). (На вставках показано розклад на складові аморфної та кристалічної фаз, а також кути дифракції 2θ , $\lambda_{\text{CoK}\alpha}=0,17902 \text{ нм}, T=293 \text{ К}$).

Як для і-ПП та ПЕ вигляд дифракційних картин для ПВХ і всіх нанокомпозитів з вмістом 0,2, 0,5, 1,0 та 2,0 ваг.% БВНТ також зберігається, і це свідчить, що нанотрубки як наповнювачі не впливають на тип кристалічної структури, характерний для ПВХ [304, 305].

На рис. 7.3 представлена просторова модель елементарної комірки орторомбічної гратки ПВХ, розраховані положення дифракційних піків для даної гратки з використанням параметрів $a=1,060$ нм, $b=0,525$ нм, $c=0,510$ нм та програмного пакету Crystal Diffract, а також основні інтерференційні рефлекси з врахуванням значень структурних множників для вказаних вузлів оберненого простору.

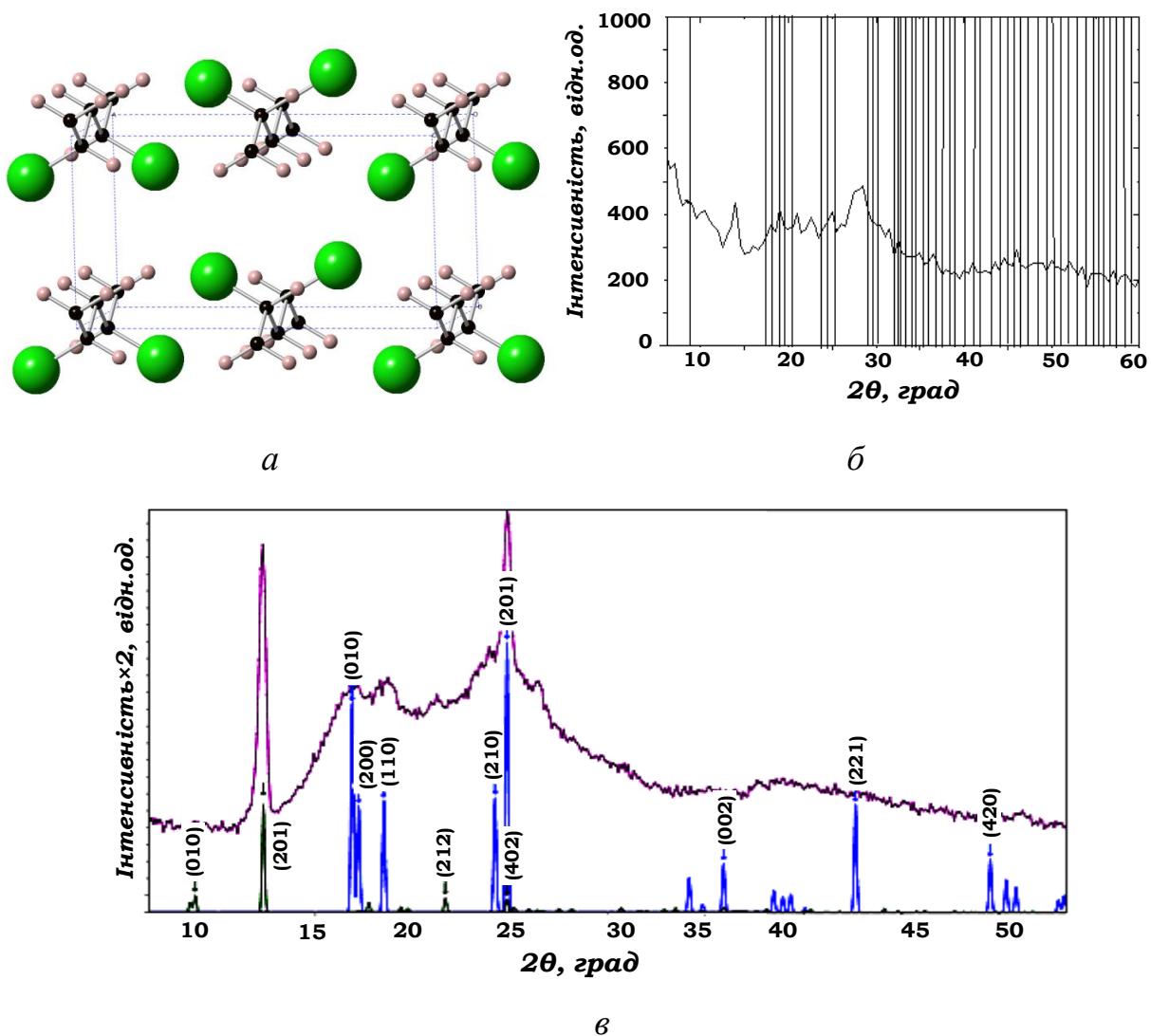


Рис. 7.3. Просторова модель елементарної комірки (a), дифрактограма нанокомпозиту ПВХ та розраховані положення дифракційних піків (b) і основні інтерференційні рефлекси орторомбічної гратки ПВХ (c).

В таблиці 7.1 наведено значення параметрів гратки кристалічної фази орторомбічної структури ПВХ в нанокомпозитах з різним вмістом багатостінних вуглецевих нанотрубок. Видно, ці параметри в залежності від концентрації вуглецевих нанотрубок змінюються мало.

Таблиця 7.1.

Параметри гратки орторомбічної структури ПВХ та його нанокомпозитів з багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ)

Концентрація БВНТ, ваг. %	a , нм	b , нм	c , нм
0	1,06	0,525	0,51
0,2	1,06	0,525	0,51
0,5	1,07	0,54	0,50
1,0	1,06	0,525	0,51
2,0	1,06	0,53	0,50

Незначна зміна параметрів гратки вказує, що нанотрубки переважно зосереджені в аморфній частині нанокомпозитів і вони мало впливають на структурні перетворення в кристалічній фазі. Водночас, в залежності від вмісту нанотрубок спостерігаються зміни ступеня кристалічності, особливо суттєві за малих концентрацій, рис.7.4.

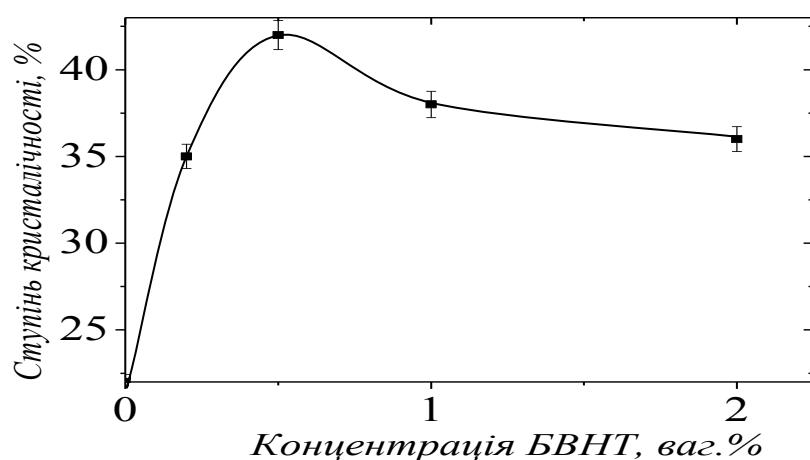


Рис. 7.4. Залежність ступеня кристалічності від вмісту БВНТ в ПВХ.

Видно, що за малих концентрацій нанотрубок (0,2 і 0,5 ваг.%) відбувається значне збільшення ступеня кристалічності від 22 до 42 %. При більш високому вмісті БВНТ ступінь упорядкування макроланцюгів повільно спадає, що ймовірно є проявом незначної агрегації нанотрубок. Оптимальною концентрацією нанотрубок в ПВХ, за якої ступінь кристалічності найвища, 0,5 ваг.%. Не виключено, що, як і для інших протяжних наповнювачів, на нанотрубках формуються транс-структурні, вміст яких мало змінюється при концентраціях нанотрубок від 0,5 до 2,0 ваг.%. Разом з тим, навіть за присутності штучних центрів зародкоутворення, якими виступають нанотрубки, ступінь кристалічності в нанокомпозитах залишається малою. Важливо відмітити, що кристалічна фаза може реалізовуватися при двох просторових конформаціях макромолекул ПВХ- синдіотактичній і ізотактичній [306].

Як видно з розрахунків структурних множників, до інтерференційних рефлексів ізотактичної конформації кристалічної фази належать лінії (010), (201), (212), а до синдіотактичної конформації ланцюгів піки (010), (200), (110), (210), (201), (002), (221), (420), рис. 7.3.

Враховуючи значення інтегральних інтенсивностей структурних рефлексів, що відповідають ізотактичній і синдіотактичній стереорегулярності ланцюгів, які розміщені в кристалічній фазі, було розраховано вміст кожної із складових в залежності від концентрації БВНТ.

На рис. 7.5 показано відносний вміст кристалічної фази з ізотактичною конформацією ланцюгів.

Можна зробити висновок, що в ПВХ і нанокомпозитах з нанотрубками вміст кристалічної фази з ізотактичною конформацією макроланцюгів незначний. З одного боку, це означає, що нанотрубки мало впливають на збільшення числа кристалітів з ізотактичною конформацією макромолекул, а з іншого, як видно з рис. 7.6, зростання концентрації нанотрубок до 0,5 ваг.% призводить до формування більшого числа кристалітів з даною конформацією. При зростанні вмісту нанотрубок до 2,0 ваг.%, навпаки, це число кристалітів

падає. Таким чином, при збереженні ступеня кристалічності вміст ізотактичної складової зменшується. Видно, що за рахунок зміни вмісту нанотрубок в нанокомпозитах можна впливати на конформаційний стан макромолекул в кристалічній фазі.

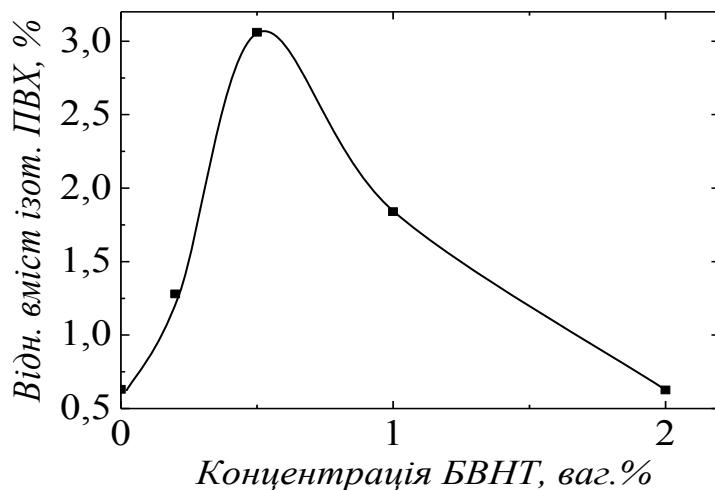


Рис. 7.5. Відносний вміст кристалітів з ізотактичною конформацією в залежності від концентрації нанотрубок в нанокомпозитах ПВХ/БВНТ.

В результаті електронного опромінення ($E_e=1,8$ MeВ) з дозою поглинання 0,05 МГр вихідна структура зберігається для всіх зразків. Водночас, як і для неопромінених нанокомпозитів, в більшій мірі проявляється існування кристалічної фази для малих концентрацій нанотрубок.

На рис. 7.6 для прикладу показано рентгенівські дифракційні зображення ПВХ та його нанокомпозитів з 0,5 та 2,0 ваг.% БВНТ після електронного опромінення.

Видно, що має місце зменшення вмісту кристалічної фази для нанокомпозиту з 2,0 ваг.% БВНТ. Значення параметрів гратки орторомбічної структури змінюються несуттєво. З іншого боку, в результаті електронного опромінення сильно падає ступінь кристалічності як для ПВХ, так і нанокомпозитів, що видно з рис. 7.7, на якому наведено залежність ступеня кристалічності від вмісту нанотрубок [305,306].

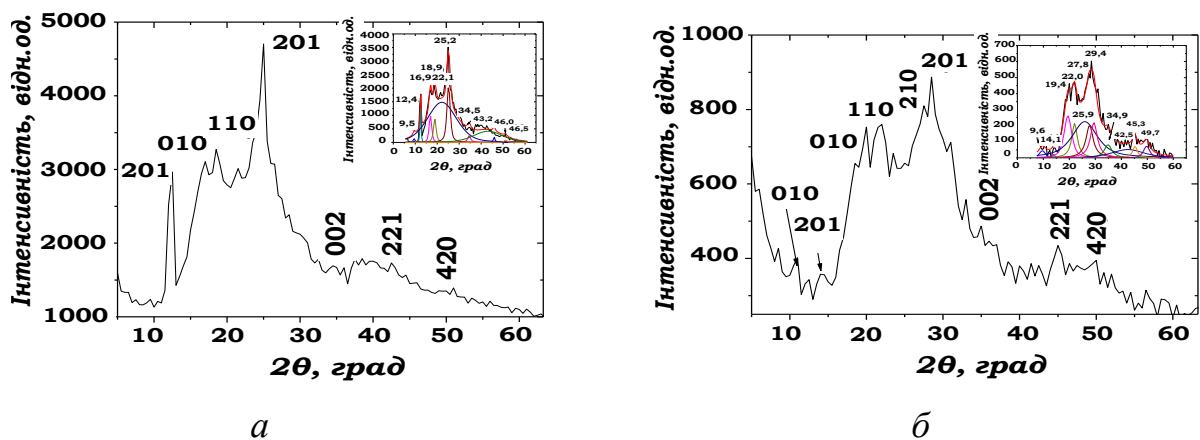


Рис. 7.6. Спектри рентгенівської дифракції нанокомпозитів ПВХ з 0,5 (а) та 2,0 ваг % БВНТ (б) після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр. (На вставках показано розклад на складові аморфної та кристалічної фаз, а також кути дифракції 2θ , $\lambda_{\text{CoKa}}=0,1790$ нм, $T=293$ К, $E_e=1,8$ МеВ).

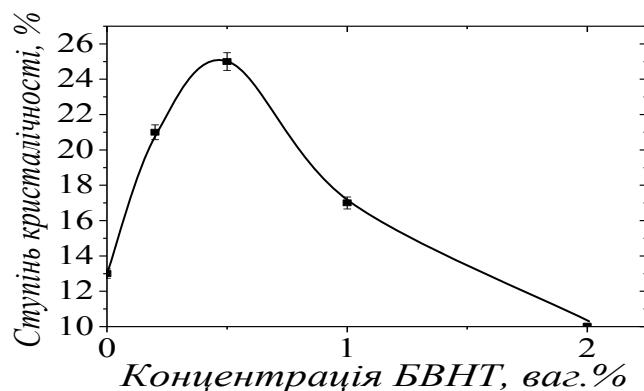


Рис. 7.7. Залежність ступеня кристалічності від вмісту БВНТ в ПВХ після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр ($E_e=1,8$ МеВ).

На відміну від неопромінених зразків крім падіння ступеня кристалічності і збереження його найбільшого значення для нанокомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ спостерігається помітне погіршення регулярності упорядкування макроланцюгів в об'ємі кристалічної фази за великого вмісту нанотрубок (1,0 і 2,0 ваг.%). Очевидно, що загальне зменшення ступеня кристалічності обумовлено деструкцією макромолекул, в тому числі в областях кристалічної фази. Разом з тим, деструкція за розглянутої дози поглинання не впливає на зростання ступеня кристалічності, яке було досягнуто у випадку наповнення ПВХ 0,2 і 0,5 ваг. % БВНТ. За великих концентрацій нанотрубок

(1,0 і 2,0 ваг. %), як видно із СЕМ зображень, полімерна основа зосереджена в шарах, що змочують наповнювач. Можна припустити, що ступінь упорядкування ланцюгів в цих шарах достатньо висока і тому сусідні макромолекули в кристалічній фазі розміщені близько одної до одної. В результаті деструкції таких макроланцюгів виникають кінцеві вільні радикали. Ймовірність рекомбінації цих радикалів висока, що створює умови для внутрішньомолекулярних зшивок і як наслідок, до падіння ступеня кристалічності. Таким чином, у випадку малих концентрацій нанотрубок падіння ступеня кристалічності обумовлено лише одним механізмом, а саме деструкцією макромолекул в кристалічній фазі. За високого вмісту нанотрубок руйнування кристалічної складової відбувається як результат накладання двох механізмів-деструкції і внутрішньо-молекулярних зшивок, що призводить до суттєвого зменшення упорядкування ланцюгів в кристалітах.

Як було видно із змін інтенсивностей дифракційних максимумів, які відповідають за різний конформаційний стан макромолекул в кристалічній фазі, електронне опромінення впливає на відносний вміст ізотактичної фази ПВХ в порівнянні з синдіотактичною долею. На рис. 7.8 наведено залежність відносного вмісту кристалітів з ізотактичною конформацією ПВХ в нанокомпозитах від вмісту нанотрубок після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр.

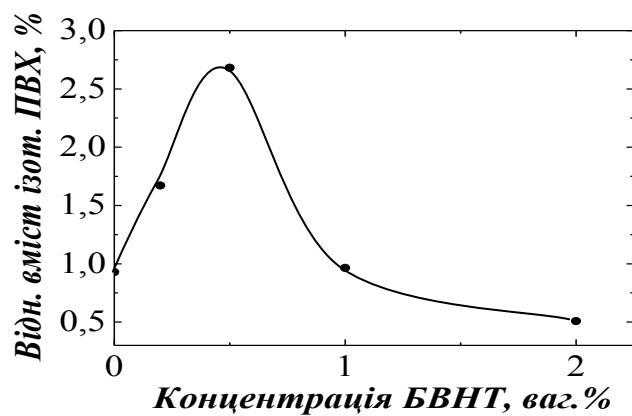


Рис. 7.8. Залежність відносного вмісту кристалітів з ізотактичною конформацією ПВХ після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр.

Видно, що характер залежності відносного вмісту кристалітів з ізотактичною конформацією ПВХ після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр зберігається, порівняно з неопроміненим ПВХ, але кількість кристалітів дещо зменшується.

7.2. Радіаційна модифікація механічних властивостей нанокомпозитів полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

Вплив нанотрубок на механічні властивості полімерних нанокомпозитів залежить не лише від фізичних особливостей компонент, а також від технологічних умов приготування зразків і вмісту наповнювачів [307].

На рис. 7.9 показано поведінку модуля Юнга нанокомпозитів ПВХ в залежності від вмісту нанотрубок в неопроміненому стані та після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр.

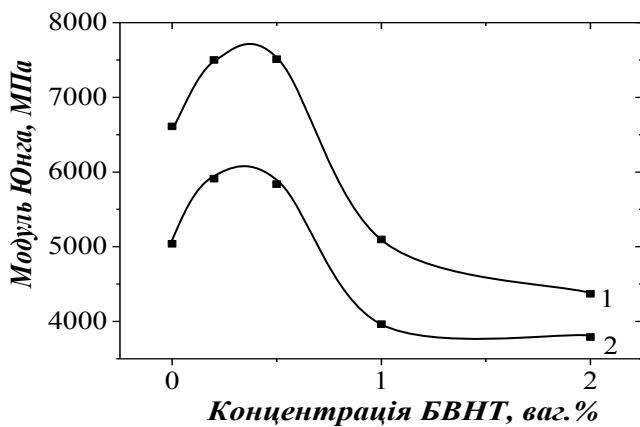


Рис. 7.9. Залежність модуля Юнга для нанокомпозитів ПВХ з БВНТ від вмісту нанотрубок в неопроміненому стані (1) та після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр (2) ($E_e=1,8$ MeВ, $T=293$ K).

Оскільки модуль Юнга є мірою жорсткості полімерів, яка визначається станом кристалічної і аморфної фаз, то очевидно, що його зміна з ростом вмісту нанотрубок обумовлена перебудовою вказаних станів. За малих концентрацій нанотрубок (0,2 і 0,5 ваг.%) ступінь кристалічності зростає і тому, можна було

очікувати в даній концентраційній області збільшення модуля Юнга. З іншого боку, видно, що вже за концентрації 0,5 ваг.% БВНТ підвищення модуля Юнга гальмується, а за більш високого вмісту нанотрубок виникає його падіння. Воно з'являється як результат пошкодження нанотрубками макроланцюгів як в кристалічній, так і аморфній областях. В обох випадках зменшення молекулярної маси супроводжується падінням модуля Юнга.

Ступінь кристалічності за великих концентрацій нанотрубок (1,0 і 2,0 ваг.%) залишається майже незмінною, тому зменшення величини модуля Юнга переважно відбувається за рахунок деструкції макромолекул в аморфній фазі. За наявності 2,0 ваг.% БВНТ падіння модуля Юнга призупиняється, що можна пояснити збільшенням агрегації нанотрубок і як наслідок, зменшенням їх деградуючої ролі [308].

Не можна виключати і зшивок між макромолекулами ПВХ і нанотрубками, які реалізуються внаслідок виникнення кінцевих макрорадикалів, що призводить до ефективного змочування наповнювачів полімерами. Видно, що лише за малого вмісту БВНТ відбувається зростання модуля Юнга, яке є результатом сприяння нанотрубками росту ступеня кристалічності. Електронне опромінення за дози поглинання 0,05 Гр призводить до різкого зменшення модуля Юнга не лише ПВХ, але і його нанокомпозитів з нанотрубками у всій області концентрацій. Видно, що залежність модуля Юнга від концентрації нанотрубок після електронного опромінення зберігається подібною в порівнянні з неопроміненими нанокомпозитами. За використаної дози поглинання пошкодження нанотрубок незначні і зміни після електронного опромінення переважно виникають як наслідок деструкції макромолекул ПВХ в результаті бомбардування іонізуючими частинками.

Ця деструкція відбувається в обох фазових станах. Разом з тим, визначальним в поведінці модуля Юнга нанокомпозитів є деградаційний вплив наповнювачів, а опромінення призводить лише до зміни його величини. У випадку нанокомпозитів з 1,0 і 2,0 ваг. % БВНТ цей вплив на падіння модуля

Юнга значно менший. З одного боку, деструкція при опроміненні призводить до погіршення механічних властивостей, а з іншого – нанотрубки сприяють радіаційній стійкості макроланцюгів. Вона може бути пов’язана з рекомбінацією макrorадикалів за рахунок пригнічення рухливості сегментів в присутності нанотрубок і виникненням радіаційно-обумовлених зшивок між складовими нанокомпозитів.

У випадку радіаційно-стимульованого зшивання макромолекул з нанотрубками, яке призводить до покращення їх спряження, зростає мікротвердість [309].

На рис. 7.10 показано поведінку мікротвердості ПВХ та його нанокомпозитів у вихідному стані та після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр.

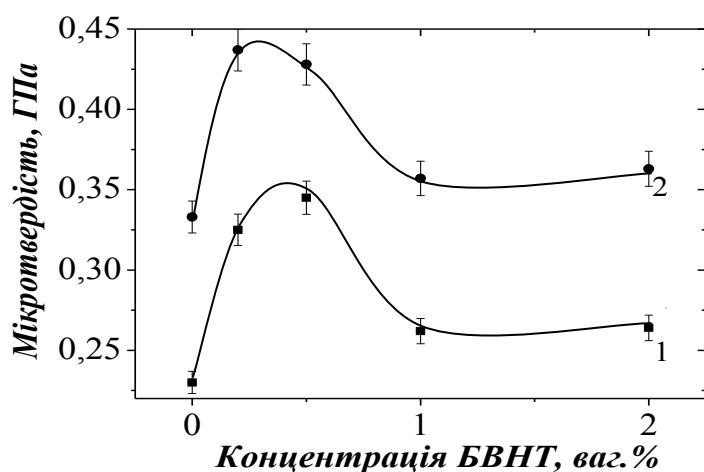


Рис.7.10. Залежність мікротвердості для нанокомпозитів ПВХ від вмісту нанотрубок в неопроміненому стані (1) та після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр (2) ($E_e=1,8$ MeV, $T=293$ K).

Видно, що зміни мікротвердості до і після електронного опромінення подібні і нагадують поведінку модуля Юнга. Водночас крива мікротвердості для опроміненого зразка відповідає більшим її значенням, що може бути пов’язано з радіаційними зшивками між макроланцюгами та нанотрубками. Такі зшивки є наслідком утворення під дією іонізуючого опромінення кінцевих

макрорадикалів при деструкції макромолекул та радіаційних пошкоджень поверхні нанотрубок.

Очевидно, що в результаті бомбардування високоенергетичними електронами, здатного до радіаційного дефектоутворення не лише в макроланцюгах, а також на поверхні нанотрубок, ефективність зшивання зростає в порівнянні неопроміненими нанокомпозитами.

Присутність в ПВХ нанотрубок також впливає на температуру плавлення $T_{пл}$ нанокомпозитів.

На рис. 7.11 наведено залежність теплоємності від температури для ПВХ і нанокомпозиту з 2,0 ваг. % нанотрубок.

Видно, що температура плавлення ПВХ від 468 К зменшується до $T_{пл}=453$ К в нанокомпозиті, що свідчить про погрішення структурної організації ПВХ в присутності нанотрубок внаслідок обмеження рухливості сегментів ланцюгів.

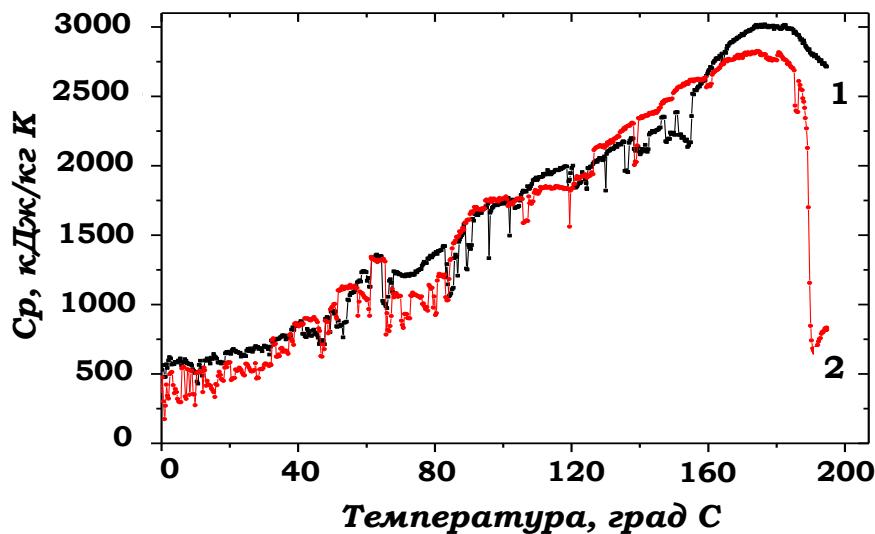


Рис. 7.11. Залежність теплоємності ПВХ (1) та його нанокомпозиту з 2,0 ваг.% БВНТ (2) від температури.

Очевидно, що таке гальмування рухливості зменшує досконалість будови полімеру. Аналогічне падіння температури плавлення спостерігалося для нанокомпозитів ПВХ з 5,0-20,0 ваг.% БВНТ [312].

7.3. Коливні стани механохімічно-модифікованих поліенових структур в нанокомпозитах полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

Виникнення поліенових послідовностей обумовлено дегідрохлоруванням ПВХ з виділенням HCl. Ефективне вивчення наявних поліспряжених послідовностей можливе у випадку застосування резонансної КРС-спектроскопії [311].

На рис. 7.12 для прикладу наведено спектри КРС ненаповненого ПВХ та нанокомпозиту ПВХ з 0,5 ваг.% БВНТ. Наведені спектри КРС свідчать про належність ПВХ, що досліжується, до полівініленів з розвинutoю системою поліспряжених послідовностей. На це вказують інтенсивні смуги, що належать валентним коливанням розтягу $\nu(C-C)$ біля $\nu_1=1125\text{ cm}^{-1}$, а також $\nu(C=C)$ поблизу $\nu_2=1511\text{ cm}^{-1}$.

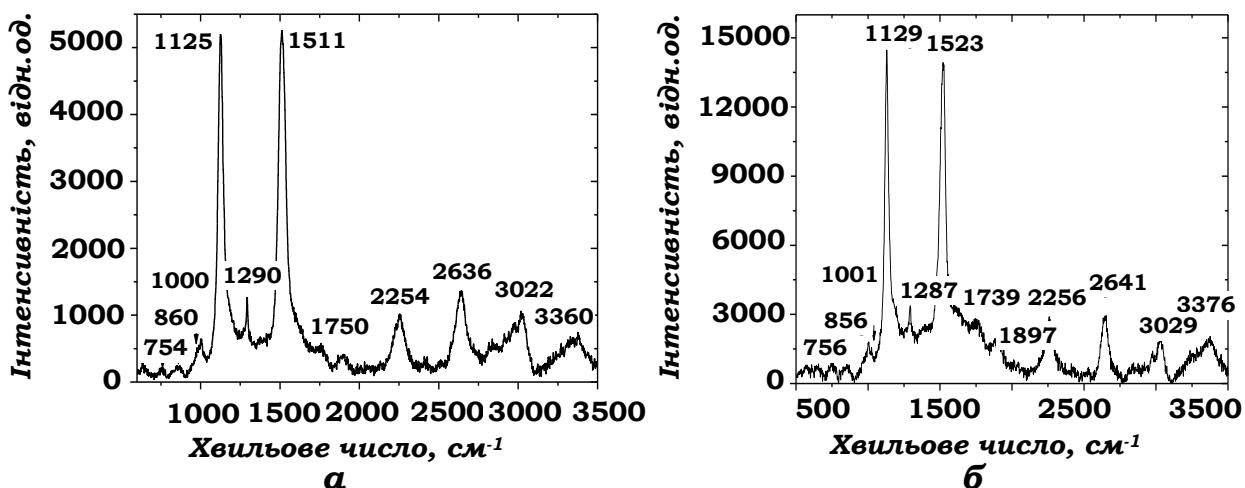


Рис. 7.12. Спектри КРС ненаповненого ПВХ (a) та його нанокомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ (б) ($\lambda=488\text{ nm}$, $T=293\text{ K}$).

Крім цих ліній спостерігаються вищі гармоніки та складені моди для C–C і C=C зв'язків в поліспряжених системах. Так, друга гармоніка валентних коливань C–C зв'язків з'являється біля $2\nu_1=2254\text{ cm}^{-1}$. Складена коливна мода з частотою $\nu_1+\nu_2$ призводить до появи смуги біля 2636 cm^{-1} . Друга гармоніка коливної моди C=C зв'язків розміщена поблизу $2\nu_2=3026\text{ cm}^{-1}$, а третя гармоніка

коливної моди С–С зв'язків призводить до появи лінії біля $3\nu_1=3360\text{ см}^{-1}$. Вказані смуги знаходяться поблизу положень аналогічних ліній для плівок ПВХ, одержаних методом випаровування при застосуванні ІЧ-лазерної аблляції [311]. Разом з тим, розглянутий спектр відрізняється від спектру КРС менше деградованого ПВХ [312].

Крім ліній КРС, обумовлених структурою полівініленів, в спектрі спостерігається набір смуг, пов'язаних з коливними модами не деградованого ПВХ і які добре узгоджуються з сукупністю смуг, що з'являються в спектрах ІЧ-поглинання [311, 313, 314]. Водночас в спектрі КРС відсутні смуги поблизу 1640 см^{-1} , що належать коливанням подвійних зв'язків С=С. Смуга біля 1725 см^{-1} є наслідком присутності карбонільних груп С=О. Видно, що лінії біля $\nu_2=1511\text{ см}^{-1}$ і $2\nu_2=3026\text{ см}^{-1}$ складні і їх можна описати набором компонент, що відповідає різним довжинам поліенових послідовностей.

Для знаходження довжини спряжених фрагментів можна скористатися емпіричним виразом, який представляє зв'язок між частотою ν_2 і числом n спряжених подвійних зв'язків С=С у поліеновій послідовності [312]:

$$\nu_2=1461+151,24\exp(-0,07808n).$$

Так, для ненаповненого ПВХ, якщо вважати, що смуга біля $\nu_2=1511\text{ см}^{-1}$ включає чотири компоненти, можна одержати значення n для різних послідовностей. У випадку $\nu_2=1484\text{ см}^{-1}$ число спряжених ланок n=29. Для $\nu_2=1505\text{ см}^{-1}$ значення n=16. Коли $\nu_2=1527\text{ см}^{-1}$, то n=10, а при $\nu_2=1581\text{ см}^{-1}$ число n=3. При цьому, переважають спряжені послідовності з n=16 і n=10, а число послідовностей з великими і малими значеннями n незначне.

Представляє інтерес визначити як впливають на формування поліспряжених систем нанотрубки. Такий вплив може відбуватися як за рахунок механохімічної деструкції полімерних ланцюгів нанотрубками, так і в результаті міжмолекулярних поперечних зшивок, які протидіють утворенню спряжених ланок. Для нанокомпозиту ПВХ з 0,2 ваг.% нанотрубок особливо помітно змішуються компоненти смуги $\nu_2(\text{C=C})$, що вказує на перебудову

полієнових послідовностей вже за малого вмісту нанотрубок, яка обумовлена механохімічною деструкцією макромолекул наповнювачем [315].

Як було показано, одночасно з деструкцією макроланцюгів нанотрубки сприяють кристалізації ПВХ, що призводить до зростання модуля Юнга і мікротвердості.

У спектрі КРС нанокомпозиту ПВХ з 0,5 ваг.% нанотрубок видно, що в області смуг $\nu_1(C-C)=1129\text{ cm}^{-1}$ і $\nu_2(C=C)=1523\text{ cm}^{-1}$ з'являється значний фон КРС, рис.7.12 (б). Особливо значної перебудови зазнає смуга $\nu_2(C=C)$. Якщо обмежитися лише чотирма компонентами її розкладу, то у випадку $\nu_2(C=C)=1507\text{ cm}^{-1}$ значення $n=15$, а при $\nu_2(C=C)=1523\text{ cm}^{-1}$ величина $n=11$. На відміну від нанокомпозиту з 0,2 ваг.% БВНТ, для якого спряжені послідовності переважно відповідали двом частотам $\nu_2(C=C)=1511\text{ cm}^{-1}$ і $\nu_2(C=C)=1525\text{ cm}^{-1}$, то у випадку нанокомпозиту з 0,5 ваг.% нанотрубок переважають послідовності з $n=11$ для $\nu_2(C=C)=1523\text{ cm}^{-1}$.

Відносна інтенсивність смуги 1287 cm^{-1} , що відповідає комбінації коливань C–C і C–O, падає. Разом з тим, різко зростає відносна інтенсивність смуг біля 1739 cm^{-1} , обумовленою виникненням карбонільних груп C=O, та поблизу 1897 cm^{-1} , пов'язаною з комбінацією коливань C=C і C=O. Їх інтенсивність стає порівняною з інтенсивністю смуг $2\nu_1=2256\text{ cm}^{-1}$ та $\nu_1+\nu_2=2641\text{ cm}^{-1}$. При цьому, інтенсивність лінії $2\nu_1$ в порівнянні зі смugoю $\nu_1+\nu_2$ зростає. Зменшується відносна інтенсивність лінії $2\nu_2=3029\text{ cm}^{-1}$ і, навпаки, зростає інтенсивність смуги $3\nu_1=3376\text{ cm}^{-1}$. Крім того, остання зазнає значного зсуву.

На рис. 7.13 представлено спектри КРС нанокомпозиту ПВХ з 1,0 та 2,0 ваг.% БВНТ.

Як і для нанокомпозиту з 0,5 ваг.% нанотрубок, фон в області смуг $\nu_1(C-C)$ і $\nu_2(C=C)$ зберігається, але відбувається значна перебудова спектру КРС. Видно, що деструктивна дія при підвищенні концентрації нанотрубок продовжує зростати. При цьому, одночасно з формуванням полієнових структур відбувається пошкодження головних ланцюгів. Про останнє свідчить

падіння інтенсивності ліній скелетних коливань С–С біля 857 см^{-1} та валентних коливань поблизу $\nu_1(\text{C}-\text{C})=1121\text{ см}^{-1}$.

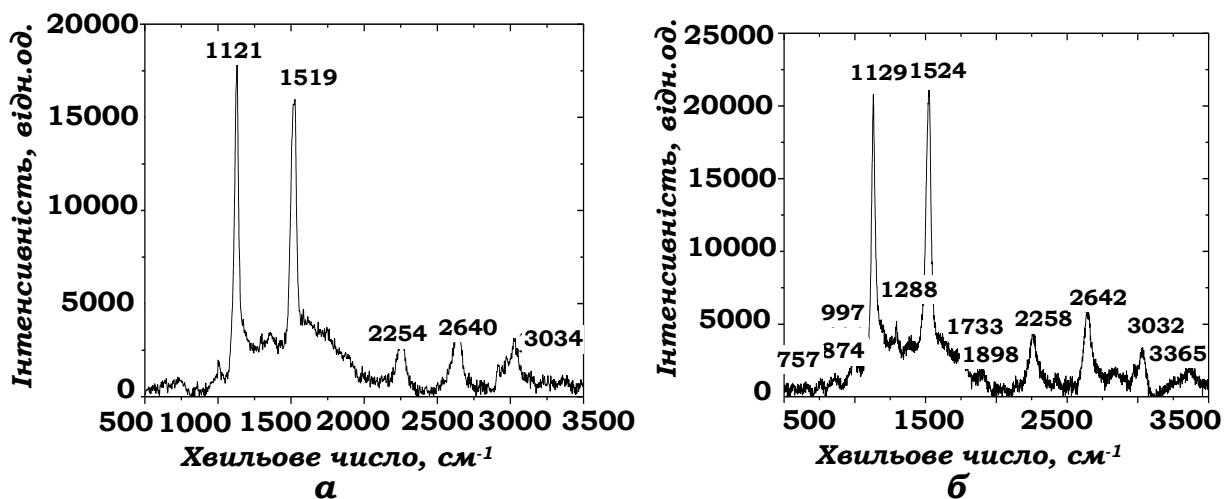


Рис. 7.13. Спектри КРС нанокомпозитів ПВХ з 1,0 (a) та 2,0 (b) ваг.% БВНТ ($\lambda=488\text{ нм}, T=293\text{ K}$).

Руйнування зв'язків С–С і зростання вмісту поліспряжених систем підтверджується падінням інтенсивностей смуг гармонік коливань $2\nu_1(\text{C}-\text{C})=2254\text{ см}^{-1}$, $3\nu_1(\text{C}-\text{C})=3370\text{ см}^{-1}$, подальшим зростанням та суттєвим зміщенням ліній біля 1667 і 1862 см^{-1} з карбонільними групами С=О. Навпаки, інтенсивності ліній біля $\nu_1+\nu_2=2640\text{ см}^{-1}$ і особливо $2\nu_2(\text{C}=\text{C})=3034\text{ см}^{-1}$ зростають. Інтенсивність лінії $2\nu_2$ майже досягає величини, характерній смузі $2\nu_1$. При цьому, як і для попередніх зразків, спостерігаються лінії, властиві валентним коливанням розтягу груп CH і CH_2 , які розміщені біля 2760 , 2932 і 2980 см^{-1} . Водночас ці лінії для ПВХ з інтенсивністю, що значно менша інтенсивності смуг, обумовлених присутністю поліспряжених ланок, відповідають частотам 2820 , 2845 , 2923 , 2971 см^{-1} . В нанокомпозиті з 1,0 ваг.% нанотрубок вказані смуги суттєво зміщені в бік вищих значень частот. На відміну від зразка з 0,5 ваг.% БВНТ, смуги $2\nu_2$ і $3\nu_1$ перекриваються за рахунок додаткової лінії біля 3125 см^{-1} , яка з'являється для даного нанокомпозиту. Складний характер коливань в області гармонік $2\nu_2$ і $3\nu_1$ свідчить, що в нанокомпозиті з 1,0 ваг.% нанотрубок виникає нова структура, яка об'єднує

поліенові ланки з доповнюючим типом С–С зв'язків. Не виключено, що такою новою структурою можуть виступати зшиті області поліенових послідовностей макромолекули ПВХ або зшиті в цій же області макроланцюги з нанотрубками [309].

Якщо припустити, що смуга $v_2(C=C)=1519\text{ cm}^{-1}$ складається з компонент біля 1519 cm^{-1} , і 1536 cm^{-1} , то числа n дорівнюють 12 і 8 відповідно.

Наявність великого вмісту нанотрубок (2,0 ваг.%) продовжує впливати на деструкцію головного ланцюга і формування поліенових структур, рис.7.13 (б). Разом з тим, як показують спектри КРС в різних інтервалах частот, вказані процеси протікають менш ефективно.

Положення смуг $v_1(C-C)$ і $v_2(C=C)$ в розглянутому композиті в порівнянні з ПВХ та іншими нанокомпозитами зміщені. Водночас, відносна інтенсивність смуги $v_1(C-C)$ в порівнянні з лінією $v_2(C=C)$ зростає, що свідчить про падіння деструктивного впливу нанотрубок на зв'язки С–С.

В порівнянні з нанокомпозитом, в якому знаходиться 1,0 ваг.% нанотрубок, також зростає інтенсивність смуги $3v_1(C-C)$. Інтенсивність смуги карбонільних груп біля 1733 cm^{-1} , що виникають в результаті деструкції зв'язків С–С, зменшується і вона зміщується до положення, властивого для ПВХ (1725 cm^{-1}). Більш вираженими стають лінії валентних коливань груп CH і CH_2 біля $2825, 2862, 2976\text{ cm}^{-1}$. Відносна інтенсивність лінії $2v_2(C=C)$ в порівнянні із смугами $2v_1(C-C)$ і $v_1(C-C)+v_2(C=C)$ зменшується. Всі розглянуті зміни спектру КРС для нанокомпозиту ПВХ з 2,0 ваг.% БВНТ підтверджують, що з агрегацією нанотрубок процеси деструкції макроланцюгів, дегідрохлорування макромолекул, формування поліспряжених систем не зникають і відповідають заданій концентрації наповнювачів. Для компонент смуги $v_2(C=C)$ біля 1400, 1508, 1524 та 1655 cm^{-1} відповідають значення n дорівнюють 12, 11, 3. В даному нанокомпозиті переважне число поліенових послідовностей відповідає $n=11$ ($v_2=1524\text{ cm}^{-1}$).

7.4. Коливні стани радіаційно-модифікованих поліенових послідовностей в нанокомпозитах полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

Після опромінення електронами з дозою поглинання 0,05 МГр ПВХ та його нанокомпозитів відбувається суттєве зменшення інтенсивності смуг КРС у всьому діапазоні частот. Воно очікуване, оскільки при задіяній дозі поглинання переважаючим фактором в ПВХ є деструкція макромолекул. Водночас для ПВХ основні риси КРС зберігаються, що видно з рис. 7.14. На ньому для прикладу наведено спектри КРС ПВХ, та його нанокомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ опроміненого електронами з дозою поглинання 0,05 МГр.

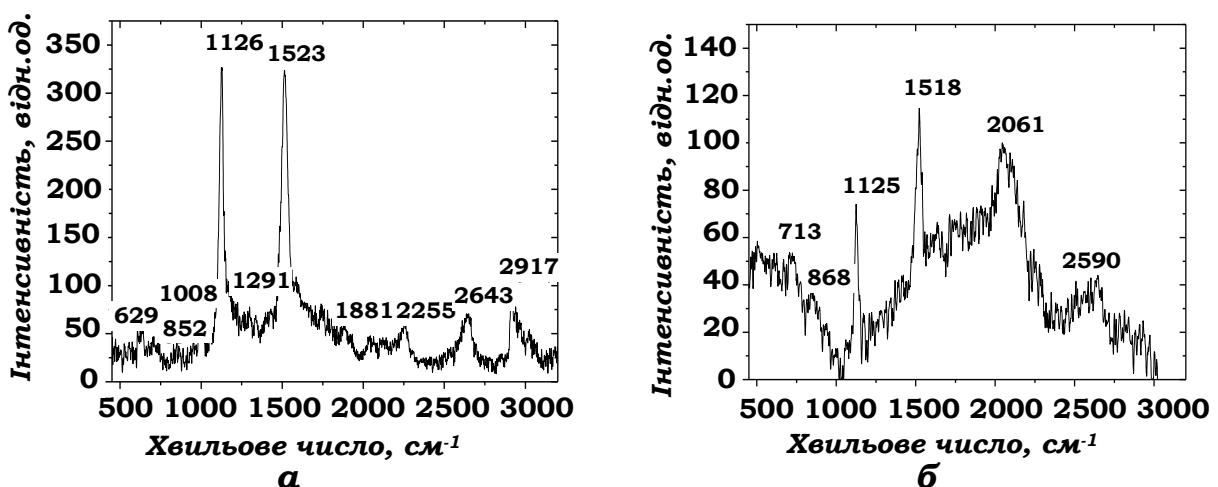


Рис. 7.14. Спектри КРС ненаповненого ПВХ (a) та його нанокомпозиту з 0,5 (б) ваг.% БВНТ після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр ($E_e=1,8$ MeB, $\lambda=488$ нм, $T=293$ K).

Наведені спектри відповідають резонансному КРС від полівініленів, одержаних в ПВХ, із збереженням смуг $\delta(=CH)$, $\nu_1(C-C)$, $\nu_2(C=C)$, $\nu(C=O)$, $2\nu_1(C-C)$, $\nu_1(C-C)+\nu_2(C=C)$. Разом з тим, їх інтенсивність в порівнянні з неопроміненим ПВХ дуже мала. В спектрах КРС зберігаються деформаційні та валентні коливання груп C–Cl, але вони значно зміщені в порівнянні з аналогічними смугами ПВХ без радіаційних пошкоджень. Ускладнюється вигляд смуг $\nu_1(C-C)$, оскільки виникають додаткові компоненти. При цьому

найбільш інтенсивна компонента цієї смуги зберігає свої положення. В порівнянні з неопроміненим ПВХ, в смузі $v_2(C=C)$ зберігаються положення компонент, але зростає відносна інтенсивність компоненти біля 1523 cm^{-1} . Більш значною є інтенсивністю смуги карбонільної групи $\nu(C=O)$ і її положення зміщується від положення 1725 cm^{-1} для ПВХ до 1691 cm^{-1} у випадку його радіаційної деструкції.

Зберігаються смуги $2v_1(C-C)$, $v_1(C-C)+v_2(C=C)$, але відсутня смуга $3v_1(C-C)$, а інтенсивність смуги $2v_2(C=C)$ стає значно меншою за інтенсивність смуг валентних коливань CH , CH_2 полівінілхлориду. Більше того, інтенсивність смуги валентних коливань $\nu(CH_2)=2917\text{ cm}^{-1}$ перевищує інтенсивність смуг $2v_1$ і v_1+v_2 , що нехарактерно для неопроміненого ПВХ.

Поблизу смуги полівінілену $2v_1=2255\text{ cm}^{-1}$ з'являється сукупність додаткових ліній поблизу 2046 , 2122 , 2188 cm^{-1} , які за інтенсивністю близькі до інтенсивності смуги $2v_1$, але відсутні в спектрі КРС полівінілхлориду. Таким чином, очевидно, що електронне опромінення приводить до пошкодження зв'язків $C-C$, $C=C$ в поліспряжених ланках, яке супроводжується руйнуванням полівініленових ланцюгів. Радіаційних пошкоджень також зазнають макромолекули ПВХ.

Спектр резонансного КРС нанокомпозиту з 0,2 ваг.% БВНТ подібний аналогічному спектру опроміненого ПВХ. Водночас, мають місце зміщення окремих ліній та компонент смуг $v_1(C-C)$ і $v_2(C=C)$, з'являється лінія валентних коливань $\nu(CH)=2975\text{ cm}^{-1}$. Вказані результати свідчать, що як і для ПВХ, в нанокомпозиті відбувається радіаційна руйнація полімеру, в тому числі поліенових послідовностей. Разом з тим, присутність виражених смуг v_1 , v_2 , $2v_1$, v_1+v_2 підтверджує збереження поліенових послідовностей, незважаючи на те, що їх концентрація сильно зменшується.

Більш суттєвими є радіаційні пошкодження нанокомпозиту з 0,5 ваг.% нанотрубок при тій же дозі поглинання. Одержані спектр КРС, незважаючи на наявність мало інтенсивних смуг $v_1(C-C)=1125\text{ cm}^{-1}$ і $v_2(C=C)=1515\text{ cm}^{-1}$, які свідчать про існування поліспряжених систем, мало нагадує вигляд спектрів

КРС опромінених ПВХ і його нанокомпозиту з 0,2 ваг.% нанотрубок. Інтенсивність КРС у всьому інтервалі частот незначна, але суттєво зростає фон. Крім того, виникають широкі смуги з максимумами біля 2061 і 2590 cm^{-1} . Смуги валентних коливань груп CH і CH_2 відсутні. Видно, що опромінення приводить до майже повної радіаційної руйнації не лише полівініленів, а також полімеру, що в значно меншій мірі спостерігалося для ПВХ і його нанокомпозиту з 0,2 ваг.% БВНТ.

Подібне руйнування полімеру відбувається в нанокомпозиті ПВХ з 1,0 ваг.% нанотрубок. Разом з тим, мають місце і відмінності радіаційного руйнування, що видно з рис. 7.15, на якому наведено спектр КРС нанокомпозиту ПВХ з 1,0 ваг.% нанотрубок після опромінення електронами з дозою поглинання 0,05 МГр.

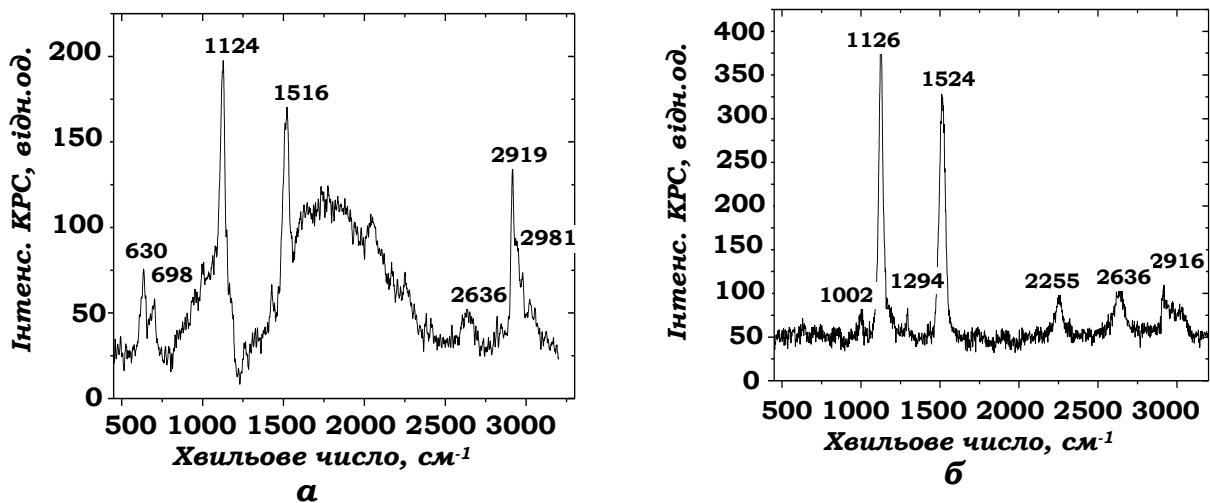


Рис. 7.15. Спектри КРС нанокомпозитів ПВХ з 1,0 (a) та 2,0 ваг.% БВНТ (b) після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр ($E_e=1,8\text{ MeB}$, $\lambda=488\text{ nm}$, $T=293\text{ K}$).

Наведений спектр КРС також вказує на радіаційно-індуковане руйнування полієнових послідовностей та макромолекул ПВХ. Водночас на відміну від спектру КРС нанокомпозиту з 0,5 ваг.% нанотрубок, в цьому

спектрі видно присутність не лише ліній $\nu_1(C-C)=1124\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(C=C)=1516\text{ cm}^{-1}$, $2\nu_1+\nu_2=2636\text{ cm}^{-1}$, а також смуги деформаційних та валентних коливань груп C–Cl біля 630 і 698 cm^{-1} , валентних коливань груп C–H біля $\nu(CH_2)=2919\text{ cm}^{-1}$ і $\nu(CH)=2981\text{ cm}^{-1}$. Інтенсивність вказаних смуг вища, ніж ліній, що виникають в спектрі КРС нанокомпозиту з $0,5$ ваг.% нанотрубок.

В спектрах КРС неопромінених нанокомпозитів ПВХ з $0,5$ і $1,0$ ваг.% нанотрубок в області смуг ν_1 і ν_2 відмічається зростання фону, яке, як припускають, зв'язано з виникнення значних механічних напружень. Напружені C–C– і C=C- зв'язки більш схильні до деструкції, що у випадку електронного опромінення з дозою поглинання $0,05\text{ МГр}$ призводить до релаксації цих напружень і відповідно зменшення фону КРС. Це сприяє до їх більшої радіаційної стійкості до розриву і, як наслідок, до зменшення радіаційної деструкції спряжених областей і макроланцюгів ПВХ. Оскільки нанотрубки схильні до агрегації, то можна очікувати, що в нанокомпозиті з $1,0$ ваг.% БВНТ в порівнянні з нанокомпозитом з $0,5$ ваг.% нанотрубок однорідність розподілу наповнювачів менша. В результаті механічні напруження зв'язків в нанокомпозиті з $1,0$ ваг.% нанотрубок також менші, що підвищує їх стійкість до розриву внаслідок опромінення. З цієї причини, радіаційне руйнування структури макромолекул ПВХ в нанокомпозиті з $1,0$ ваг.% БВНТ менше, ніж в нанокомпозиті з $0,5$ ваг.% нанотрубок.

Збільшення агрегації нанотрубок, яке можна очікувати при зростанні їх концентрації в нанокомпозитах, повинно сприяти підвищенню радіаційної стійкості полієнових структур. Дійсно, у випадку опромінення нанокомпозиту ПВХ з $2,0$ ваг.% нанотрубок, для якого фон КРС в області частот ν_1 і ν_2 , і, як наслідок, механічні напруження менші, значне радіаційне руйнування поліспряжених систем і макромолекул ПВХ відсутнє. Спектр КРС стає подібним до одержаного для опроміненого ПВХ, включаючи наявність смуг валентних коливань груп C–H, що за інтенсивністю переважають лінію $2\nu_2$. В спектрі резонансного КРС нанокомпозиту ПВХ з $2,0$ ваг.% нанотрубок після опромінення електронами в низькочастотному діапазоні (400 - 1100 cm^{-1}) КРС

більше виражений, в порівнянні з спектром опроміненого ПВХ і містить всю сукупність смуг, характерну в цій області для ПВХ, а також $\delta(\text{=CH})$, що відповідає поліеновим структурам. Водночас в даному нанокомпозиті виникає перебудова поліенових структур, оскільки має місце суттєве зміщення компонент смуг $v_1(\text{C-C})$ і $v_2(\text{C=C})$. Якщо для опроміненого ПВХ максимуми компонент лінії $v_2(\text{C=C})$ розміщені поблизу 1481, 1503, 1523 і 1584 cm^{-1} , що відповідає значення n : 26, 16, 11, 3, то максимуми компонент для опроміненого нанокомпозиту з 2,0 ваг.% БВНТ знаходяться поблизу 1473, 1508, 1524 і 1649 cm^{-1} . Число послідовностей n для цих положень дорівнюють 32, 15, 11, 2, відповідно. Кількість спряжених ланок найбільша для 1508 cm^{-1} ($n=15$). Незважаючи на те, що загальна інтенсивність смуг v_1 і v_2 для нанокомпозиту з 2,0 ваг.% БВНТ вища, ніж для опроміненого ПВХ, відносна інтенсивність лінії v_2 у випадку нанокомпозиту менша. Більш значні відмінності спостерігаються у високочастотному інтервалі ($1500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$). Видно присутність смуг $2v_1$, v_1+v_2 і $2v_2$, а також смуг валентних коливань груп C–H. На відміну від спектру КРС для опроміненого ПВХ інтенсивність лінії $2v_2=3033\text{ cm}^{-1}$ значно більша, а інтенсивність смуги $v(\text{CH}_2)=2917\text{ cm}^{-1}$ не перевищує інтенсивність смуги $v_1+v_2=2636\text{ cm}^{-1}$ і майже однакова із лінією $2v_1=2254\text{ cm}^{-1}$. Значно меншою є інтенсивність смуги карбонільних груп $v(\text{C=O})=1740\text{ cm}^{-1}$.

Розглянута поведінка спектрів КРС нанокомпозиту ПВХ з 2,0 ваг.% нанотрубок свідчить, що механічні напруження зв'язків C–C і C=C в поліспряжених системах, викликаних наявністю нанотрубок, значно менші в порівнянні з нанокомпозитами з 0,5 і 1,0 ваг.% БВНТ. Для дози поглинання 0,05 МГр присутність нанотрубок в даному нанокомпозиті мало впливає на процеси деструкції макромолекул ПВХ, в тому числі в місцях розміщення поліенових ланок.

7.5. Фотолюмінесценція механохімічно-модифікованих полієнових структур в нанокомпозитах полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

У недеградованому ПВХ фотолюмінесцентні властивості відсутні, оскільки плівки таких ПВХ поглинають всього 1,5% сонячного світла і не проявляють власну люмінесценцію у видимому діапазоні з довжинами хвилі вище 320 нм. Максимум оптичного поглинання для ідеального ПВХ знаходиться біля 196 нм. Для її виникнення за рахунок фото-, термо-, механохімічних, хімічних, радіолізних реакцій ПВХ створюють дефектні структури у вигляді ненасичених (подвійних) зв'язків, полієнових послідовностей, α -, β -ненасичених кетонів, алильного хлору [315, 316]. Лише при створенні різновидностей дефектних структур, які виступають хромофорами, можна очікувати породження фотолюмінесценції. Система спряження в таких полімерах зосереджена в окремих ланках (хромофорах) в межах макромолекули і тому їх можна розглядати як полімери із загальним спряженням вздовж всієї макролекули, але з дефектами, що обмежують довжини спряжених ланок.

На рис. 7.16 для прикладу наведено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) для ненаповненого ПВХ та його нанокомпозиту з 2,0 ваг.% БВНТ, а також їх розклади на компоненти.

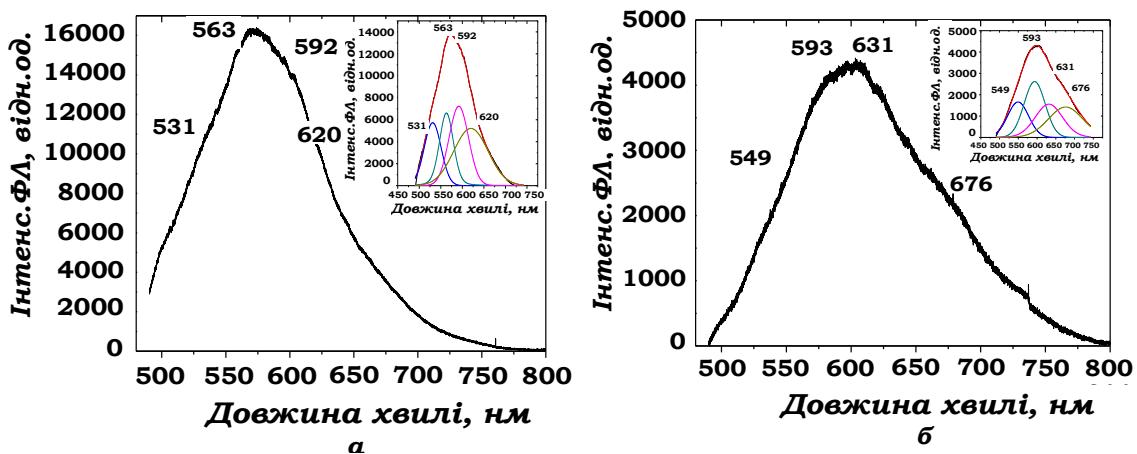


Рис. 7.16. Спектри ФЛ ненаповненого ПВХ (a) і його нанокомпозиту з 2,0 ваг.% (b) та їх розклад на компоненти ($\lambda=488$ нм, $T=293$ К).

Видно, що спектр ФЛ зосереджена в широкому діапазоні довжин хвиль від 500 до 800 нм. В спектрах ФЛ для ПВХ можна виділити кілька компонент випромінювання. Максимуми цих компонент в спектрах ФЛ за кімнатної температури знаходяться поблизу 531, 563, 592 та 620 нм.

Очевидно, що, як було показано при дослідженнях спектрів КРС, виникнення ФЛ обумовлено існуванням в ПВХ дефектних структур у вигляді поліенових послідовностей різної довжини і переходів $\pi^* \rightarrow \pi$ для відповідних поліспряжених систем. Флюоресценція від таких макромолекул визначається накладанням випромінювання від спряжених ділянок π -електронної делокалізації різної довжини.

Таким чином, у випадку $\lambda=488$ нм збуджуються спряжені ланки з меншою довжиною делокалізації π -електронів. Дезактивації цієї енергії реалізується за рахунок часткового її випромінювання найкоротшим хромофором, в якому відбулося поглинання, та міграції енергії збудження до ділянок з більшими довжинами делокалізації π -електронів і подальшим випромінюванням світла цими ланками.

Оскільки внаслідок термодеструкції ПВХ з'являються хромофори з різними довжинами спряження n (3, 10, 16, 29), то можна припустити, що компонента випромінювання біля 531 нм відповідає хромофору з найменшою довжиною $n=3$. Всі інші компоненти флюоресценції зв'язані з відповідними переходами $\pi^* \rightarrow \pi$ для кожного з вказаних хромофорів. Виходячи із значень інтегальної інтенсивності дляожної з компонент флюоресценції, можна припустити, що значна доля поліенових послідовностей відповідає великим довжинам (максимум випромінювання знаходиться біля 620 нм).

Водночас, компонента з максимумом поблизу 620 нм характеризується значною дисперсією (на півширина даної смуги дорівнює 98,4 нм), що вказує на широкий розкид довжин спряжених ділянок. Більш вираженими є смуги випромінювання біля 563 і 592 нм з відповідними напівширинами 37,9 і 49,0 нм, тому можна зробити висновок, що найбільша чисельність спряжених ділянок відповідає $n=10$ для 563 нм, $n=16$ для 592 нм.

Нанотрубки при концентраціях 0,2 і 0,5 ваг% в нанокомпозитах приводять до значного гасіння ФЛ, яка спостерігалася для ненаповненого ПВХ. Водночас, зменшення інтенсивності ФЛ із збільшенням вмісту нанотрубок не є монотонним.

Найбільше зменшення інтенсивності ФЛ відповідає нанокомпозиту з концентрацією 0,5 ваг.% БВНТ. Очевидно, що таке гасіння флюоресценції обумовлено прищепленням макромолекул ПВХ до нанотрубок, в результатів якого наповнювачі внаслідок значної провідності сприяють просторовому розділенню носіїв заряду, що виникають при збудженні спряжених ділянок. Ступінь впливу нанотрубок на гасіння ФЛ залежить від їх вмісту, а також однорідності розподілу в полімерній матриці, яка визначає число макромолекул, що можуть взаємодіяти з наповнювачами.

Як було показано при дослідженням морфології, кристалічної структури, фізико-механічних властивостей, спектрів КРС, ефективне прищеплення макроланцюгів ПВХ відбувається за низьких концентрацій нанотрубок (0,2 і 0,5 ваг.%), коли має місце їх гомогенна дисперсія. У випадку низького вмісту БВНТ (0,2 ваг.%) їх концентрація низька для досягнення великого гасіння ФЛ, а при концентрації нанотрубок 0,5 ваг.% зберігається висока однорідність і суттєво зростає їх вміст, що призводить до найбільшого гасіння флюоресценції.

При збільшенні концентрації нанотрубок до 1,0 ваг.% однорідність розподілу погіршується внаслідок агрегації наповнювачів і як результат зменшується число взаємодіючих з БВНТ макромолекул ПВХ. Це призводить до зменшення в порівнянні з нанокомпозитом, що вміщує 0,5 ваг.% нанотрубок, гасіння флюоресценції, але воно не досягає його величини, характерної для нанокомпозиту з 0,2 ваг.% БВНТ. Гасіння ФЛ продовжує зменшуватися в порівнянні з нанокомпозитом з 1,0 ваг.% нанотрубок у випадку збудження нанокомпозиту з 2,0 ваг.% БВНТ. Причина такого зменшення гасіння ФЛ пов'язана ще з більшою, ніж для нанокомпозиту з 1,0 ваг.% нанотрубок агрегацією нанотрубок і як наслідок падінням числа взаємодіючих з наповнювачами макроланцюгів ПВХ.

Розклад на компоненти смуги ФЛ, одержаній для нанокомпозиту ПВХ з 0,2 ваг.% БВНТ, вказує на існування кількох переважних довжин спряжених послідовностей, а саме з n, рівними 10 і 13. Флюоресценція зумовлена цими послідовностями описується компонентами випромінювання з максимумами біля 516, 530, 540, 569, 586, 624 нм. Аналогічний розклад на компоненти спектру ФЛ нанокомпозиту ПВХ з 0,5 ваг.% можна представити чотирма смугами з максимумами біля 532, 560, 585 і 639 нм. Видно, що в порівнянні з ПВХ найбільше зміщення максимумів від 592 до 585 нм і від 620 до 639 нм спостерігається для довгих спряжених ланок. Подібні зміщення максимів також мають місце для нанокомпозиту з 0,2 ваг.% БВНТ.

Розклад на компоненти спектрів флюоресценції вказує, що для нанокомпозиту ПВХ з 1,0 ваг.% нанотрубок зберігаються, як і для інших нанокомпозитів, подібні довжини полієнових послідовностей. Водночас має місце суттєве зростання інтегральної інтенсивності компоненти з максимумом біля 587 нм. У випадку нанокомпозиту ПВХ з 2,0 ваг.% БВНТ спостерігається значне зміщення максимумів всіх компонент до положень 549, 593, 631 і 676 нм.

Таким чином, незважаючи на те, що збільшення вмісту нанотрубок до 2,0 ваг.%, як це випливає з досліджень спектрів КРС, менш ефективно впливає на формування полієнових послідовностей, в таких нанокомпозитах відбувається зростання числа довгих спряжених ділянок. Можливо, це обумовлено зменшенням механічних напружень зв'язків, яке за наявності нанотрубок сприяє розвитку дегідрохлорування без зародження нових спряжених ланок [304].

У випадку використання для збудження світла з довжиною хвилі $\lambda=325$ нм спостерігається суттєва перебудова спектрів ФЛ, яка викликана появою випромінювання не лише від полієнових фрагментів, а також від зв'язків в карбонільних групах C=O.

7.6. Фотолюмінесценція радіаційно-модифікованих полієнових структур в нанокомпозитах полі(вініл)хлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

Падіння інтенсивності резонансного КРС в разі високоенергетичного електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр вказує на протікання в ПВХ та його нанокомпозитах з нанотрубками активних процесів деструкції. Вони зачіпають як зв'язки C–C в остаткові макромолекул, так і зв'язки C=C поліспряжених ділянок. Водночас величина радіаційних пошкоджень нанокомпозиту дуже суттєво залежить від вмісту нанотрубок та однорідності їх розподілу.

Найбільша радіаційна руйнація спостерігається в нанокомпозитах з 0,5 і 1,0 ваг.%. Вказане знешкодження полієнових структур пояснюється значними механохімічними напруженнями зв'язків C–C і C=C в даних зразках, викликаних гомогенною дисперсією нанотрубок, які сприяють їх радіаційним пошкодженням. У випадку малої концентрації нанотрубок (0,2 ваг.%) або навпаки, великої концентрації (2,0 ваг.%), при якій відчутною стає їх агрегація, спостерігається підвищення радіаційної стійкості цих нанокомпозитів до пошкоджень при опроміненні.

На рис. 7.17 представлено спектри ФЛ ПВХ та його нанокомпозитів після опромінення електронами з дозою поглинання 0,05 МГр при збудженні світлом з довжиною хвилі $\lambda=488$ нм. З наповненням ПВХ нанотрубками має місце різке падіння інтегральної інтенсивності флюoresценції.

Водночас, немонотонність гасіння ФЛ з ростом вмісту нанотрубок відрізняється від випадку неопромінених нанокомпозитів, для яких найменше значення інтенсивності відповідало зразку з 0,5 ваг.% БВНТ. В разі опромінення нанокомпозиту з 1,0 ваг.% нанотрубок спектри КРС показують на більш значну деструкцію спряжених ділянок, в порівнянні з нанокомпозитом з 0,5 і 2,0 ваг.% БВНТ, що є причиною найбільшого гасіння ФЛ для цього зразка.

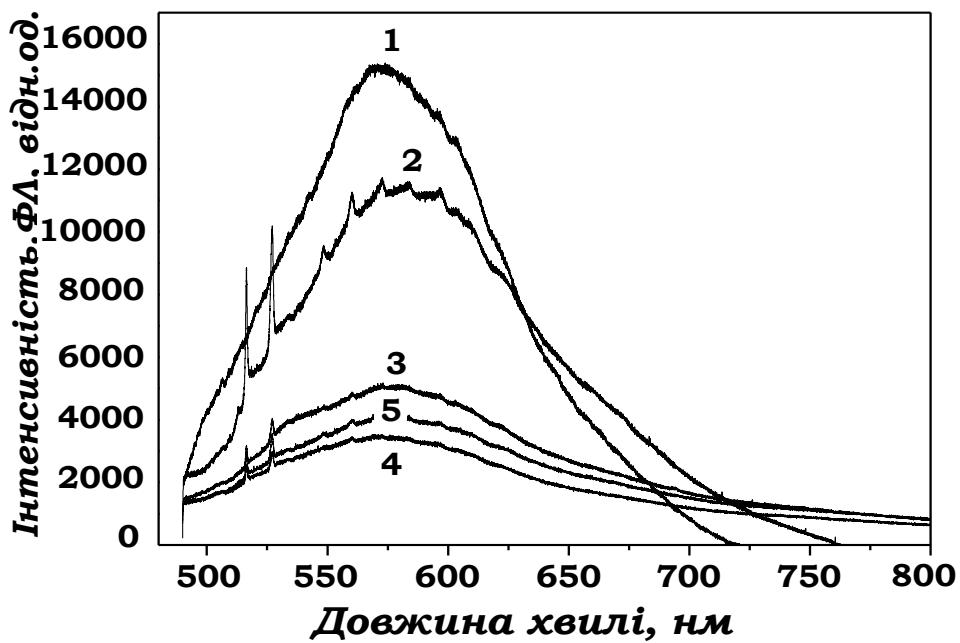


Рис. 7.17. Спектри ФЛ ПВХ (1) та його нанокомпозитів з 0,2 (2), 0,5 (3), 1,0 (4) і 2,0 ваг.% БВНТ (5) після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр ($\lambda=488$ нм, $E_e=1,8$ МеВ, $T=293$ К).

Розклад на компоненти наведених спектрів ФЛ показує, що максимуми компонент для опроміненого ПВХ відповідають положенням 526, 563, 600 і 646 нм, які відрізняються від положень аналогічних максимумів 531, 563, 592, 620 нм неопроміненого ПВХ. Більше того, вищі значення інтегральних інтенсивностей відповідають компонентам з максимумами біля 563 і 600 нм, а не 620 нм, що мало місце для неопроміненого зразка.

Таким чином, деструкція ПВХ не змінює механізму виникнення флюоресценції, але відбувається зміщення електронних переходів до інших поліенових послідовностей із зміною їх ймовірностей.

Подібна картина спектру ФЛ з врахуванням подальшого різкого падіння інтенсивності флюоресценції спостерігається для нанокомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ. Для нанокомпозиту з 0,2 ваг.% БВНТ крім гасіння флюоресценції спостерігається збагачення спектру ФЛ новими додатковими переходами. В спектрі з'являється сукупність нових смуг з максимумами біля 516, 530, 544, 562, 580, 604 і 635 нм. Це означає, що гасіння ФЛ вже визначається не лише

вмістом нанотрубок та їх гомогенністю розподілу, а також станом поліспряжених систем.

Поява нових смуг при малих довжинах хвиль свідчить про руйнування довгих полієнових послідовностей, яке супроводжується виникненням менших за довжиною спряжених ділянок. Якщо в опроміненому ПВХ та в нанокомпозитів з 0,2 ваг.% нанотрубок процес радіаційних пошкоджень спряжених ділянок виражених недостатньо. то в нанокомпозиті з більшим вмістом нанотрубок (0,5 ваг.%) він стає більш ефективним і супроводжується гасінням ФЛ і появою в її спектрі смугам, що відповідають новим спряженим послідовностям з меншою довжиною.

В спектрі ФЛ нанокомпозиту з 1,0 ваг.% нанотрубок видно сукупність компонент з максимумами біля 517, 529, 544, 559, 572, 589, 604, 639 нм. Цей спектр ФЛ, якщо не враховувати більше гасіння, подібний до одержаного для нанокомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ. Очевидно, що він також відтворює деструкцію полієнів, яка стає ще більше ефективною при збереженні типу послідовностей. У випадку нанокомпозиту з 2,0 ваг.% нанотрубок спектр ФЛ крім зменшення величини гасіння також залишається подібним до аналогічних спектрів інших нанокомпозитів [304].

Таким чином, нанотрубки за рахунок створення механохімічних напружень сприяють радіаційній деструкції полієнових послідовностей, при якій з'являються менші за довжиною спряжені ділянки. Збільшення вмісту нанотрубок приводить до більш ефективного руйнування спряжених ділянок, але мало впливає на тип полієнів, що з'являються в результаті радіаційних пошкоджень. Процеси руйнування поліспряжених структур супроводжуються перебудовою спектрів ФЛ нанокомпозитів ПВХ з нанотрубками, основною рисою якої є виникнення нових смуг ФЛ при менших довжинах хвиль, які відповідають меншим за довжиною полієнам.

На рис. 7.18 наведено спектри ФЛ ПВХ та його нанокомпозитів після опромінення електронами з дозою поглинання 0,05 МГр при збудженні світлом з довжиною хвилі $\lambda=325$ нм, $T=293$ К.

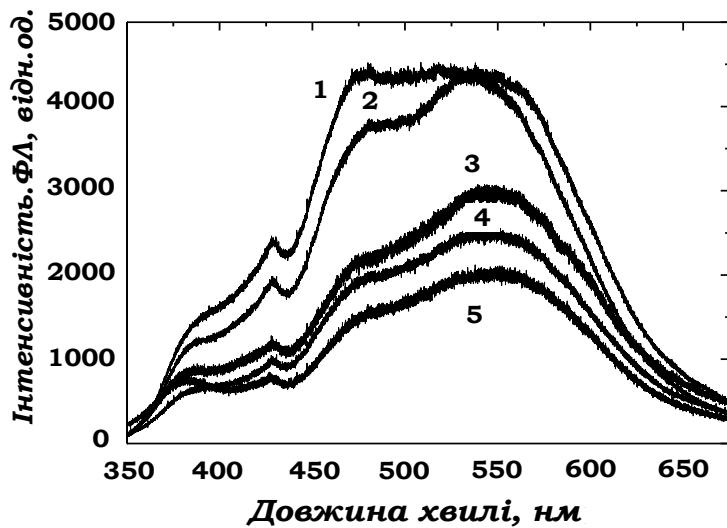


Рис. 7.18. Спектри ФЛ ненаповненого ПВХ (1) та його нанокомпозитів з 0,2 (2), 0,5 (3), 1,0 (4) і 2,0 ваг.% БВНТ (5) після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр ($\lambda=325$ нм, $E_e=1,8$ MeV, $T=293$ К).

Як і при $\lambda=488$ нм, видно, що має місце гасіння флюоресценції ПВХ та його нанокомпозитів після опромінення електронами з дозою поглинання 0,05 МГр. З ростом вмісту нанотрубок гасіння ФЛ немонотонне. Якщо у випадку $\lambda=488$ нм найменше значення інтегральної інтенсивності флюоресценції належало нанокомпозиту з 1,0 ваг.% БВНТ, то при $\lambda=325$ нм, воно відповідає зразку з 2,0 ваг.% нанотрубок. Це свідчить про значну роль у гасіння фотолюмінесценції не лише присутності самих нанотрубок, їх вмісту, гомогенної дисперсії, а також деструкції полімерних ланцюгів, в тому числі поліенових структур, і механізму випромінювання [292, 293].

При розкладі наведених спектрів ФЛ на компоненти видно, що для опроміненого ПВХ можна виділити компоненти з максимумами біля 383, 413, 470, 544 нм. В порівнянні з неопроміненим ПВХ, максимуми компонент якого знаходяться в положення біля 387, 418, 469 і 542 нм, у випадку опромінення з'являється лише незначне зміщення смуг випромінювання і гасіння флюоресценції. Враховуючи аналогію спектрів ФЛ, можна припустити, що і для опромінених зразків при $\lambda=325$ нм механізм випромінювання

флюоресценції передбачає поглинання збуджуючого світла зв'язками $-C=O-$ карбонільних груп з подальшим випромінюванням в результаті переходу $\pi^* \rightarrow \pi$ в даних функціональних групах та міграції енергії до подвійних зв'язків $C=C$ і спряжених ділянок $(C=C)_n$ різних довжин і випромінювання в результаті переходів $\pi^* \rightarrow \pi$ в цих поліенових послідовностях.

Таким чином, деструкція ПВХ при опроміненні не сильно впливає на його поліенову структуру. У випадку опромінення нанокомпозиту ПВХ з 0,2 ваг.% БВНТ гасіння флюоресценції незначне і максимуми компонент, що знаходяться біля 385, 417, 470, 547 нм, зміщуються несуттєво, тому структура поліенів змінюється мало. В більшій мірі вплив нанотрубок на спектри ФЛ проявляється у випадку їх більших концентрацій в опромінених нанокомпозитах.

У випадку опроміненого нанокомпозиту ПВХ з 0,5 ваг.% нанотрубок в порівнянні з попередніми зразками та неопроміненим аналогічним нанокомпозитом спостерігається катастрофічне гасіння флюоресценції. Враховуючи вигляд спектру КРС для даного нанокомпозиту, його не можна пояснити лише просторовим розділенням збуджених носіїв зарядів. Очевидно, що воно обумовлено значною радіаційною руйнацією поліенових структур. Водночас, можна помітити, що положення максимумів, які відповідають різним довжинам спряжених ділянок майже не змінюються. Це означає, що вказані типи поліенових послідовностей зберігаються, але їх число сильно зменшується. До речі, вивчення поведінки спектрів ФЛ у випадку $\lambda=488$ нм, які дозволяють дослідити перебудову поліспряжених структур більшої довжини показує, що руйнування спряжених ділянок великої довжини супроводжується виникненням поліенів з меншим числом спряжених ланок. При $\lambda=325$ нм зменшення довжин внаслідок радіаційних пошкоджень не відмічається, оскільки держаний спектр ФЛ фіксує лише полієни з малими довжинами (одинарні подвійні зв'язки, дієни, триєни), які не розпадаються на менші полієни, а має місце тільки їх руйнація.

Для опроміненого нанокомпозиту ПВХ з 1,0 ваг.% нанотрубок внаслідок їх агрегації руйнування полієнових структур призупиняється. Максимуми компонент спектру ФЛ розміщені біля 387, 419, 470 і 548 нм, тобто структура поліспряжених систем зберігається. Такою ж вона залишається для нанокомпозиту ПВХ з 2,0 ваг.% БВНТ, оскільки максимуми компонент спектру ФЛ майже не зміщуються в порівнянні з іншими нанокомпозитами і знаходяться в положеннях біля 380, 416, 471, 548 нм. Разом з тим, для даного нанокомпозиту має місце сильне гасіння флюоресценції, незважаючи на те, що при такій концентрації нанотрубок їх агрегація повинна зростати. Найбільше гасіння для даного зразка не відмічалося при $\lambda=488$ нм. Більше того, спектр КРС для вказаного опроміненого нанокомпозиту в порівнянні з аналогічними спектрами для радіаційно пошкоджених нанокомпозитів з 0,5 і 1,0 ваг.% нанотрубок не показує значне руйнування полієнових послідовностей.

Така поведінка спектру ФЛ для нанокомпозитів ПВХ з 2,0 ваг.% нанотрубок ймовірно обумовлена особливістю міграції енергії збудження від зв'язків $-C=O-$ до одинарних подвійних зв'язків $C=C$. Видно, що на відміну від інших нанокомпозитів інтенсивність смуг 380 і 416 нм майже однакові, що вказує на обмеження в перенесенні енергії до подвійних зв'язків, і як наслідок, до спряжених ділянок більших довжин. В зв'язку з цим, можна стверджувати, що крім раніше зазначених факторів, будова поліспряжених систем також може впливати на константи швидкості міграції енергії [317, 318] та енергетичну будову і механізми провідності [319, 320].

7.7. Висновки до Розділу 7.

- Показано, що в нанокомпозитах полі(вініл)хлориду з БВНТ відмічається високе змочування молекулами полімерної матриці наповнювача.
- Структура нанокомпозитів з 0,2; 0,5; 1; 0 і 2,0 ваг.% БВНТ крім аморфної фази включає кристалічні області, упорядкування в яких відповідає орторомбічній сингонії з низьким ступенем кристалічності (22%).

- Вона зростає при концентрації 0,2 і 0,5 ваг.% БВНТ до ~40% і різко падає в результаті електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр внаслідок деструкції макроланцюгів.
- Зміна вмісту нанотрубок призводить до зростання модуля Юнга при концентрації БВНТ 0,2 і 0,5 ваг.%, і його падіння у випадку вмісту БВНТ 1,0 і 2,0 ваг.%, що обумовлено зародкоутворюючою і механохімічною діями наповнювача.
- Подібним чином змінюється мікротвердість, але при електронному опроміненні з дозою поглинання 0,05 МГр вона збільшується на 30% внаслідок рідаційно-стимульованого спряження гетерогенних компонент нанокомпозиту та зшивок прохідних макромолекул.
- Встановлено, що вже на стадії приготування нанокомпозитів ПВХ з БВНТ в них виникають лінійні поліспряжені системи з різною довжиною спряження, про що свідчить поява резонансного КРС з високоінтенсивними смугами $\nu_1(\text{C-C})$ біля 1125 см^{-1} , $\nu_2(\text{C=C})$ поблизу 1511 см^{-1} , обертонів $2\nu_1$ і $2\nu_2$, $3\nu_1$ та складених коливних мод $\nu_1 + \nu_2$.
- Число спряжених ланок в послідовностях в залежності від вмісту нанотрубок та змінюється від $n=3$ до $n=29$ за рахунок руйнування C-C- і формування C=C- зв'язків, що приводить до перебудови спектрів КРС і ФЛ.
- Електронне опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр особливо в нанокомпозитах з 0,5 і 1,0 ваг.% БВНТ приводить до руйнування не лише C-C- зв'язків, а також поліспряжених ланок.
- На стадії формування полівінілових ланцюгів інтенсивність смуги ФЛ різко зростає, а при наповненні ПВХ нанотрубками відбувається її значне гасіння. Найбільше гасіння має місце для нанокомпозиту з 1,0 ваг.% БВНТ, що відбувається внаслідок деструкції поліспряжених ділянок, в першу чергу ланок з більшою довжиною. Такому руйнуванню сприяє перенапруження зв'язків, викликане механохімічною деструкцією спряжених ланок нанотрубками.

Основні результати Розділу 7 опубліковані автором в роботах [304, 305, 309, 317-320].

ВИСНОВКИ

1. В плівках фулеритів C_{60} домішкові атоми (A) мігрують з коефіцієнтом дифузії ($D_f=2\cdot10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$) та енергією активації ($Q=0,20 \text{ eV}$) по міжвузлових положеннях, перебування в яких створює деформаційну взаємодію, яка сприяє розпаду твердого розчину з можливим виділенням окремих фаз типу $(C_{60})_x A_y$.
2. Іонізаційне опромінення електронами плівок фулеритів C_{60} за умови ядерних втрат призводить до формування комплексів $C_{60}\text{-C}$, виникнення яких сприяє появи полімеризованих структур. З підвищеннем дози поглинання вміст полімеризованих фаз зростає.
3. В плівках фулеритів C_{70} внаслідок радіаційно-стимульованого заповнення ГЩУ-гратки зміщеннями атомами вуглецю полімеризовані структури не виникають. Водночас, наявність деформаційної взаємодії призводить до формування радіаційно-індукованих сполук типу $(C_{70})_x C_y$.
4. Заміщення вузлів кристалічної гратки фулерита C_{60} молекулами C_{70} , легування плівок $C_{60}\text{-}C_{70}$ атомами Cd та опромінення плівок $C_{60}\text{-}C_{70}$, $C_{60}\text{-}C_{70}\text{-Cd}$ іонами аргону в плазмі тліючого розряду за різних умов радіаційної обробки переважно призводить до полімеризації структури. Разом з тим, вона виражена в значно меншій мірі при легуванні фулеритів C_{60} атомами металів та їх опроміненні високоенергетичними електронами.
5. Квантово-хімічні розрахунки, виконані для систем молекул C_{60} з атомами нелужних металів (M) Cu, Fe, Sn, Ti, вказують на формування звичайних несиметричних $C_{60}\text{-}M(5,6)$, симетричних $C_{60}\text{-}M(6,6)$ та димерних комплексів $C_{60}\text{-Sn-C}_{60}$, $C_{60}\text{-Ti-C}_{60}$, які призводять до суттєвої перебудови коливних станів, активних в спектрах ІЧ-поглинання і КРС. Водночас, формування комплексів з атомами In і Bi не спостерігається.
6. Для всіх плівок фулеритів, допованих металами, виявлено полімеризовані структури, поява яких залежить від здатності атомів металів формувати з молекулами C_{60} комплекси, оскільки їх поява сприяє зменшенню або зникненню потенціального бар'єру між різними структурами фулеритів C_{60} . Найвища ступінь полімеризації з утворенням димерної та орторомбічної фаз

виявлена для системи C_{60} -Sn, яка крім інших факторів обумовлена синтезом гранульованої морфології плівок. Полімеризовані структури фулеритів з In та Ві в результаті відсутності відповідних комплексів з C_{60} не спостерігаються.

7. Квантово-хімічні розрахунки показують можливість утворення звичайних та димерних комплексів атомів вуглецю С з фулеренами C_{60} . Іонізаційне опромінення електронами з енергією $E=1,8$ MeВ і дозами поглинання від 1,0 до 25 МГр та іонами Fe^+ , Ti^+ з енергією 140 KeВ і флюенсами від $1,0 \cdot 10^{12}$ іон/см² до $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² плівок фулеритів C_{60} призводить не лише до їх полімеризації внаслідок утворення комплексів C_{60} -С, а також до аморфизації структури, яка супроводжується виникненням *a-C* фази, вміст якої зростає з підвищеннем флюенса. Одночасно з розвитком аморфизації орторомбічна та тетрагональна полімеризовані фази зберігаються.

8. В плівках нанокомпозитів ПВК з C_{60} в основному стані формуються КПЗ ($Cz^{+\delta}C_{60}^{-\delta}$), які призводять до значного зростання темнового та фотострумів. У випадку іонізаційного опромінення електронами та іонами відбувається радіаційно-стимульована перебудова КПЗ, в тому числі, деградація цих фотогенераційних центрів.

9. Побудовані фрагменти структури мають форми фундаментальних нормальніх коливань крісельної (3, 3), зигзагної (3, 0) С-ОВНТ і на основі встановлених коливних станів проаналізовано спектри КРС одностінних вуглецевих нанотрубок. Встановлено появу ряду додаткових смуг D', D'', D+D'', 2D, які з'являються внаслідок механізму подвійного електрон-фононного резонансу процесів внутрішньо-міждоменного розсіяння електронів на фононах точки K граници зони Бриллюена з подальшим або попереднім розсіянням на дефектах структури.

10. Іонізаційне опромінення електронами та іонами ОВНТ супроводжується лише утворенням дефектів типу Стоуна-Уоллса. Для БВНТ характерним є виникнення не лише вказаних дефектів, а також радіаційно-індукованих зшивок між графеновими сітками, які покращують кореляцію в їх розміщенні та аморфизації даних нанотрубок, викликаної деградацією структури.

11. В нанокомпозитах і-ПП з БВНТ, навіть за значних доз іонізаційного опромінення, кристалічна структура полімеру не змінюється. За рахунок впливу наповнювача виникає механохімічна деструкція ступеня кристалічності, яка підсилюється в результаті іонізаційного опромінення і суттєво залежить від вмісту нанотрубок та дози поглинання. Водночас, механохімічна та радіаційна деградація макромолекул супроводжується утворенням поліенових послідовностей різної довжини.

12. Із зміною вмісту БВНТ в нанокомпозитах ПВХ ступінь кристалічності, модуль Юнга, мікротвердість змінюються немонотонним чином, що є наслідком зародкоутворюючої та механохімічної дії наповнювача. За незначної дози поглинання електронів (0,05 МГр) має місце різка деструкція макроланцюгів, яка призводить до погіршення надмолекулярної структури нанокомпозитів. Радіаційно-стимульоване спряження гетерогенних компонент та зшивання прохідних макромолекул супроводжується значним зростанням мікротвердості.

13. Із підвищеннем вмісту БВНТ в нанокомпозитах ПВХ та при іонізаційному опроміненні електронами відбувається перебудова довжин поліенових π -спряжених систем, яка обумовлена їх механохімічною та радіаційно-стимульованою деструкцією.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Елецкий А.В. Фуллерены / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // Успехи физ. наук – 1993. – Т. 163, № 2. – С. 33–60.
2. Соколов В.Н. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства / В.Н. Соколов, И.В. Станкевич // Успехи химии – 1993. – Т. 62 (5). – С. 455–473.
3. Козырев С.В. Фуллерен. Строение, динамика кристаллической решетки. Электронная структура и свойства / С.В. Козырев, В.В. Роткин // ФТП – 1993. – Т. 27, вып. 9. – С. 1409–1434.
4. Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // Успехи физ. наук – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1009.
5. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены / Р.Е. Смолли // Успехи физ. наук – 1998. – Т. 168. – С. 323–330.
6. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // ФТП – 2001. – Т. 35, вып. 3. – С. 257–293.
7. Фуллерены / [Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский и др.]. – М.: Экзамен, 2005. – 688 с.
8. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков // М.: Лотос, 2006. – 376 с.
9. Любчук Т.В. / Фуллерени та інші ароматичні поверхні. Т.В. Любчук // Київ. ВПЦ Київський університет, 2005, 320 с.
10. Структура и оптические свойства пленок фуллеритов C_{60} при отжиге / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый [и др.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології – 2004. – Т. 2, вип. 1. – С. 179–194.
11. Структура отожженных вакуумных конденсаторов фуллеренов / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий [и др.] // II Международный симпозиум „Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах” – Минск. – 2002. – С. 68–69.

12. Structure and annealing of C₆₀ films / S. Schulze, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish [et al.] In book // “Verhandlungen. Der Deutschen Physikalischen Gesellschaft”, AKF–Fruhjahrstagung – Dresden, Germany. – 2003. – No 5. – P. 130.
13. Structural peculiarities and Raman vibrational modes in the C₆₀ films/ O.P. Dmytrenko, M.M. Bilyi, V.O. Gubanov [et al.] // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2002. – Vol. 385. – P. [163]/43–[169]/49.
14. Diffusive saturation of fullerenes by radioactive isotopes / O.P. Dmitrenko, N.P. Kulish, A.F. Zhuravlyov [et al.] // International Conference “Functional Materials”– Partenit, Crimea, Ukraine. – 2003. – P. 278.
15. Структура и рамановские спектры пленок C₆₀ при отжиге О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый [и др.] // II Международный симпозиум „Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах” – Минск. – 2002. – С. 160–161.
16. Structure and photoluminescence of single-emulsion C₆₀ and Cu–C₆₀ films / O.P. Dmytrenko, N.M. Belyi, I.N. Dmytruk [et al.] // Fullerens, nanotubes, carbon nanostruct. – 2004. – Vol. 12, No 1. – P. 317–323.
17. Оптическая проводимость пленок C₆₀ при отжиге / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Л.В. Поперенко [и др.] // II Международный симпозиум „Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах” – Минск. – 2002. – С. 195–196.
18. Electronic and crystal structure of C₆₀ films / O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, M. Hietschold [et al.] // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials – Kiev: IHSE. – 2003. – P. 710–711.
19. Структура и свойства пленок фуллеритов C₆₀, допированных медью / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый [и др.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології – 2004. – Т. 2, вип. 2. – С. 565–579.
20. Vibrational spectra of Cu–C₆₀ films / O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, M.M. Biliy [et al.] // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials – Kiev: IHSE. – 2003. – P. 706–707.

21. Raman spectra and structure of thin Cu–C₆₀ films / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyy [et al.] // Thin Sol. Films – 2004. – Vol. 459. – P. 254–257.
22. Раманівська спектроскопія та кристалічна структура твердих плівок C₆₀ / М.П. Куліш, О.П. Дмитренко, М.М. Білий [та ін.] // Ювілейна науково–теоретична конференція „Київський національний університет у ХХІ столітті” – Київ. – 2004. – С. 94.
23. Structure, optical and electrical properties of single-emulsion Cu–C₆₀ films / O.P. Dmytrenko, N.M. Belyi, I.N. Dmytruk [et al.] // 6th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” – St. Petersburg, Russia. – 2003. – P. 186.
24. Куліш М.П. Вуглецеві наноструктури – функціональні матеріали майбутнього / М.П. Куліш // Наукові записки. Том XI, фізичний факультет КНУ імені Тараса Шевченка: КПВД „Педагогіка” – Київ. – 2004. – С. 113–120.
25. Оптичні властивості одношарових плівок фуллеренів C₆₀ з міддю / О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Л.В. Поперенко [та ін.] // Вісник Київського університету. Серія: фізико–математичні науки – 2003. – Вип. 1. – С. 344–349.
26. Електронні властивості плівок фуллеритів Cu–C₆₀ / Л.В. Поперенко, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] // Ювілейна науково–теоретична конференція „Київський національний університет у ХХІ столітті” – Київ. – 2004. – С. 92–93.
27. Структура оптических спектров твердых пленок C₆₀–C₇₀ и C₆₀(C₇₀)+Cd / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый [и др.] // III Международный симпозиум „Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах” – Минск. – 2004. – С. 82–84.
28. The connection between optical properties and electron structure of Cu–C₆₀ single-layer films / O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, E.M. Shpilevskiy [et al.] // Funct. Mater. – 2003. – Vol. 10, No 3. – P. 521–524.

29. Nanostructure and electronic spectra of Cu–C₆₀ films / O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, L.V. Poperenko [et al.] // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials – 2004. – Vol. 172. – P. 333–338.
30. Дмитренко О.П. Электронная структура и оптическая проводимость твердых фуллеренов C₆₀ / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Т.Д. Шатний // Металлофиз. новейшие технол. –2004. – Т. 26, № 7. – С. 867–885.
31. Дмитренко О.П. Плотность электронных состояний и оптическая проводимость в твердых C₆₀ и Cu–C₆₀ / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Т.Д. Шатний // Конференція „Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості”, НАНСИС 2004 – Київ, Україна. – 2004. – С. 38.
32. Плотность электронных состояний в твердых пленках Cu–C₆₀ / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Т.Д. Шатний [и др.] // III Международный симпозиум „Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах” – Минск. – 2004. С. 87–89.
33. Малокутові рентгенодифракційні дослідження активованих вуглецевих волокон / О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Т.П. Танцюра [та ін.] // Фізикохімія конденсованих структурно–неоднорідних систем, частина II. – К.: НПУ. – 1998. –С. 133–135.
34. Радиационно–термическая модификация пористой структуры углеродных адсорбентов / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Г.Г. Незамай [и др.] // V Межгосударственный семинар “Структурные основы модификаций материалов методами нетрадиционных технологий” – Обнинск, Россия. – 1999. – С. 112.
35. Влияние облучения на адсорбционные характеристики углеродных волокон / Н.П. Кулиш, Т.П. Танцюра, Г.Я. Танцюра [и др.] // XIV Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению – Алушта, Крым. – 2000. С. 60.
36. Дмитренко О.П. Мікропориста структура гідратцелюлозних плівок / О.П. Дмитренко, Ю.С. Романенко, Т.П. Танцюра // Вісник Київського

- університету. Серія: фізико–математичні науки – 2001. – Вип. 2. – С. 434–440.
37. Радиационная модификация адсорбционных характеристик углеродных волокон / Н.П. Кулиш, Л.Я. Танцюра, Т.П. Танцюра [и др] // Вопросы атомной науки и техники. Серия „Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение” – 2001. – № 4 . – С. 100–103.
38. Influence of irradiation defects on the electronic properties of single-walled carbon nanotubes / M.V. Makarets, Yu.I. Prylutskyy, M.P. Kulish [et al.] // 4-th International Conference on “Electronic Processes in Organic Materials”, ICEPOM-4 – Lviv, Ukraine. – 2002. – P. 90.
39. Computer simulation of the irradiation effect on the modification of carbon nanostructures/ M.V. Makarets, M.P. Kulish, O.P. Dmytrenko [et al.] // Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures – 2002. – P. 390–393.
40. Irradiation effect on the electron transport properties of single-walled carbon nanotube / Yu.I. Prylutskyy, O.V. Ogloblya, N.V. Makarets [et al.] // Frontiers of Multifunctional Integrated Nanosystems – 2003. – P. 19–22.
41. Irradiation effects the Raman spectra of single-walled carbon nanotubes / O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, M.M. Biliy [et al.] // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials – Kiev: IHSE. – 2003. – P. 702–703.
42. Carbon Nanotubes under irradiation / M.P. Kulish, O.P. Dmytrenko, M.V. Makarets [et al.] // Ювілейна науково–теоретична конференція „Київський національний університет у ХХІ столітті” – Київ. – 2004. – С. 93.
43. Irradiation effecton the electrical transport properties of fullerene C₆₀ film / M.P. Kulish, O.P. Dmytrenko, O.P. Boiko [et al.] // 4-th International Conference on “Electronic Processes in Organic Materials”, ICEPOM-4 – Lviv, Ukraine. – 2002. – P. 89–90.
44. Радиационные повреждения и оптические свойства твердых пленок C₆₀ с медью / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий [и др.] // Металлофиз. новейшие технол. –2004. – Т. 26, № 8. – С. 1051–1061.

45. Дмитренко О.П. Радіаційна стійкість твердих плівок фулеренів C_{60} / О.П. Дмитренко // Вісник КНУ, серія Фізика – 2004. – Т. 6. – С. 12–15.
46. Радиационная модификация X-центров пленок C_{60} / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий [и др.] // Конференція „Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості”, НАНСІС 2004 – Київ, Україна. – 2004. – С. 133.
47. Влияние электронного облучения на структуру и колебательные свойства твердых пленок фуллеренов C_{60} / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий [и др.] // Конференція „Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості”, НАНСІС 2004 – Київ, Україна. – 2004. – С. 132.
48. Change in the optical properties of the C_{60} fullerene films under the dose load of the electronic irradiation / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyy [et al.] // 5-th International Conference on “Electronic Processes in Organic Materials”, ICEPOM-4 – Kyiv, Ukraine. – 2004. – P. 173–174.
49. Оптическая проводимость твердых пленок C_{60} при электронном облучении / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцки [и др.] // Конференція „Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості”, НАНСІС 2004 – Київ, Україна. – 2004. – С. 134.
50. Влияние легирования на радиационную модификацию колебательного спектра смеси C_{60} – C_{70} / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый [и др.] // XVI Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению – Алушта, Украина. – 2004. – С. 114.
51. Механизмы радиационной стойкости смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий [и др.] // XVI Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению – Алушта, Украина. – 2004. – С. 115.
52. Радиационная стойкость твердых фуллеренов C_{70} / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий [и др.] // XVI Международная конференция

- по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению – Алушта, Украина. – 2004. – С. 113.
53. Mazanko V.F. ^{63}Ni diffusion in C_{60} fullerite / V.F. Mazanko, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish [et al.] // Functional Mater. 2006. V.13, №3, 531–533.
 54. “Elastic” modes in interaction of the impurity atoms governing the tendency to decomposition of their interstitial solution within the f.c.c. fullerite / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, D.S. Leonov [et al.] Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials, Kiev: ANEU, 2005, P. 582–583.
 55. Radiative Recombination of Frenkel Excitions in Solid C_{60} Under Radiation Damages / O.P. Dmyternko, N.P.Kulish, N.M.Belyi [et al.] // Mol. Cryst. Lig. Cryst, 2005, V.426, P. 179 – 186.
 56. Localized electronic states related to O_2 intercalation and photoirradiation on C_{60} films and C_{70} films / H. Habuchi, S. Nitta, S. Nonomura [et al.] // J. Appl. Phys. – 2000. – V.87, №12. – P. 8580-8588.
 57. Радиационные повреждения и оптические свойства твердых пленок C_{70} / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий [и др.], // ВАНТ, 2005, №5, 44–48.
 58. Электронная структура твердых пленок $\text{C}_{60} - \text{C}_{70}$ и $\text{C}_{60} - \text{C}_{70} - \text{Cd}$ при радиационных повреждениях / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2005, т.3, №1, 113–121.
 59. Structural changes in fullerides under the influence of ion bombardment in glow discharge plasma / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, E.L. Pavlenko [et al.] // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials, Kiev: ANEU, 2005, p.648–649.
 60. Interband optical transitions in solid C_{60} fullerenes alloyed by cadmium with the radiation damages / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyy [et al.] // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials, Kiev: ANEU, 2005, p.666.

61. Тонка структура смуг у коливальних спектрах фулериту C_{60} / М.Є. Корнієнко, М.П. Куліш, С.А. Алєксєєв [та ін.] // Український фізичний журнал. – 2010.– №6.–С. 733–740.
62. Fine Band Structure of the Vibrational Spectra of Fullerite C_{60} and Enhancement of Intermolecular Interaction in High-Temperature Phase / O.P. Dmytrenko, N.E. Kornienko, N.P. Kulish [et al.] // Optics and Spectroscopy. – 2010.– V. 109. – №5. – P. 742–752.
63. Wagberg T. Structural aspects of two-dimensional polymers: Li_4C_{60} , Na_4C_{60} and tetragonal C_{60} . Raman spectroscopy and X-ray diffraction / T. Wagberg, P. Stenmark, B. Sundquist // J. Phys. Chem. Solids – 2004. – V. 65. – P. 317 – 320.
64. Li_4C_{60} : f polymeric fulleride with a two-dimensional architecture and mixed interfullerene bonding motifs / S. Margadonna, D. Pontiroli, M. Belli [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. 15032–3.
65. Wagberg T. 7Li and ^{23}Na MAS solid state NMR studies of Na_4C_{60} and Li_4C_{60} / T. Wagberg, D. Johnes // J.of Phys. and Chem. of Solids – 2006. – Vol. 67. – P. 1091–1094.
66. Оптические и электрические свойства $C_{60}Te_x$ / Т.Л. Макарова, В.Г. Мелехин, И.Т. Серенков [и др.] // ФТТ– 2001. – Т. 43. – С. 1336–1342.
67. Silien C. Influence of adsorbate–substrate interaction on the local electronic structure of C_{60} studied by low–temperature STM / C. Silien, N.A. Pradhan, W. Ho // Phys. Rev. B – 2004. – Vol. 69. – P. 115434.
68. Energy level alignment between C_{60} and Al using ultraviolet photoelectron spectroscopy / J.H. Seo, S.J. Kang, C.Y. Kim [et al.] //Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 252. – P. 8015–8016.
69. Гальперин Е.Г. Фулерен C_{60} як η 6–лігандів в π –комплексах перехідних металів // Е.Г. Гальперин, А.Р. Сабіров, И.В. Станкевич // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – С. 2220–2223.

70. Гальперин Е.Г. Моделирование структуры и электронного строения комплексов $Pd_n(C_{60})_m$ / Е.Г. Гальперин, И.В. Станкевич // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – С. 410–414.
71. Структурная модель вакуумных конденсаторов фуллерен–висмут / [Панчеха П.А., Топтыгин А.Л.] под ред. В.И. Лапшина, М.А. Преласа, Б.В. Спицина, В.М. Шулаева // Сб. Алмазные пленки и пленки родственных материалов.. – Харьков. – 2001. – С. 210–212.
72. Шпилевский Э.М. Металл–фуллереновые пленки: получение, свойства, применение / Э.М. Шпилевский // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. Сб. докладов 15–го международного симпозиума „Тонкие пленки в оптике и электронике” – Харьков. – 2003. – С. 242–263.
73. Структура, фазовый состав и механические напряжения в пленках медь–фуллерен / Э.М. Шпилевский, Л.В. Баран, Г.П. Окатова [и др.] // Сб. Алмазные пленки и пленки родственных материалов.– Харьков.– 2003.– С.265–269.
74. Молекулярный формфактор и анализ дифракционной картины кристаллов фуллерена / Е.В. Шулаков, Р.А. Диланян, О.Г. Рыбченко [и др.] // Кристаллография – 1996. – Т. 41, № 1. – С. 39–42.
75. Clustering and polymerization of Li₁₅C₆₀ / T. Shiroka, M. Ricco, F. Barbieri [et al.] // ФТТ.– 2002.– Т.44, вип.3.– С.498–501.
76. Pontiroli D. New polymeric phase in low–doped lithium intercalated fullerides / D. Pontiroli, M. Ricco, T. Shiroka // Fullerens, nanotubes, carbon nanostruct. – 2006.– V.14.– P.391–400.
77. Characterization of phases synthesized close to the boundary of C₆₀ collapse at high temperature high pressure conditions / A. Dzwilewski, A. Talyzin, G. Bromiley [et al.] // Diamond Rel.Mater.– 2007.– Vol.16.– P. 1550–1556.
78. Pressure–induced transformations in two–dimensional polymeric phases of C₆₀ / K.P. Meletov, J. Arvanitides, S. Assimopoulos [et al.] // ФТТ.– 2002.– Т.44, № 4.– С.601–604.

79. Cataldo F. Polymeric fullerene oxide produced by prolonged ozonation of C₆₀ and C₇₀ fullerenes / F. Cataldo // Carbon.– 2002.– Vol.40. – P.1457–1467.
80. Deutsch D., Tarabek J., Krause M., Janda P., Dunsch L. Nanostructuring of C₆₀ fullerene thin films//Carbon.– 20044.– V.42.– P.1137–1141.
81. Ravindran T.R. Raman analyses of the formation of diamond from C₆₀ / T.R. Ravindran, J.V.Badding. Ultraviolet // Sol. Stat. Communicat.– 2002.– V. 121.– P.391–393.
82. Polymerization of C₆₀ fullerene thin films by UV pulsed laser irradiation / E. Alvarez-Zanco, H. Sobral, E.V. Basiuk [et al.] // Appl.Surf.Science.– 2005.– V.248.– P.243–247.
83. Taluzin A.V. Temperature dependence of C₆₀ Raman spectra up to 840K / A.V. Taluzin, A. Dzwilewsky, T. Wagberg // Sol.Stat.Communicat.– 2006.– V. 140.– P.178–181.
84. Comparative Raman study of the 1D and 2D polymeric phases of C₆₀ under pressure / J. Arvanitides, K.P. Meletov, K. Papagelis [et al.] // Phys. Stat. Sol. (b).– 1999.–V.215. – P.443–448.
85. Spectroscopic study of pressure–polymerized phases of C₆₀ / V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina [et al.] // Phys.Rev.B.– 200.– V.61, №18.– P.11936–11945.
86. Оптические свойства пленок фуллеренов C₆₀, интеркалированных атомами меди / В.И. Попенко, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии– 2007.– Т.5, №1– С.241–250.
87. Niu Z. New surface–enhanced Raman scattering system for C₆₀ fullerene: silver nano–particles/C₆₀/silver film / Z. Niu, Y.A. Fang // Vibrat. Spectrose.–2007.– V.43. – P.415–419.
88. Галь Н.Р. Адсорбция, десорбция, контактная и термическая трансформация молекул C₆₀ на поверхности Ta (100) / Н.Р. Галь, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде // Физ. тех. полупров.– 2005.– Т.39, №11.– С.1325–1330.
89. Ne intercalated C₆₀ I Diffusion kinetics / B. Morosin, Z. Hu., J.P. Jorgensen [et al.] // Phys. rev. B.– 1999.– V.59, №9.– P.6051–6057.

90. Disorder/order Phase Transition in C₆₀ Thin Films Studied by Surface Photovoltage Spectroscopy / E.A. Katz, D. Faiman, B. Mishori [et al.] // Journal of Applied Physics, –2003. –V. 94, N.11, – P. 7173–7177.
91. Metal–overlayer formation on C₆₀ for Ti, Cr, Au, La and In: dependence on metal–C₆₀ bonding / T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey [et al.] // Phys. Rev. B – 1993. – V.47. – P. 2389–2393.
92. Ходорковский М.А. Пленки фуллерена с высокой лазерной устойчивостью / М.А. Ходорковский, С.В. Муратов, Т.О. Артамова [и др.] // Журн. техн. физики.– 2004.–Т.74, №2.– С.118–123.
93. Ходорковский М.А. Исследование свойств пленок фуллеренов, осажденных с высокой кинетической энергией, на различных поверхностях / М.А. Ходорковский, С.В. Муратов, А.Л. Шахмин [и др.] // Журн. техн. физики.– 2006.–Т.76, №7.– С.140–142.
94. Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур. Обзор. / Т.Л. Макарова // ФТП.– 2004.– Т.38, №6.– С.641–664.
95. Прыжковая проводимость и магнитосопротивление наноматериалов на основе фуллерита C₂N, синтезированных в условиях высокого давления / А.А. Пронин, В.В. Глушков, М.В. Кондрин [и др.] // ФТТ.– 2007.– Т.49, № 7.– С.1336–1342.
96. Оптична провідність твердих фуллеренів C₆₀ при легуванні / О.П. Дмитренко, В.С. Стащук, О.Л. Павленко [и др.] // Вісник Київського універс. Серія: фізико–математичні науки. – 2006.–вип.2.– С.407–412.
97. Polymerization of the C₆₀ Fullerene Films, Doped by the Copperand TitaniumAtoms / O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, V.I. Popenko [et al.] // Металлофиз. новейшие технол.–2008. –Т.30, №7. –С.915–922.
98. Булушева Л.Г. Электронные взаимодействия в двумерных полимерах C₆₀ / Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб // ФТТ.– 2006.– Т.48, №1.– С.172–178.

99. Alexandrou I. Study of the electronic structure of carbon materials near the bandgap using electron energy loss spectroscopy / I.Alexandrou // Diamond rel.Mater.– 2005.– V.14.–P.1522–1528.
100. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование фторида фуллерена $C_{60}F_{24}$ / А.В. Окотруб, Г.С. Булашева, Е.М. Пажетнов [и др.] // ФТТ.– 2007.– Т.49, №.6, –C.1135–1140.
101. Vibrational and electronic excitations of (C59N)2 / J.M. Auerhammer, T. Kim, M. Knupfer [et al.] // Sol. Stat. Communic.–2001.– V.117.–P.697 –701.
102. Photoelectron spectroscopy measurements of the valence band structures of polymerized thin films of C_{60} and $La_{0,1}C_{60}$ / B. Ha, J.H. Rhee, Y. Li [et al.] // Surface Science –2002.–V.520.–P.186–192.
103. Гальперин Е.Г. Фуллерен C_{60} как лиганд в р–комплексах переходных металлов / Е.Г. Гальперин, А.Р. Сабиров, И.В. Станкевич // ФТТ.– 2007.– Т.49, №12.– C.2220–2223.
104. Березкин В.И. Электрические и гальванические эффекты в новых фуллереновых композитах с примесью натрия / В.И. Березкин, В.В. Попов // ФТТ.– 2007.– Т.49, №9.– C.1719–1726.
105. Локальные центры захвата носителей заряда в монокристаллах C_{60} / Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.К. Николаев [и др.] // ФТТ.– 2006.– Т.48, №9.– C.1723–1726.
106. Полимеризация пленок C_{60} , легированных атомами меди / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый [и др.] // Сб. Углеродные наночастицы в конденсированных средах.– Минск.– 2006. – C.292–297.
107. Radiative transitions in solid C_{60} under UV laser and VUV synchrotron radiation / M.A. Terekhin, N.Yu. Svechnikov, A.A. Kolmakov [et al.] // Физ. низ. температур. – 1995.–T.21, №7. – C.773–780.
108. Akimoto J. Photoluminescence and nearedge optical absorption in the low–temperature phase of pristine C_{60} single crystals / J. Akimoto, K. Kanno // J. Phys. Soc. Japan.– 2002. –V.71, №2.– P.630–643.

109. Електронна та коливна структура плівок C_{60} з металами / Л.А. Булавін, О.П. Дмитренко, М.М. Білий [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №2, –С.328–332.
110. Полимеризация плёнок фуллеренов, допированных атомами металла / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, В.И. Попенко [и др.] // Материалы, структурированные углеродными наночастицами. – Минск, 2008. С.88–95.
111. First-principles calculations of structural, electronic, vibrational, and magnetic properties of C_{60} and $C_{48}N_{12}$: A comparative study / R. H. Xie, G.W. Bryant, L. Jensen [et.al.] // J. of Chem. Phys. – 2003. – V. 118.– №19. – P. 8621–8634.
112. Beu T.A. Electronic structure calculations of peanut-shaped C_{60} polymers / T.A. Beu // J. Optoelectr. Adv. Materials – 2006. –V. 8. №1. – P. 177–180.
113. Полимеризация фуллеритов C_{60} при легировании атомами металлов / Е.Л. Павленко, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [et al.] // Сб. науч. статей «Фуллерены иnanoструктуры в конденсированных средах. «Изд. Центр БГУ» Минск.– 2011– ст.92–97.
114. Хімічна взаємодія та полімеризація у плівках C_{60} –Sn / О.Л. Павленко, М.П. Куліш, О.П. Дмитренко [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т.9. №2. – С. 291–306.
115. Гібридизація компонент у тонких гранульованих плівках нанокомпозиту C_{60} –Cu / О.П. Дмитренко, О.Л. Павленко, М.П. Куліш [та ін.] // Український фізичний журнал. –2011.– №6. – С.832–841.
116. Polymerization of C_{60} Fullerene Films under Doping by Indium Atoms / O.L. Pavlenko, M.P. Kulish, M.Ye. Korniyenko [et al.] // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2011.– V. 19.– P. 1–5.
117. Баран Л.В. Структурно–фазовые превращения в пленках олово–фуллерит / Л.В. Баран, Г.П. Окатова, В.А. Ухов // ФТТ. – 2006. Т. 48. вып.7. С. 1336–1339.
118. Анализ диффузного фона на рентгенограмме фуллерита C_{60} / Л.А. Алешина, А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко [и др.] // Кристаллография. – 2005. – Т. 50. – № 3, С. 428–433.

119. Шека Е.Ф. Фотосинтетические реакции в донорно–акцепторных комплексах на основе фуллеренов / Е.Ф. Шека // Журн. структурной химии. – 2006. – Т.47. – №4. – С. 620–627.
120. Sheka E.F. Odd electrons and covalent bonding in fullerenes / E.F. Sheka // Int. J. Quant. Chem. 2004. – V. 100. – P. 375–387.
121. Шека Е.Ф. «Химический портрет» молекул фуллеренов. / Е.Ф. Шека // Журн. структурной химии. – 2006. – Т.47. – №4. – С. 613–619.
122. Sheka E.F. Donor–acceptor interaction and fullerene C₆₀ dimerization / E.F. Sheka // Chem Phys Lett. – 2007. – V. 438. – C. 119–126.
123. Sheka E.F. Intermolecular Interaction in C₆₀–Based Electron Donor–Acceptor Complexes / E.F. Sheka // Int. J. of Quant. Chem. – 2004. – V. 100. – P. 388 – 406.
124. Thermal–dependent unoccupied electronic structureof a C₆₀ monolayer film adsorbed on Si(111)–(7x7) surface / K. Sakamoto, D. Kondo, H. Takeda [et al.] // Surf. Science – 2001. – V. 493. – P. 604–609.
125. The eketronic state of fullerenes doped by oxygen / O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyy [et al.] // Thin solid films, 2008, V. 516, P. 7937–7941.
126. Комплексоутворення та полімеризація фуллеритів C₆₀ при легуванні металами / О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Ю.Є. Грабовський [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2011, Т.9, №3, С. 691–718.
127. Kunert T. Excitation and fragmentation mechanisms in ion – fullerene collisions / T. Kunert, R. Schmidt // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V.86. – P. 5258–5261.
128. Electronic stopping and velocity effect on multiple ionization and fragmentation of C₆₀ in swift heavy ion impacts / T. Mizuno, T. Majima, H. Nakai [et. al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B – 2007. – V. 256. – P. 101–104.

129. Microstructural analysys of carbon films obtained from C₆₀ fullerene ion beams / H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso [et. al.] // Appl. Surf. Sci. – 2003. – V. 211. – P. 379–385.
130. Substrate effect on structural modification of C₆₀ induced by 110 MeV Ni ion / N. Bajwa, A. Ingale, D.K. Avasthi [et. al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B – 2003. – V. 212. – P. 233–237.
131. Maruyama R. The electricaltransport properties of C₆₀ treated by argon plasma/ R. Maruyama // J. of Mol. Stru. – 2007. – V. 831. – P. 10–17.
132. Beu T.A. Tight–binding molecular dynamics simulations of radiation–induced C₆₀ fragmentation / T.A. Beu, L. Horvath, Ghisoiu // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – P. 054112 (1–10).
133. Yogo A. Damage and polymerization of C₆₀ films irradiated by fast light and heavy ions / A. Yogo, T. Majima., A. Itoh // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B – 2002. – V. 193. – P. 299–304.
134. Narumi K. Modification of C₆₀ films by ion irradiation / K. Narumi, H. Naramoto // Surf. And Coat. Techn. – 2002. – V. 158–159. – P. 364–367.
135. Irradiation effect of swift heavy ions on C₆₀ films / Yu. Jin, H. Tian, E. Xie [et. al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B – 2002. – V. 193. – P. 288–293.
136. Structural stability of C₆₀ films under irradiation with swift heavy ions / Y. Jin, C. Yao, Zh. Wang [et. al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B – 2005. – V. 230. – P. 565–570.
137. Wen C. The optical absorption and photoluminescence spectra of C₆₀ single crystals / C. Wen, T. Aida, I. Honma // J.Phys: Condens. Matter. – 1994. – V. 6. P. 1603–1610.
138. Elasticity study of the irradiation–induced polymerization and decomposition of C₆₀ solid / H. Tanimoto, K. Yamada, H. Mizabayashi [et. al.] // Mat.Sci.@Engineering A. – 2006. – V. 442. – P. 312–322.
139. Braun T. Raman spectroscopy of the effect of reactor neutron irradiation on the structure of polycrystalline C₆₀ / T. Braun, H. Rausch, J. Mink // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 855–894.

140. Onoe J. Kinetic study of an electron-beam irradiated C₆₀ film using in-situ infrared spectroscopy / J. Onoe, T. Hara, K. Takeuchi // Synth. Metals. – 2001. – V. 121. – P. 1141–1142.
141. Structural and electrical properties of an electron-beam-irradiated C₆₀ film / O J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82. – P. 595–597.
142. Sheka E.F. Odd electrons and covalent bonding in fullerenes / E. F. Sheka // Int. J. Quant. Chem, 2004, V. 100, P. 375–387.
143. Computer Simulation of Fullerite Modification by a Swarm of Secondary Electrons Generated by Bombarding Electrons in keV Energy Range / N.V. Makarets, Yu.I. Prylutskyi, V.M. Mikoushkin [et al.] // Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct.– 2006.–V.14, № 2–3, P. 513–518.
144. Cataldo F. On the action of γ radiation on solid C₆₀ and C₇₀ fullerenes: a comparison with graphite irradiation / F. Cataldo // Fullerene science, technolog. – 2000. – V. 8 (6). – P. 577–593.
145. Cataldo F. Effects of γ radiation on C₆₀ fullerene in CCl₄ solution / F. Cataldo, P. Ragns, M. Pentimalli // Fullerene science, technolog. – 2000. – V. 8 (6). – P. 623–631.
146. Multiply ionization and fragmentation of negatively chargedfullerene ions by electron impact / P. Scheier, D. Hathiramani, W. Arnold [et. al.] // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84. – P. 55–58.
147. Electron-impact induced fragmentation of fullerene ions / D. Hathiramani, K. Aichele, W. Arnold [et. al.] // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85. – P. 3604–3606.
148. Structure of amorphized C₆₀ films studied by Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy / R. Ookawa, K. Takahiro, K. Kawatsura [et. al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B – 2003. – V. 206. – P. 175–178.
149. Computer simulation of supported C₆₀ fullerenes fragmentation by particle beam / M.V. Makarets, Yu.I. Prylutskyy, O.V. Ogloblya [et. al.] // Carbon – 2004. – V. 42. – P. 987–990.

150. Itoh A. Electronemission and fragmentation of C₆₀ in collisions with energetic particles / A. Itoh, T. Majima // Vacuum. – 2004. – V. 73. – P. 53–58.
151. Nakaya M. Fabrication and electron-beam-induced polymerization of C₆₀ nanoribbon / M. Nakaya, T. Nakayama, M. Aono // Thin. Sol. Films. – 2004. – V. 464–465. – P. 327–330.
152. Dose Dependences of the Optical Properties of Fullerene Films Subjected to the Electron Irradiation / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, N.M. Belyi [et al.] // Thin Solid Films – 2006. – V. 495. – P. 365–367.
153. Changes in Crystal Structure of Fullerene Films at Alloying and Radiation Defect Formation / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I Prylutskyy [et al.] // Functional Materials – 2006. – V.13, No. 3, p. 406–410.
154. Radiation-Induced Modification of Structure and One-electron Elementary Excitations of C₆₀ Fullerene Films / E.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish [et al.] // MaterialsScience. – 2008. – N. 1. – P. 3–7.
155. Радиационные повреждения пленок C₆₀ при дозовых нагрузлениях, создаваемых электронным облучением / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2008 – №2.– С. 48–52.
156. Патент на винахід №98078. Україна. Спосіб визначення поглинутої дози радіоактивного опромінення металами. Дмитренко О.П., Кулюш М.П., Заболотний М.А. Зареєстровано у Держреестрі патентів України на корисні моделі 10.04.2011р.
157. Сильные изменения полос A_g(2), H_g(7,8) фуллеритов C₆₀ в спектрах комбинационного рассеяния при взаимодействии с металлами, электронном и лазерном облучении / Н.Е. Корниенко, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] / Углеродные наночастицы, – 2013, С. 251–256.
158. Авдеенко А.А. Низкотемпературная люминесценция тонких пленок C₆₀ различной структуры / А.А. Авдеенко, Н.И. Горбенко, В.В. Еременко // ФНТ.– 1999. – Т. 25. №1. С. 49–52.

159. Авдеенко А. Влияние механических напряжений и температуры на фотолюминесценцию фуллерита C_{60} в низкотемпературной фазе / А. Авдеенко, Н. Горбенко, В. Горобченко // ФНТ.– 2004. – Т. 30. – №3. – С. 312–317.
160. Карабечев В.А. Люминесценция и комбинационное рассеяние неполимеризированных и фотополимеризированных пленок фуллерена при 297 и 5 К / В.А. Карабечев, А.Ю. Гламазда, В.А. Пашинская // ФНТ. – 2007. – Т. 33, №8.– С. 923–930.
161. Optical and photoluminescent properties of nanostructured hybrid films based on functional fullerenes and metal nanoparticles / N. Dmitruk, O. Borkovskaya, D. Naumenko [et al.] // Semicond. Phys. Quantum electronics@Optoelectronics. 2009. – V. 12, N.13, P. 205–211.
162. Photoabsorption of the fullerene C_{60} and its positive ions / A.K. Belyaev, A.S. Tiukanov, A.I. Toropkin [et al.] // Physica Scripta. – 2009. – V. 80. – P. 048121.
163. Excitation and fragmentation of C_{60}^{r+} ($r=3–9$) in $Xe^{30+}–C_{60}$ collisions / S. Martin, L. Chen, A. Denis [et al.] // Phys. Rev. A– 2000. – V. 62. – P. 022707.
164. Low energy ion implantation and high energy ion irradiation in C_{60} films / K.L. Narayanan, M. Yamaguchi, N. Dharmarasu [et al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B – 2001. – V. 178. – P. 301–304.
165. Boron ion implantation effects in C_{60} thin films / K.L. Narayanan, O. Goetzberger, A. Khan [et al.] // Solar Energy Mat. And Solar Cells. – 2001. – V. 65. – P. 29–35.
166. Multi–fragmentation of C_{60} after collisions with $Arz+$ ions / A. Reinkoster, S. Siegmann, U. Werner [et al.] // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2002. – V.35. – P. 4989–4997
167. Carbon films obtained from a C_{60} fullerene ion beam / H. Huck, E.B. Halac, M. Reinoso [et al.] // Diamond and Rel. Mat. – 2002. – V. 11. – P. 964–968.

168. Молекулярное распыления фуллерита низкоэнергетичными ионами висмута / А.Н. Дроздов, В.А. Сус, В.Е. Пуха [и др.] // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – С. 1034–1038.
169. Радіаційно-індукована полімеризація і пошкодження плівок фулеритів C_{60} іонаме Fe / О.Л. Павленко, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш (та ін.) // ВАНТ. – 2015. – №5(99). – С.8-14.
170. Макарець М.В. Моделирование полимеризации фуллерита C_{60} под действием ионного облучения / М.В. Макарець, В.В. Москаленко // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2005. Т.3, – №1, – С. 147–154.
171. Радіаційні пошкодження та полімеризація плівок фулеритів C_{60} при опроміненні іонами Ti / О.Л. Павленко, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] // Вопросы атомной науки и техники. –2011.– №2.– С. 22–27.
172. Interband Electron Transitions in the Alloyed C_{60} Films with the Ionic Defect Formation / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyy [et al.] // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – 2007. – Р. 111–118.
173. Давиденко Н.А. Особенности фотопроводимости и спиновой конверсии электронно–дырочных пар дopedированных аморфных молекулярных полупроводников в области поглощения красителями. / Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко // ФТТ, 1999, Т.41, №1, .С. 44–48.
174. Необыкновенные температурные зависимости фотопроводимости и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, dopedированных ионными красителями / Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, А.К. Кадашук [и др.] // ФТТ, 1999, Т.41, вып.2, С. 203–209.
175. Davidenko N.A. Luminescence and photoconductivity of poly-n-epoxypropylcarbazole with intramolecular charge transfer compounds / N.A. Davidenko., N.G. Kuvshinsky, V.G. Syromiatnikov // Semicond. Phys. Quant Electr. Optoelectr., – 1999. V.5, № 1, P.39–44.

176. Скрышевский Ю.А. Структурные дефекты в карбазолсодержащих полимерах с примесями полиметиновых красителей / Ю.А. Скрышевский, А.К. Кадашук, Н.И. Остапенко // ФТТ, 2000, Т.42, вып. 8, С. 1505–1510.
177. Давиденко Н.А. Влияние электрического поля на оптическое поглощение аморфных молекулярных полупроводников, допированных полиметиновыми красителями / Н.А. Деревянко, А.А. Ищенко, В.А. Павлов // ФТТ, 2001, Т.43, вып.8, С. 1369–1375.
178. Davidenko N.A. Electrolumine scence of dyed poly-N–epoxypropylcarbazole films / N.A. Davidenko, A.A. Ishchenko // Theoret. Experim. Chem. 2002, V.38, № 1, P. 28–32.
179. Kažukauskas V. Investigation of carrier transport and trapping by oxygen-related defects in МЕН–PPV diodes V. Kažukauskas // Semicond. Sci. Technol. 2004, V.19, P. 1373–1380.
180. Photoconductive organic materials for the near–IR radiation range. Russ. / N.A. Davidenko N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko [et al.] // Chem. Bull. Inter. Edd. 2004, V.53, № 8, P. 1674–1680.
181. Yoon K.R., Synthesis and characterization of carbazole derived nonlinear optical dyes / S.–O Ko, S.M. Lee, H. Lee // Dyes Pigm. 2007, V. 75, P. 567–573.
182. Tang A, Spectral studies of thin films based on poly (N–vinylcarzole) and red dopant / F.Teng, S.Xiong, Y.Hou // Appl. Surf. Sci. 2008, V.254, P. 2043–2047.
183. Upadhyay P, Photoluminescence and electroluminescence studies of polyvinylcarbazole films / M. Ramrakhiani, D. P. Bisen // J. Lumines.– 2008. – V.128.– P. 1595–1600.
184. Особенности фотолюминесценции и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, допированных органическими красителями / Н.А. Давиденко, С.Л. Студзинский, Н.А. Деревянко [и др.] // ФТП, – 2002, Т.36, вып.10, – С.1248–1258.
185. Давиденко Н.А. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей / Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский // Киев: Наукова думка, 2005, 295 с.

186. Фотогенерация дырок и электронов в аморфных молекулярных полупроводниках Н.А. Давиденко, Н.Г. Кувшинский, С.Л. Студзинский [и др.] // ФТТ. – 2004, Т.46, вып.7, – С.1309–1315.
187. Фотолюмінесценція і поглинання плівок полі–N–епоксипропілкарбазолу і бром–полі–N–епоксипропілкарбазолу з нанорозмірними частинками V₂O₅ / С.В. Свєчников, В.Д. Походенко, П.Ф. Олексенко [та ін.] // Фіз. хім. тверд. тіла, – 2002. – Т.3, №1, – С. 33–39.
188. Xu J.M., Preparation and characterization of fullerene C₆₀ and phthalocyanine Co-grafted poly (epoxypropilcarbazol) / J.M. Xu, W.X. Chen, Z.D. Xu // Chin. Chem. –2001. – V.12, №8. – P.679–682
189. Hole–transporting property of a chemically hybridized poly(vinylcarbazole)–fullerene / O.Ok. Park, J. Kim, J.–W. Yu [et al.] Cur. Appl. Phys. –2004. – V.4. – P. 659–662.
190. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники / Е.Л. Александрова // ФТП. – 2004. – Т. 38, вып. 10. – С. 1153–1194.
191. Optical-limiting effect of C₆₀ bonded poly(N–vinilcarbazole) initiated with C₆₀Cl_n/CuCl/Bpy catalyst system,” / W.Yang, Y.Zhu, Z.Guo [et al.] // Mat. Lett., – 2005, V.59. – P.644–647
192. Ltaief A. Dielectric behaviour of polymer–fullerene composites for organic solar cells / A. Bouazizi, J. Davenas, P. Alcouffe // Thin Sol. Films, – 2006, V. 511–512. –P. 498–505
193. Electrical conductivity and photoconductivity of film materials based on heteropolynuclear Cu/Cd complexes and organic polymers / N.A. Davidenko, V.N. Kokozei, I.L. Davidenko [et al.] // Theor. Experim. Chem, – 2006. V.42, №2. –P.119–125.
194. Electrical conductivity and photoconductivity of films of composites based on poly[2–methoxy–5–(2’–ethylhexyloxy)–1,4–phenylenevinylene] with additions of zinc octabutyl phthalocyanine and C₆₀ / N.A. Davidenko, N.G. Spitsyna, A.S. Lobach [et al.] // Theor. Experim. Chem, –2006. – V.42 №5. – P.277–281.

195. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures / C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu [et al.] // Prog. Polym. Sci. – 2004. – V.29. – P. 1079–1141.
196. Near-infrared photosensitive composites with electron conductivity / N.A. Davidenko, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko [et al.] // High. Energy Chem., – 2006. – V.40, №5. – P. 336–340.
197. Davidenko N.A. Sensitizing the luminescence and photoconductivity of MEH-PPV films with organic dyes / N.A. Davidenko, S.L. Studzinskii, A.N. Karapetyan // Opt. Zhurn. –2007. – V.74. – P. 41–45.
198. Nunzi J-M. Organic photovoltaic materials and device / J-M. Nunzi // C.R. Phys, – 2002. – V.3. – P. 523–542.
199. Goris L. Observation of the subgap optical absorption in polymer–fullerene blend solar cells / L. Goris, A. Poruba, L. Hod'akova // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V.88. – P. 052113.
200. Hoppe H Polymer solar cells / H. Hoppe, N.S. Sariciftci // Adv. Polym. Sci. – 2007. – V.12, – P.121–200
201. Повільні фотоіндуковані зміни об'єму комплексу бактеріальних реакційних центрів / Ю.М. Барабаш, М.А. Заболотний, М.П. Куліш [и др.] // Вісник Київського університету. Серія: фізико–математичні науки, – 2007. – № 4. – С. 290–295
202. Влияние слабого электромагнитного излучения на конформационные характеристики молекулы NADH / Ю.М. Барабаш, М.А. Заболотный, О.П. Кулиш [и др.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т.7, №. 4. – С. 1061–1073.
203. Radiation-induced dynamics of conformational state of NADH molecules in subsurface layers of water distillate M.A. Zabolotnyy, Yu.M. Barabash, O.P. Dmytrenko [et al.] // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, – 2010. – V.8, №4. – P. 713 – 726.
204. Вивчення кінетики електронного транспорту в бактеріальних реакційних центрах з фуллеренами / М.А. Драпіковський, Т.В. Ростопіра, О.П. Дмитренко [та ін.] // Вісник Київського національного університету

- імені Тараса Шевченка, Серія: фізико–математичні науки, – 2011. – вип.1, – С. 313–320.
205. Модификация свойств алкалоидов *conium maculatum* / М.А. Заболотный, А.И. Момот, О.П. Дмитренко [и др.] // Фитотерапия, – 2011. – №4. – С.50–55.
206. Модификация свойств алкалоидов *conium* с фуллеренами C_{60} / М.А. Заболотный, А.И. Момот, О.П. Дмитренко [и др.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – Т.10, №. 3.– С. 553–568.
207. Вплив молекулярного оточення на властивості алкалоїдів протипухлинного препарату Коніум / М.А. Заболотний, О.П. Дмитренко Н.А. Полуян [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. –2014. – Т.12, №. 4. – С.651–654.
208. Conformational states of NADH molecules in a hydrated shell under weak electromagnetic irradiation / M.A. Zabolotny, Y.M. Barabash, O.P. Dmitrenko [et al.] // Biophysics, – 2015. – V.69, № 1. – P. 35–42.
209. Физические процессы в термопластических темплатах / М.А. Заболотний, М.Ю. Барабаш, О.П. Дмитренко [и др.] // Полимерный журн. – 2011. – Т.33, №. 4. – С.361–369.
210. Патент на корисну модель №58732. Україна. Електрографічний метод створення двохвимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного шару / М.А. Заболотний, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] Зареєстровано у Держреєстрі патентів України на корисні моделі 26.04.2011.
211. Заболотный М.А. Физические процессы в электростатических планарных темплатах, формирующихся тангенциальными силами / М.А. Заболотный, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // Полимерный журн. – 2012. – Т.34, №3. – С. 298–305.
212. Планарные темплаты на фоточувствительных нанокомпозитных термопластических слоях / М.А. Заболотный, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // Нанотехника. – 2012. – №4. – С. 3–7.

213. Патент на корисну модель №23079. Україна. Оптичний спосіб визначення температури переходу тонкого шару полімервмісного термопластичного середовища у в'язкоплинний стан. / М.А. Заболотний, Д.О. Гринько, О.П. Дмитренко [та ін.]. Зареєстрована у Держреєстрі патентів України на корисні моделі 24.09.2013.
214. Патент на корисну модель №91910. Україна. Магніточутливий нейтронозахватний нанокомпозитний матеріал / П.П. Горбик, М.П. Куліш, О.П. Дмитренко [та ін.]. // Зареєстровано у Держреєстрі патентів України на корисні моделі 25.07.2014.
215. Фотопроцеси в плівках карбазолмістких молекулярних комплексів з фулеренами / Л.А. Булавін, О.П. Дмитренко, М.А. Заболотний [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т.28, № 3. – С. 544–549
216. Люминесценция поли-N-эпоксипропилкарбазола / Ю.П. Пирятинский, В.Н. Ящук, Ю.А. Черкасов [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1990. – Т.53, №1. – С. 41–49.
- 217.** Synthesis and spectral investigation of alkyl methacrylates with halogenated carbazolyl pendant groups for photonics applications / D. Bogdal, V. Yashchuk, J. Pielichowski [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – V. 84, №. 9. – Р. 1650 – 1656.
218. Ящук В.Н. Фотоніка полімерів / Ящук Валерій Николаевич. – Київ.: ВПЦ "Київський університет". – 2004. – 111 с.
219. Спектральна залежність фотогенерації в фулереномістких аморфних молекулярних напівпровідниках / М.А. Заболотний, М.П. Куліш, О.П. Дмитренко [та ін.] // Вісник Київського університету. Серія: фізико – математичні науки. – 2008. – вип.1. – С. 202 – 207.
220. Photostimulated processes in PVK–C₆₀ nanocomposites / M.A. Zabolotnyi, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish [et al.] // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – V.497. – P.84[416]–92[424].
221. Оптическая нелинейность полученного напылениям ПВК, додированного фуллеренами C₆₀ / Ю.М. Барабаш, Н.П. Кулиш, О.П. Дмитренко [и др.] //

- Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – Т.7, № 1. – С.147–156.
222. Нелинейные оптические свойства нанокомпозитов ПВК – C₆₀ / М.А. Заболотный, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // ФТТ. – 2010. – Т.52, вып.4. – С. 826–830
223. Фотогенерація носіїв заряду в плівках нанокомпозитів ПЕПК–C₆₀ / М.А. Заболотний, А.Ю. Сорока, О.П. Дмитренко [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – Т.10, № 3. – С. 519–531.
224. Планарные темплаты на фоточувствительных нанокомпозитных термопластических слоях / М.А. Заболотный, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // Сб. научных статей “Углеродные наночастицы в конденсированных средах”, Минск. – 2013. – С.222–228.
225. Корреляция реологических и фотофизических характеристик слоев ПЕПК–C₆₀ / А.П. Оласюк, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // Сб. научных статей “Углеродные наночастицы в конденсированных средах”, Минск. – 2013. – С.315–320.
226. Спектральна залежність квантового виходу фотогенерації в аморфних молекулярних напівпровідниках (АМН) / М.А. Заболотний, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №2. – С.258–264.
227. Process of thermalization of charges carriers in organics molecular semiconductors / M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny [et al.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, – 2007. – Т.5, № 2. – С.641–648.
228. Модель диссоциации електрон–дырочной пары в супрамолекулярных фоточувствительных полупроводниках / М.А. Заболотный, Н.П. Кулиш, О.П. Дмитренко [и др.] //Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т.6, №4. – С.1043–1057.
229. Kinetics of Thermalization of Electric Charge Carriers sn Organic Molecular Semiconductors in Strong Electric Fields/ N.P. Kulish, Yu. M. Barabash,

- M.A. Zabolotnyi, D. A. Gryn'ko, O.P. Dmitrenko, E. S. Kobus//*Physics of the Solid State.* – 2008. – Vol. 50, N 7. P. 1374–1380.
230. Трехуровневая модель фотоиндуцированных структурных изменений в реакционных центрах биомолекул / М.П. Заболотный, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. –2009. – Т.7. №3. – С.803–812.
231. О механизме фотогенерации носителей заряда в композитах ПЕПК–C₆₀ / Н.П. Кулиш, О.П. Дмитренко, Н.А. Давиденко [и др.] // ФТТ. – 2013. – Т.55, вып.8. – С.1626–1632.
232. Radiative recombination of the PVK/C₆₀ molecular complexes with the radiation damages / E.S. Kobus, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish [et al.] // *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectr.* – 2007. – V.10, №4. – P.67–71.
233. Губанов В.О. Спектроскопія фононів, екситонів і екситонних комплексів та їх симетрія в кристалах і періодичних наноструктурах: дис. доктора фізико–математичних наук: 01.04.05 / Губанов Віктор Олександрович. – К., 2012. – 291 с.
234. Корреляция колебательных мод и дисперсия фононных возбуждений в слоистых кристаллах графита и графитоподобного нитрида бора. 1. Классификация и корреляция фононных состояний с нулевым квазимпульсом / Т.Л. Ботте, В.А. Губанов, Н.М. Белый [и др.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5. – №2. – С. 287–305.
235. Корреляция колебательных мод и дисперсия фононных возбуждений в слоистых кристаллах графита и графитоподобного нитрида бора. 2. Дисперсия фононных состояний с ненулевым квазимпульсом и ширина фононных зон / В.А. Губанов, Л.А. Комарова, Н.М. Белый [и др.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5. – №2. – С. 307–338.

236. Maultzsch J. Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion / J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70, №.15. – P. 155403/1 – 155403/9.
237. Raman spectrum of graphene and graphene layers / A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci [et al.] // Phys. Rev Lett. – 2006. – V. 97, №.18. – P. 187401/1 – 187401/4.
238. Basko D.M. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene / D.M. Basko, S. Piscanec, A.C. Ferrari // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80, №.16. – P. 165413/1 – 165413/10.
239. Raman spectroscopy in graphene / L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus [et al.] // Phys. Rep. – 2009. – V. 473, №.5–6. –P. 51–87.
240. Laser-induced disassembly of a graphene single crystal into a nanocrystalline network / B. Karuss, T. Lohmann, D.-H. Chae [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – V.79, №.16. – P. 165428/1 – 165428/9.
241. Determination of LA and LO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering / D.L. Mafra, G. Samsonidze, L.M. Mallard [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – V.76, №.23. – P. 233407/1–233407/4.
242. Single nanotube Raman spectroscopy / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus [et al.] // Acc. Chem. Res. – 2002 – V.35, №.12. – P. 1070–1078.
243. Single-wall carbon nanotubes phonon spectra: Symmetry-based calculation E. Dobardzic, I. Milosevic, B. Nicolic [et al.] // Phys. Rev. B. – 2003 – V.68. – 045408.
244. Хіральна анізотропія коливальних мод вуглецевих нанотрубок та її прояв у спектрах комбінаційного розсіяння світла / В.О. Губанов, М.М. Білий, О.П. Дмитренко [та ін.] // Вісн. Київськ. універс., сер.: фіз.–мат. науки. – 2006. – №2. – С. 385–406.
245. Вплив хіральності на симетрію коливальних мод нітридборних нанотрубок та його прояв у спектрах комбінаційного розсіяння світла /

- В.О. Губанов, М.М. Білий, О.П. Дмитренко [та ін.] // Вісн. Київськ. універс., сер.: фіз.–мат. науки. – 2007. – №1. – С. 320–335.
246. Radiation damage and Raman modes of single-walled carbon nanotubes/ U. Ritter, P. Sharff, C.Siegmund [et al.] // Chem. Phys. Lett.–2007.– V. 447.–P. 252–256.
247. Raman scattering of the irradiated single-walled carbon nanotubes / N.P. Kulish, O.P. Dmytrenko, Yu.I. Prylutskyy [et al.] // E. Phys. Chem. Appl. Nanost. World Sci.Publ. Comp. – 2007. – P. 249–253.
248. Раманівська спектроскопія, структура турбостратного графіту і багатостінних вуглеродних нанотрубок при опроміненні/ С.В. Лізунова, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, – 2006.–V.4, №4.– P. 1063–1072.
249. Formation of ion–irradiation induced atomic–scale defects on walls of carbon nanotubes/ A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, M. Sirvico [at al] // Phys.Rev.B.– 2001.– V.63.– P. 245405.
250. Smith B.W. Electron irradiation effects in single–wall carbon nanotubes/ B.W. Smith, D.E. Luzzi // J. Appl. Phys. – 2001.– V.90, № 7.– P. 3509–3515.
251. Krasheninnikov A.V. Signatures of irradiation–induced defects in scanning– tunelling microscopy images of carbon nanotubes/ A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund // ФТТ.– 2002. –T.44, вип.3.– С. 452–454.
252. Knare B. Proton irradiation of carbon nanotubes / B. Knare, M. Meyyappan, M.H. Moore // Nanolett. – 2003. – V.3, № 5. – P. 643–646.
253. Fullerene negative ion irradiation toward double–walled carbon nanotubes using low–energy magnetized plasma / G.–H. Kiang, T. Okada, T. Hirata [et al.] // Thin Sol. Films. – 2004. – V.464. – P. 299–303.
254. Effect of ultraviolet light irradiation on macroscopic single–walled carbon nanotubes/ Cs. Miko, M. Milas, J.W. Seo [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V.88. – P. 151905.

255. Krasheninnikov A.V. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructural materials / A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund // J. Appl. Phys.–2010.– V.107.– P. 071301.
256. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles / D. Reznik, C.H. Olk, D.A. Neumann [et al.] // Phys. Rev. B. –1995. – V.52, №1. – P. 116–124.
257. Defects in Carbon Nanostructures / O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy [et al.] // Science. – 1994. – V.263, № 5154.– P. 1744–1747.
258. Astrom J.A. Carbon nanotube mats and fibers with irradiations-improved mechanical characteristics: A theoretical model / J.A. Astrom, A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund // Phys. Rev. Lett. – 2004.– V.93, № 21. – P. 215503.
259. Brzhezinskaya M.M. π -plasmon sinion-irradiated multiwall carbon nanotubes / M.M. Brzhezinskaya, E.M. Baitinger, V.V. Shnitov // Physica B. –2004. – V.348. – P. 95–100.
260. Изучение начальных стадий дефектообразования углеродных нанотрубок под действием ионного облучения аргоном/ М.М. Бжезинская, Е.М. Бейтингер, В.В. Шнитов [и др.] // ФТТ. – 2005.–Т.47, вип.4.– С. 745–750.
261. Дефекты структуры многослойных углеродных нанотрубок / Л.В. Диакон, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2007. – Т.55, вып.1. – С. 233–240.
262. Structure and vibrational properties of multi-walled carbon nanotubes irradiated with high-energy electrons / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, N.M. Belyi [et al.] // Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostr. – 2009. – V.17 – P. 123–134.
263. Деструкція багатостінних вуглецевих нанотрубок при радіаційних пошкодженнях електронним опроміненням / Т.М. Пінчук–Ругаль, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] // Ядерна фізика та енергетика. – 2015. – Т.16, №3. – С.230–237.

264. Radiation-induced damages in multi-walled carbon nanotubes at electron irradiation / T.M. Pinchuk-Rugal, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish [et al.] // Ukr. J. Phys. – 2015. – V.60, №11. – P. 1150–1154.
265. Fu S.-Y. The reduction of carbon nanotube (CNT) length during the manufacture of CNT/polymer composites and method to simultaneously determine the resulting CNT and interfacial strengths / S.-Y. Fu, Z.-K. Chen, S. Hong // Carbon. – 2009. – V.47. – P. 3192–3200.
266. Radiation damage to multi -walled carbon nanotubes and their Raman vibrational modes / O. Dmytrenko, M. Kulish, U. Ritter [et al.] // Carbon.– 2006.–V. 44.– P. 2694–2700.
267. Ferrari A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robeson // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61, №20, – P. 14095–14107.
268. Phonon dispersion in graphite / J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2004.– V.92, № 7.– P. 075501.
269. Lee Y-J. The second order Raman spectroscopy/ Y-J. Lee // J.Nucl. Mater.– 2004.– V.325.–P.174–179.
270. Interpretation of Raman spectra of ultrananocrystalline diamond / J. Birrell, J. E. Gerbi, O. Auciello [et al.] // Diam. Relat. Mater. – 2005.– V.14.– P. 86–92.
271. Identification of carbon phases and analysis of diamond/substrate interfaces by Raman spectroscopy / A. Kromka, J. Breza, M. Kadlecikova [et al.] // Carbon.– 2005.– V.43. – P. 425–429.
272. Raman spectroscopyof single-wall carbon nanotubes and graphite irradiated by γ - rays / M. Hulman, V. Skakalova, S. Roth [et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – V.98. – P. 024311.
273. D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size / K. Sato, R. Saito, Y. Oyama [et al.]// Chem. Phys. Lett. – 2006.– V.427.– P. 117–121.

274. The effects of 2 MeV Agion irradiation on multi –walled carbon nanotubes / S. Mathew, U.M. Bhatta, J. Ghatak [et al.] // Carbon.– 2007.–V.45.– P. 2659–2664.
275. Kalbas M. The influence of doping on the Raman intensity of the D–band in single–walled carbon nanotubes / M. Kalbas, L. Kavan // Carbon. – 2010.– V.48.– P. 832–838.
276. Radiation damage of isotactic polypropylene composites with multi–walled carbon nanotubes / L.V. Diyakon, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish [et.al.] // Functional materials.– 2008.–V.15, №2.– P. 169–174.
277. Радиационная модификация физико–механических свойств изотактического полипропилена с многостенными углеродными нанотрубками / Т.Н. Пинчук, Т.П. Диденко, О.П. Дмитренко [и др.] // ВАНТ. – 2009. – № 4–2, С. 275–278.
278. Композити поліпропілен–вуглецеві нанотрубки: структура, особливості, фізико–хімічні властивості / Т.М. Пінчук–Ругаль, Ю.І. Семенцов, М.Л. Пятковський [та ін.] // Зб. наукових праць "Поверхність".– 2012. – вип.4(19). – С. 203–213.
279. Strength Improvement of iPP/MWCNT Nanocomposites / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyy [et al.] // Polymercomposites. – 2010. – V.31, №1. – P. 179–184.
280. Радиационная модификация физико–механических свойств изотактического полипропилена с многослойными углеродными нанотрубками / Т.Н. Пинчук, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // Материалы XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 8–13 сентября, г. Алушта, Крым, Украина, 2008.– С.380.
281. Прочностные свойства нанокомпозитов изотактического полипропилена с многослойными углеродными нанотрубками / Т. Н. Пинчук, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш [и др.] // Материалы Первой международной

- конференции “Наноструктурные материалы” –2008 Беларусь–Россия–Украина” Минск 22–25 апреля, 2008г. – С. 369.
282. Raman Spectra of Various Polymorphs of Isotactic Polypropylene / D. E. Gen, K. A. Prokhorova, G. Yu. Nikolaeva [et al.] // Laser Physics.– 2011.–V.21, №1.– P. 125–129.
283. Радіаційні пошкодження нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками / О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Ю.Є. Грабовський [та ін.] // ВАНТ.– 2015.–№ 2(96).– С.10–17.
284. Funck A. Polypropylene carbon nanotube composites by in situ polymerization / A. Funck, W. Kaminsky // Comp. Sci. Techn.– 2007.– V.67.–P. 906– 915.
285. Prashantha K. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP–g–MA addition / K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe // Polym. Lett. – 2008.– V.2, №10.– P. 735–715.
286. Logakis E. Structure–property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites / E. Logakis, E. Pollatos, Ch. Pandis // Compos. Sci. Thechnol.– 2010.– V.70.–P. 328–335.
287. Shim Y.–S. Effects of functional grafting on viscoelastic and toughness behaviors of multi-walled carbon nanotubes-reinforced polypropylene nanocomposites/ Y.–S. Shim, B.–G. Min, S.–J. Park // Macromol. Research.– 2012.– V.20, №5.– P.540–543.
288. Raman Study of Polyethylene–Polypropylene Blends / Yu.V. Shemouratov, K.A. Prokhorova, E.A. Sagitova [et al.] // Laser Physics.–2009.–V.19, №12.– P. 2179–2183.
289. Optical properties of nanocomposites of isostatic polypropylene with multi-walled carbon nanotubes/ T.M. Pinchuk, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish [et al.] // Scientific works of 9th International Scientists Conference Opticsand High Technology Material Science SPO 2008. – P.84.

290. Radiation modification of durability properties of nanocomposites of isostatic polypropylene with nanotubes / T.M. Pinchuk, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish [et al.] // Proceeding of Congress EMRS 2008, A1321, Strasbourg.– P.14.
291. Balbanov S. Photoluminescence of carbon –implanted ultra–high molecular weight polyethylene composite and its modification by gamma irradiation / S. Balbanov, K. Velitchkova, K. Krezhov // Vacuum.– 2003.– V.69. – P. 107–112.
292. Веттегрень В.Н. Фотолюминисценция продуктов деструкции полимеров при трении / В.Н. Веттегрень, А.В. Савицкий, И.П. Щербаков // Письма в ЖТФ.– 2008.–Т.34, вып.14.– С. 88–94.
293. Компан М.Е. Узкополосная люминесценция полиэтилена и политетрафторэтилена в ближній ультрафиолетовой области спектра / М.Е. Компан, И.Г. Аксенов // ФТТ.– 2009.– Т.51, вып.5.– С. 1024–1027.
294. The influence of carbon nanotubes on PVC glass transition temperature/ T. Sterzynski, J. Tomaszewska, K. Piszczeck [et al.] // Comp. Sci. Technol. – 2010.–V.70.– P. 966–969.
295. Ramesh S. Mechanical studies of poly(vinyl chloride)–poly(methyl methacrylate)–based polymer electrolytes/ S. Ramesh, T. Winil, A.K. Arof // J. Mater. Sci. – 2010. – V.45.– P. 1280–1283.
296. Салимгареева В.Н. Поливинилены. I синтез полимераналогичными превращениями полимеров / В.Н. Салимгареева, С.В. Колесов // Вестник Башкирского университета.– 2006.– №1.– С. 35–41.
297. Enhancement of the mechanical performance of poly(vinyl chloride) using poly(n–butyl methacrylate)–grafted multi–walled carbon nanotubes/ J.–H. Shi, B.–X. Yang, K.P. Pramoda [et al.] // Nanotechnology.– 2007.– V.18.– P. 375704.
298. Колесов С.В. Поливинилены. III Свойства / С.В. Колесов, В.Н. Салимгареева // Вестник Башкирского университета.– 2008.– Т.13, №1.– С. 27–33.

299. Kevlar coated carbon nanotubes for reinforcement of polyvinylchloride / I. O'Connor, H. Hayden, S. O'Connor [et al.] // J. Mater. Chem.– 2008.– V. 18, № 46.– P. 5585–5588.
300. Лучников А.П. Пьезоэлектрические текстуры на основе поливинилхлорида, наполненного дисперсным ЦТС–19 / А.П. Лучников, А.С. Сигов // ФФТ.– 2009.– Т.51, Вып.7.– С. 1403–1404.
301. The influence of carbon nanotubes on PVC glass transition temperature / T. Sterzynski, J. Tomaszewska, K. Piszczeck [et al.] // Comp. Sci. Technol. –2010. – V.70.– P. 966–969.
302. Ramesh S. Mechanical studies of poly(vinyl chloride)–poly(methyl methacrylate)–based polymer electrolytes / S. Ramesh, T. Winil, A.K. Arof // J. Mater. Sci. – 2010.– V.45.– P. 1280–1283.
303. Wu X.L. Poly(vinyl chloride)–grafted multi-walled carbon nanotubes via Friedel–Crafts alkylation / X.L. Wu, P. Liu // Polymer. Letter. – 2010.– V.14, №11.– P. 723–728.
304. Структура та електронні властивості нанокомпозитів ПВХ з вуглецевими нанотрубками при опроміненні / Т.М. Пінчук–Ругаль, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2015. – Т.13, №2. – С.325–336.
305. Морфологія та структура нанокомпозитів поліетилену високого тиску з багатостінними вуглецевими нанотрубками під опроміненням / Т.М. Пінчук–Ругаль, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] // ВАНТ.– 2013. № 5 (87).– С. 173–177.
306. Structure and microhardness of poly vinyl chloride with MWCNT under irradiation / T.M. Pinchuk–Rugal, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish [et al.] // Materials of 3rd International Conference Radiation interaction with material and its use in technologies 2010, Kaunas, Lithuania, 20–23 September, – 2010.– P.168.
307. Yung R. Multiwalled carbon nanotube–reinforced PVC / R. Yung, H.–S. Kim, J.–J. Jin // Macromol. Symp. –2007.– V.249–250.– P.259–264.

308. Фізико–механічні властивості полівінілхлориду з багатостінними вуглецевими нанотрубками / Т.М. Пінчук, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] // Матеріали XII міжнародної конференції з фізики тонких плівок і наносистем. Івано–Франківськ, Україна.– 2009. – С.239–240.
309. Radiation modification of polyvinyl chloride nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes / P. Scharff, O.P. Dmytrenko, T.N. Pinchuk [et al.] // Modifizierung von Polyvinylchlorid–Nanokompositen mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren durch Bestrahlung. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Materials Science and Engineering Technology. – 2010. – V.41, №8. – P. 675–681.
310. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT) / G. Broza, K. Piszczek, K. Schulte [et al.] // Compos. Sci. Technol. – 2007, – V.67, – P. 890–894.
311. IR laser ablation of poly(vinyl chloride): formation of monomer and deposition of nanofibres of chlorinated polyhydrocarbon / J. Blazevska–Gilew, J. Kupcik, J. Subet [et al.] // Polym. Degradat. Stab.– 2006.– V.91.– P. 213–220.
312. Ellahi S. Waveguide resonance Raman spectroscopy of degraded PVC / S. Ellahi, R.E. Hester, K.P.J. Williams // Spectrochim. Acta.– 1995.– V.51, №4.– P. 549–553.
313. Structural and morphological changes in poly(caprolactane)/poly(vinyl chloride) blends caused by UV irradiation / S.M. Martins–Pranchetti, A. de Campos, T.A. Egerton [et al.] // J. Mated. Sci, – 2008.– V.43.– P. 1063–1069.
314. Khan M.S. Miscibility studies of PVC/PMMA and PS/PMMA blends by dilute solution viscometry and FTIR/ M.S. Khan, R.A. Qazi, M.S. Wahid // African J. Pure Appl. Chem.– 2008.– V.2(4).– P. 041045.
315. Vinhas G.M. Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinyl chloride) / G.M. Vinhas, R.M.S. Maior, Y.M.B. de Almeida // Polym. Degradat. Stab.– 2004.– V.83.– P. 429–433.

316. In situ synthesis of photoluminescent films of PVC, doped with Ce³⁺ ion G.G. Giuffrida, L.L. Condorelli, G. Costanzo [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.– 2008.–V.195.– P. 215–222.
317. Radiation technologies of polymer composites properties modification / T.M. Pinchuk–Rugal, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish [et al.] // Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Nanotechnology in the Security. Springer. – 2013.– P.69–77.
318. Радіаційна модифікація нанокомпозитів поліетилену з багато стінними вуглецевими нанотрубками / Т.М. Пінчук–Ругаль, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш [та ін.] // ВАНТ. – 2014. – №4(92). – С. 44–48.
319. Shape and location of multiple charge carriers in limar π–systems / O.P. Dmytrenko, O.P. Melnyk, T.M. Pinchuk–Rugal [et al.] // Int. J. Quant. Chem. – 2014, V.114. – P.416–428.
320. Electron structure and nature of electron transitions of squaraine and thiosquaraine as well as their 1,2 osomers // V.V. Kurdinko, O.I. Tolmachev, O.P. Dmytrenko [et al.] // J. Mol. Struct. – 2014. – V.1076. – P.583–591.