

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

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

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики функціональних матеріалів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України, м. Київ

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук,
член-кореспондент НАН України, професор
Куліш Микола Полікарпович
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри фізики функціональних матеріалів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Литовченко Петро Григорович,
Інститут ядерних досліджень НАН України,
головний науковий співробітник;

доктор фізико-математичних наук, професор
Горбик Петро Петрович,
Інститут хімії поверхні
ім. О.О. Чуйка НАН України,
завідувач відділу наноматеріалів;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Дехтяр Олександр Ілліч,
Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
провідний науковий співробітник.

Захист відбудеться “25” квітня 2016 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23 в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка за адресою: 03022, Київ, просп. академіка Глушкова 4, фізичний факультет, ауд. 500

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, Київ, вул. Володимирська, 58

Автореферат розісланий “ 25 ” березня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23
доктор фізико-математичних наук, професор



М. П. Семенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 наукоємних 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 випромінювальної 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, одновимірні 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/см 3) та питомої 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 аморфізації 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 двовимірні 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 призводить 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, зокрема, Ag, d-металами (Ti, Fe, Cu), р-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 наноккомпозитів. Оскільки в легованих наносистемах важливим є утворення комплексів з металами (М) типу C_{60} -М, то важливо в якому стані збудження перебувають молекули C_{60} , 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 C_{60} .

Визначальну роль молекули фулеренів відіграють при створенні комплексів з перенесенням зарядів (КПЗ) з карбазольними ядрами (Cz) карбазолмістких органічних напівпровідникових полімерів, оскільки вони відносяться до сильних акцепторів з великим значенням енергії спорідненості до електронів ($A_A=2,7$ eV) та молекул з низьким значенням енергії іонізації ($I_D=7,6$ eV). 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 сенсibiliзація відіграє ключову роль у створенні сучасних елементів органічної сонячної енергетики.

Необхідно зазначити, що хімічна сенсibiliзація лікарських препаратів фулеренами C_{60} і можливо нанотрубками та їх радіаційна модифікація дозволяє створювати новий клас речовин для протипухлинної, антигіпертензивної, 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 наноккомпозити, наповнені даними наноструктурами. Разом з тим, при вивченні таких наноккомпозитів, як звичайно, нехтують 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 сенсibiliзації 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 C₆₀, C₇₀, C₆₀-C₇₀, C₆₀-C₇₀-Cd, а також одно- та двошарових плівок фулеритів C₆₀, допованих нелужними металами Ag, Ti, Cu, Fe, Sn, In, Bi.
- Приготування политих плівок нанокомпозитів карбазолмістких полімерів з молекулами C₆₀.
- Виготовлення нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену (і-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 C₆₀.
- Вивчення структури і морфології плівок фулеритів і нанокомпозитів, а також визначення типу полімеризованих структур.
- Проведення квантово-хімічних розрахунків геометрії комплексів C₆₀ 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 C₆₀, 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 C₆₀.

- Визначення змін ступеня кристалічності, модуля Юнга, мікротвердості в нанокомпозитах і-ПП, ПВХ з БВНТ.

- Вивчення формування і знешкодження полієнових структур в нанокомпозитах і-ПП, ПВХ з БВНТ після іонізаційного опромінення шляхом дослідження спектрів КРС і ФЛ.

Об'єкт дослідження – механізми радіаційно-стимульованих перетворень у 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 розсіювання світла, фотолюмінесценція, фотопровідність, радіоактивні 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 р-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 Bi 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 бомбардуєчих 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 і-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 полієнових 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 полієнових 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 у 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 таргентної дії та локальної доставки.

Особистий внесок здобувача. Авторці належить постановка задачі дисертаційної роботи, формулювання головних напрямків досліджень, планування експериментальних, розрахункових робіт, виконаних персонально або під її безпосереднім керівництвом. Авторці належить провідна роль у обробці і інтерпретації експериментальних, розрахункових результатів. Дисертантка брала безпосередню участь в одержанні результатів і складанні заявок на патенти. Більшість ідей, висунутих у спільних публікаціях, належить авторці дисертації. В роботах [2-9, 13, 14, 16, 18, 21-23, 25-30, 32, 33, 39, 42-45, 47-54, 59] авторкою запропонована схема приготування одно- і двохшарових плівок фулеритів C₆₀ і C₇₀

та легованих нелужними металами, нанокompозитів карбазолмістких полімерів з C_{60} . В роботах [3, 4, 13, 21, 23, 42, 43] спільно з аспірантами виконано дослідження скануючої електронної мікроскопії, рентгенофазового і рентгенодифракційного аналізу. В роботах [2-4, 6-9, 13, 14, 16, 21-23, 25-30, 32, 33, 37-39, 42-45, 47-53, 60] спільно з аспірантами виконано дослідження ІЧ-поглинання, КРС, ФЛ, оптичної провідності фулеритів, легованих нелужними металами. Разом з аспірантами виконано дослідження фотопровідності, ФЛ, оптичної провідності для політих плівок карбазолмістких полімерів з C_{60} . Спільно із співробітниками в роботах [42, 43, 46, 59] виконано квантово-хімічні розрахунки, в роботах [1, 5] розраховано коефіцієнти дифузії і поглинання, Фур'є-компонента та енергія деформаційної взаємодії. В роботах [11, 12, 19, 20, 31, 35, 40, 41, 55-58, 61-64] разом з пошукачем виконано дослідження КРС і ФЛ для нанокompозитів 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 фуллереноподобные 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 Materials" 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 Inorganic 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); 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 and 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 302 сторінки, 147 рисунків та 11 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У *Вступі* обґрунтовано актуальність вибраної теми, сформульовано мету і завдання дослідження, показано наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів, а також надано відомості стосовно апробації роботи та особистого внеску здобувача.

У *Розділі 1* із застосуванням методу радіоактивних ізотопів показано, що в фулеритах C_{60} домішкові атоми мігрують із коефіцієнтом дифузії $D_f = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ при енергії активації міграції $Q \approx 0,2 \text{ eV}$ по міжвузлових положеннях втілення. В цих положеннях домішкові атоми є джерелом статичних полів спотворень, які створюють між ними деформаційну взаємодію. З розрахунків Фур'є-компонент $\tilde{V}^{AA}(\vec{k})$ та просторово-дисперсних значень енергії цієї взаємодії $V^{AA}(\vec{r})$ витікає абсолютна термодинамічна нестійкість твердого розчину атомів А в ГЦК кристалах фулеритів C_{60} . Наявність таких атомів не обмежується лише деформаційною взаємодією між ними, а сприяє міжмолекулярній взаємодії, яка супроводжується появою полімеризації структури фулеритів. Така полімеризація можлива також в результаті іонізаційного опромінення, яке призводить до радіаційних пошкоджень молекул C_{60} з втіленням у міжвузлові положення атомів вуглецю С. Породження

комплексів (C_{60} -C) призводить до виникнення додаткових X-центрів рекомбінації синглетних екситонів Френкеля і супроводжується зростанням інтенсивності і розширенням смуги фотолюмінесценції (ФЛ) поблизу 1,6 еВ, яка є відповідальною за формування в фулеритах C_{60} полімеризованих структур.

Як видно з рис.1 із збільшенням дози поглинання від 1,0 до 4,0 МГр електронного опромінення з енергією $E_e = 1,8$ еВ відбувається перебудова спектрів ФЛ, яка завершується повним перекриванням смуги біля 1,6 еВ з основною смугою поблизу 1,69 еВ.

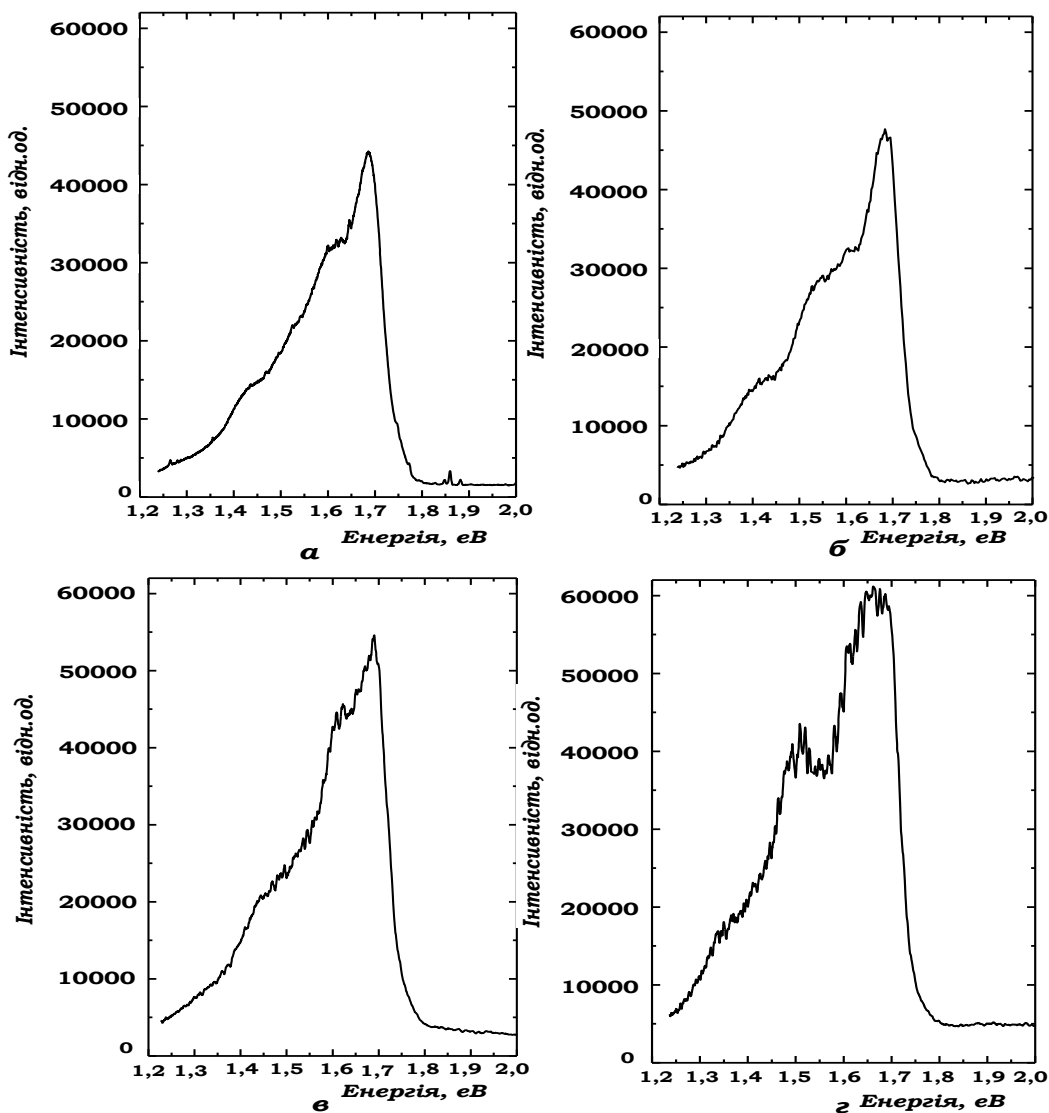


Рис.1. Спектри ФЛ для плівки фулериту C_{60} у вихідному стані напilenня (а) та після електронного опромінення з дозами поглинання 1,0 (б), 3,0 (в) і 4,0 МГр (г) (Si(100), $d = 2000$ нм, $\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ МеВ, $T = 77$ К).

Дослідження спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС), ФЛ, оптичної провідності, рентгенівської дифракції плівок фулеритів C_{70} за різних температур відпалу та доз поглинання до 4,0 МГр вказують на формування в них радіаційно-індукованих комплексів з молекулами кисню ($C-O_2$), додаткових фаз C_xC_{70} , обумовлених розпадом твердого розчину C_{70} -C внаслідок деформаційної взаємодії. Розглянуті процеси перешкоджають зародженню полімеризованих структур на відміну від фулеритів C_{60} , в яких виникнення в результаті радіаційних пошкоджень

атомів вуглецю, навпаки, сприяє появі вказаних структур. Полімеризація структури також відмічається в системах C_{60} - C_{70} , C_{60} - C_{70} -Cd. Варто зазначити, що наявність у плівках фулеритів C_{60} кристалічного поля суттєво впливає на тонку структуру коливних смуг ІЧ-поглинання та КРС.

Розділ 2 присвячений вивченню полімеризації плівок C_{60} , легованих нелужними металами Cu, Ag, Ti, Fe, Sn, In, Bi методами квантово-хімічних обчислень, скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), рентгенівської дифракції, оптичної провідності, КРС, ФЛ.

На рис.2 показано одержану з квантово-хімічних розрахунків геометрію звичайних комплексів молекул C_{60} з атомами олова C_{60} -Sn(6,6), C_{60} -Sn(5,6) і димерних комплексів C_{60} -Sn- C_{60} .

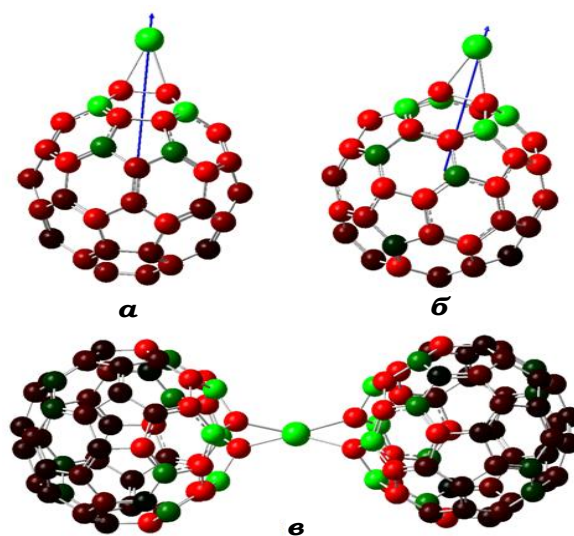


Рис.2. Комплекси молекул C_{60} з атомами олова C_{60} -Sn(6-6) (а), C_{60} -Sn(5-6) (б) і C_{60} -Sn- C_{60} (в). (Стрілки показують напрям та величину дипольного моменту. Різний контраст атомів С та його насичення відповідає відмінностям знаків та величин заряду, перенесеного з атома Sn і розподіленого на фулерені C_{60}).

Нерівномірний розподіл зарядів на різних атомах комплексів C_{60} з Sn призводить до виникнення дипольного моменту, величина якого становить 6,102 Д та 5,862 Д 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} призводить до зміни довжин зв'язків, що особливо проявляється в околі під'єднання ліганда. В залежності від типу комплексу 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.

Необхідно відмітити, що димерні комплекси з'являються ще з атомами титану C_{60} -Ti- C_{60} . З атомами In і Bi не з'являються навіть звичайні комплекси, а з атомами

Си виникають лише комплекси C_{60} -Cu(5,6). В таблиці 1 наведено енергетичні та електронні характеристики комплексів молекул C_{60} з атомами різних металів.

Видно, що більш стійкими є полімерні комплекси C_{60} -Sn- C_{60} і C_{60} -Ti- C_{60} .

Таблиця 1.

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

Комплекси 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} -Sn (6,6)	-8255,73	511,36	+0,97	6,1
C_{60} -Sn (5,6)	-8255,69	512,48	+0,97	5,86
C_{60} -Sn- C_{60}	10514,73	933,74	+1,74	0
C_{60} -Cu (5,6)	-3889,95	512,7	+0,66	2,72
C_{60} -Ti(6,6)	-3103,27	509,13	+1,08	10,85
C_{60} -Ti(5,6)	-3103,24	510,2	+1,06	9,68
C_{60} -Ti- C_{60}	-5362,41	929,0	+2,06	0
C_{60} -Fe(6,6)	-3515,19	508,06	+1,415	13,63
C_{60} -Fe(5,6)	-3515,1	510,83	+0,79	3,84

Квантово-хімічні розрахунки коливних спектрів ІЧ-поглинання та КРС для молекул C_{60} і її комплексів з різними металами добре узгоджуються з експериментальними результатами, що видно з коливних спектрів КРС для полімерних комплексів C_{60} -Ti- C_{60} та C_{60} -Sn- C_{60} , рис.3.

Водночас при утворенні комплексів, в тому числі полімерних, виникає суттєва перебудова спектрів ІЧ-поглинання та КРС в порівнянні з аналогічними спектрами для молекул C_{60} , яка проявляється у зміщенні та розщепленні коливних смуг, особливо $H_g(5)$, $H_g(6)$, $H_g(7)$. Крім того, з'являються інтенсивні максимуми поблизу повносиметричної пінч-моди $A_g(2)$, а також між положеннями коливних смуг $A_g(2)$ і $H_g(8)$. Спотворення молекул C_{60} в порівнянні з іншими комплексами виявляються меншими для полімерних комплексів C_{60} -Sn- C_{60} .

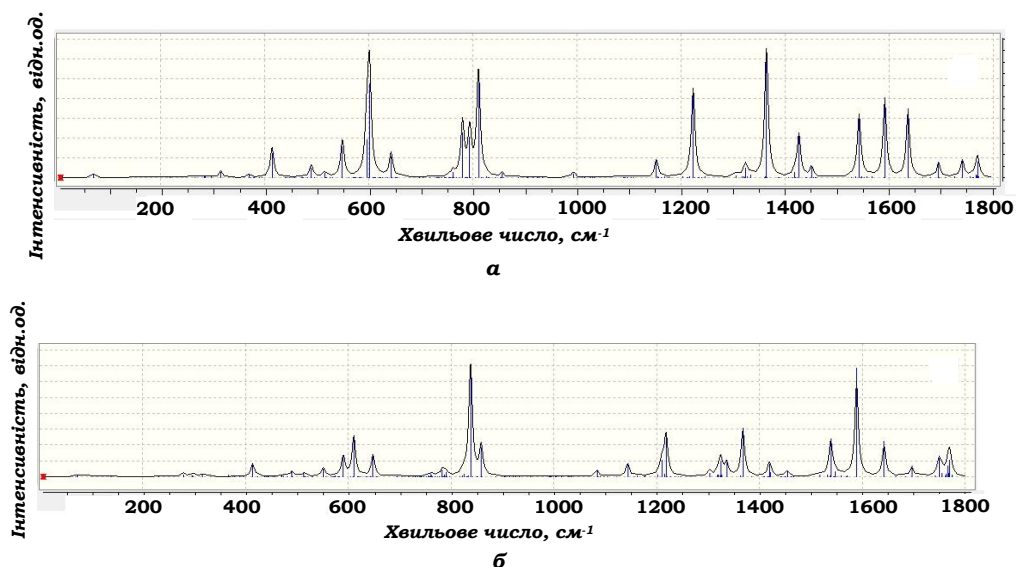


Рис.3. Коливні спектри КРС полімерних комплексів C_{60} -Ti- C_{60} (а) та C_{60} -Sn- C_{60} (б).

Вивчення рентгенівської дифракції та тонкої структури коливних смуг для плівок фулеритів C_{60} , легованих атомами In, після високотемпературного довготривалого відпалу, вказує на виникнення іон-металевої компоненти внутрішньо- і міжмолекулярних зв'язків за участі атомів In. Вона відіграє важливу роль у підсиленні міжмолекулярної взаємодії, яка призводить до зростання інтенсивності різницевого тону $H_g(5)-H_g(3)$, $F_u(4)-H_g(4)$, виникнення резонансів Фермі-Давидова $H_g(1)+H_g(2)=H_g(3)$, $H_g(1)+A_g(1)=H_g(4)$. Присутність такої перебудови в спектрах КРС свідчить про наявність взаємодії між атомами індію і молекулами C_{60} , обумовленої перенесенням заряду, яке призводить до змін електронної густини та гібридизації станів, що сприяє реалізації (2+2)-циклопід'єднання.

Підтвердженням встановлення полімеризаційних структур в системі C_{60} -In є також виникнення смуги 1462 см^{-1} , компоненти якої поблизу 1458 см^{-1} і 1464 см^{-1} властиві полімерним фазам фулериту C_{60} , рис.4.

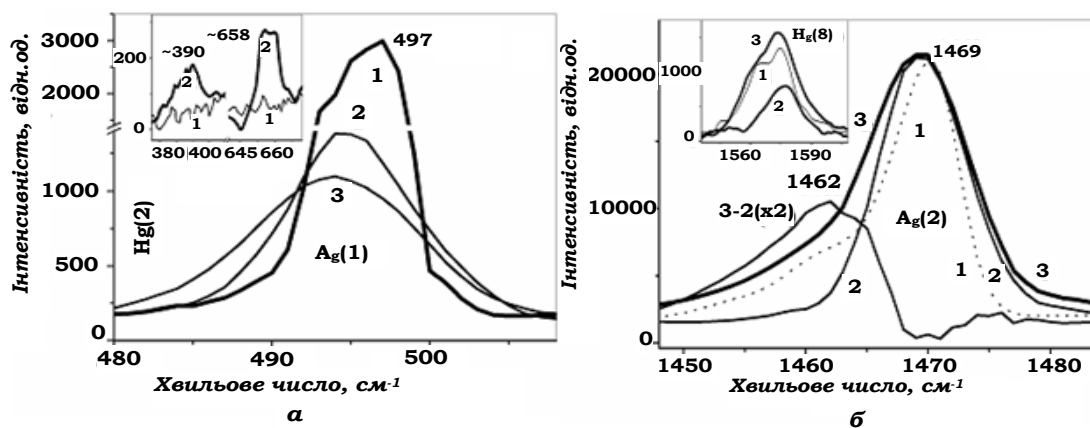


Рис.4. Спектри КРС в інтервалі коливних мод $A_g(1)$ (а) і $A_g(2)$ (б) для нелегованої плівки фулериту C_{60} (1) і легованої атомами In у вихідному стані напылення (2) та після відпалу при 373 К протягом 10 год.(3) (на вставках наведені смуги різницевого тону біля 390 см^{-1} , 658 см^{-1} та коливної смуги $H_g(8)$ після відпалу).

На відміну від плівок C_{60} -In в плівках C_{60} -Bi полімеризація структури не відмічається, що пов'язано з неможливістю утворення комплексів атомів Bi з молекулами C_{60} .

Характерно, що при осадженні плівок C_{60} , легованих атомами Cu, Sn, Fe, формується гранульована морфологія, рис.5.

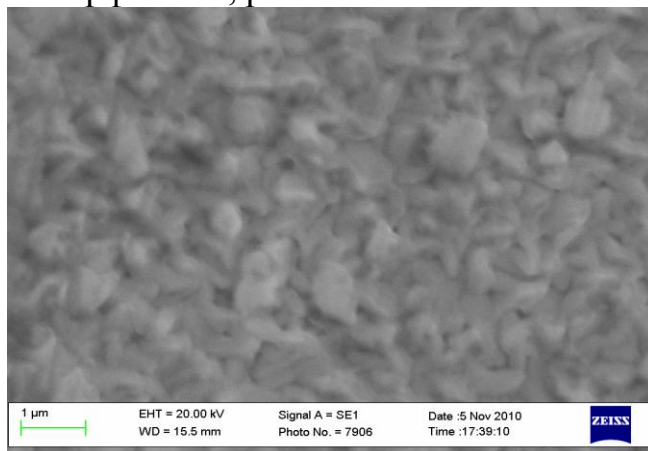


Рис.5. Зображення скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) для гранульованої плівки C_{60} -Sn після відпалу при $T=473$ К протягом 10 год. ($Si(100)$, $d_{Sn} = 600$ нм, $d_{C_{60}} = 1200$ нм, напруга $U = 20$ кВ, збільшення $\times 3000$).

За такої гранульованої структури, для якої атоми Sn або Fe та молекули C_{60} переважно зосереджені у відповідних кристалітах, взаємодія між компонентами відбувається як на поверхні розділення фаз, так і в об'ємі фулеритів, що супроводжується виникненням полімеризованих фаз. Крім того, картина рентгенівської дифракції вказує на появу додаткових смуг, асиметрію інтерференційних піків кубічної структури твердого C_{60} , що свідчить про виникнення нових сполук $C_{60}xSn_y$.

Вже у вихідному стані осадження шару C_{60} на плівку олова, як показує спектр КРС, рис.6, з'являється суттєве ускладнення всіх смуг коливних мод, характерних для плівок C_{60} .

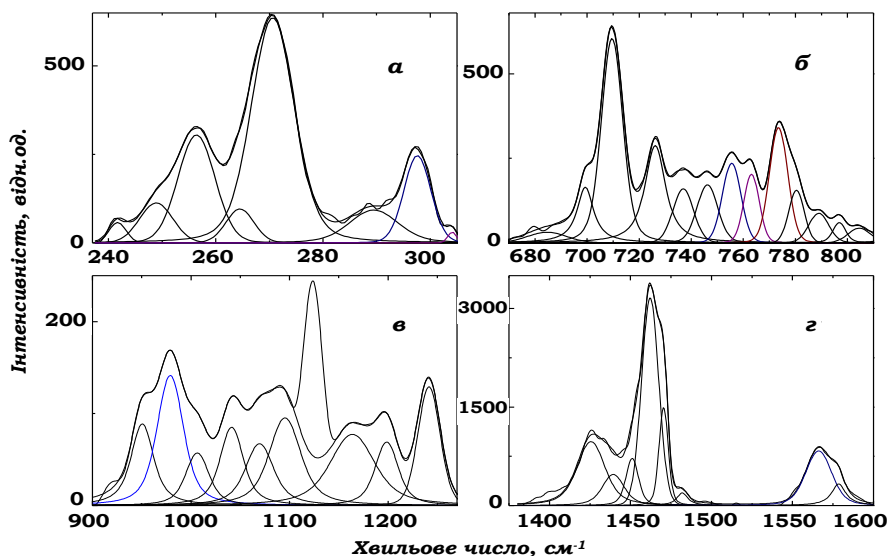


Рис.6. Розклад коливних смуг $H_g(1)(a)$, $H_g(3,4)(b)$, $H_g(5,6)(c)$, $A_g(2)$, $H_g(8)(z)$ спектру КРС для плівки C_{60} -Sn у вихідному стані напилення.

Розщеплення смуг властиві розрахованим для полімерних комплексів C_{60} -Sn- C_{60} . Вказане збагачення спектру КРС додатковими смугами, особливо біля коливних мод $A_g(2)$, $H_g(8)$ свідчить про формування полімеризованих структур. При цьому гранульована структура плівок C_{60} -Sn призводить до значного підсилення смуг КРС, які відповідають появі димерної та орторомбічної полімеризованих фаз. З відпадом доля останньої структури зростає. Як і при легуванні атомами Cu, Ti, у випадку полімеризації структури у плівках C_{60} -Sn з'являється суттєве розширення смуг ФЛ, що є наслідком виникнення нових X-пасток, обумовлених вказаними структурами.

У **Розділі 3** розглядається полімеризація і аморфізація плівок фулеритів C_{60} при іонізаційному опроміненні. В роботі припускається, що основною причиною полімеризації структур при радіаційних пошкодженнях фулеренів C_{60} є утворення вільних радикалів на каркасі молекул та втілення атомів вуглецю у міжвузлові положення ґратки фулериту. Квантово-хімічні розрахунки показують, що, як і для атомів Ti і Sn, для атомів C також можливе утворення звичайних C_{60} -C(6,6), C_{60} -C(5,6) і полімерних комплексів C_{60} -C- C_{60} , виникнення яких сприяє появі полімеризації. Поява таких комплексів призводить до перебудови спектрів ІЧ-поглинання та КРС, яка в першу чергу, супроводжується розщепленням коливних смуг.

Крім того, полімеризація структур, що викликана появою ковалентної міжмолекулярної взаємодії при електронному опроміненні з енергією $E_e=1,8$ еВ, призводить до виникнення в спектрі рентгенівської дифракції максимуму (200), що можливо лише за умови призупинення за кімнатних температур обертання молекул C_{60} , розміщених у вузлах ГЦК ґратки. При збільшенні дози поглинання також відбувається підвищення фону, особливо у високочастотній області КРС, яке є наслідком гібридизації електронних станів при утворенні комплексів з радіаційно-індукованими міжвузловими атомами вуглецю C_{60} -C.

Більш суттєвою є радіаційно-стимульована перебудова полімеризаційної структури за значних флюенсів опромінення електронами. Водночас із зміною структури в плівках C_{60} при зростанні доз поглинання з'являється їх аморфізація як наслідок руйнування молекул C_{60} .

Із спектрів рентгенівської дифракції, рис.7, видно, що вже за малої дози поглинання (1,0 МГр) виникає структурний пік (200) та його другий порядок (400). Максимального значення цей пік досягає за дози поглинання 25 МГр.

Параметр ґратки збільшується від значення 1,421 нм у вихідному стані до величини 1,425 нм у випадку опромінення з дозою поглинання 6,0 МГр. За дози поглинання в плівках C_{60} одночасно відбувається два конкуруючі процеси, один з них пов'язаний з полімеризацією структури, який супроводжується асиметрією дифракційних піків, а другий обумовлений аморфізацією структури, яка призводить до зменшення ступеня кристалічності. Руйнування молекул C_{60} стає більш помітним за високих флюенсів. 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).

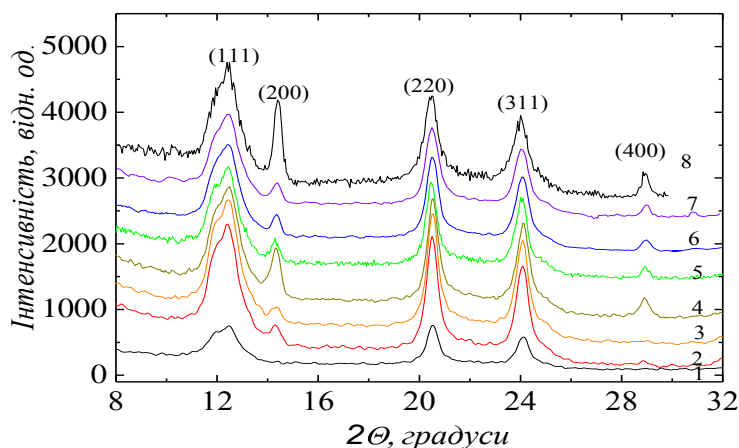


Рис.7. Спектри рентгенівської дифракції для плівки фулерита C_{60} у вихідному стані наплення (1) та після опромінення електронами з дозами поглинання 1,0 (2); 3,0 (3); 6,0(4); 10 (5); 13 (6); 20 (7) та 25 МГр (8) (Si(100), $d = 2$ мкм, $E_e = 1,8$ MeV, $\lambda_{CoK\alpha} = 0,17902$ нм).

Внаслідок аморфизації структури особливо суттєвими є зсув і розширення смуги $H_g(5)$ в спектрі КРС, яка обумовлена коливаннями $C=C$ зв'язків. З ростом дози поглинання поява додаткових Х-пасток, викликаних полімеризацією і аморфизацією структури, значно розширюється смуга ФЛ і відбувається суттєва перебудова спектру оптичної провідності, рис.8.

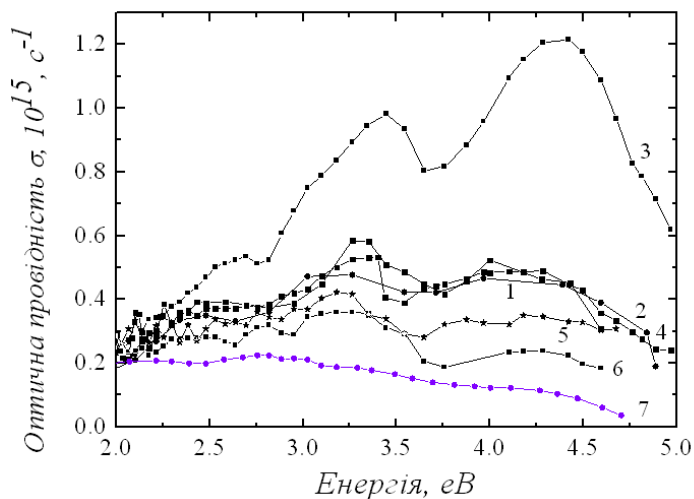


Рис.8. Спектри оптичної провідності для плівки фулерита C_{60} у вихідному стані наплення (1) та після опромінення електронами з дозами поглинання 1,0(2); 3,0(3); 6,0(4); 10(5); 13(6); 20(7) МГр. (Si(100), $d = 2$ мкм, $E_e = 1,8$ MeV).

За дози поглинання 20 МГр максимуми міжзонних переходів зникають, що є наслідком руйнації молекул C_{60} .

Аналогічні процеси полімеризації і аморфизації спостерігаються у випадку опромінення іонами Fe^+ і Ti^+ з енергіями 140 кеВ, за яких ядерні і електронні втрати в плівках C_{60} близькі. Для іонів Fe^+ при флюенсі $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² в результаті повної аморфизації структури спектр КРС зникає і з'являються широкі гало, які характерні для аморфного вуглецю та нанокластерів графіту. За менших доз поглинання

$1,2 \cdot 10^{12}$ і $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см² спектри КРС вказують на формування димерної, орторомбічної, тетрагональної і ромбоєдричної полімеризованих структур. Їх поява також підтверджується перебудовою піків рентгенівської дифракції та зміною величини параметрів ґраток.

Подібні результати трансформації процесів полімеризації і аморфізації структур одержані за різних флюєнсів у випадку опромінення іонами Ti^{+} .

У **Розділі 4** розглядається структурна сенсibiлізація карбазолмістких полімерів фулеренами C_{60} . Спектри ІЧ-поглинання для термічно напилених плівок нанокомпозитів полі(вініл)карбазолу (ПВК) з 0,5 і 3,0 ваг.% C_{60} вказують на значну перебудову відносної інтенсивності смуг $F_u(1)$ (527 см^{-1}) та $F_u(2)$ (577 см^{-1}), що є наслідком спотворень молекули, які виникають в результаті донор-акцепторної взаємодії з карбазольними ядрами (Cz) ПВК з утворенням комплексів з перенесенням зарядів (КПЗ). Їх поява підтверджується перебудовою спектрів оптичного поглинання, оптичної провідності та ФЛ. На рис.9 показано розклад спектрів ФЛ на компоненти для осаджених плівок ПВК та його нанокомпозитів з різним вмістом молекул C_{60} .

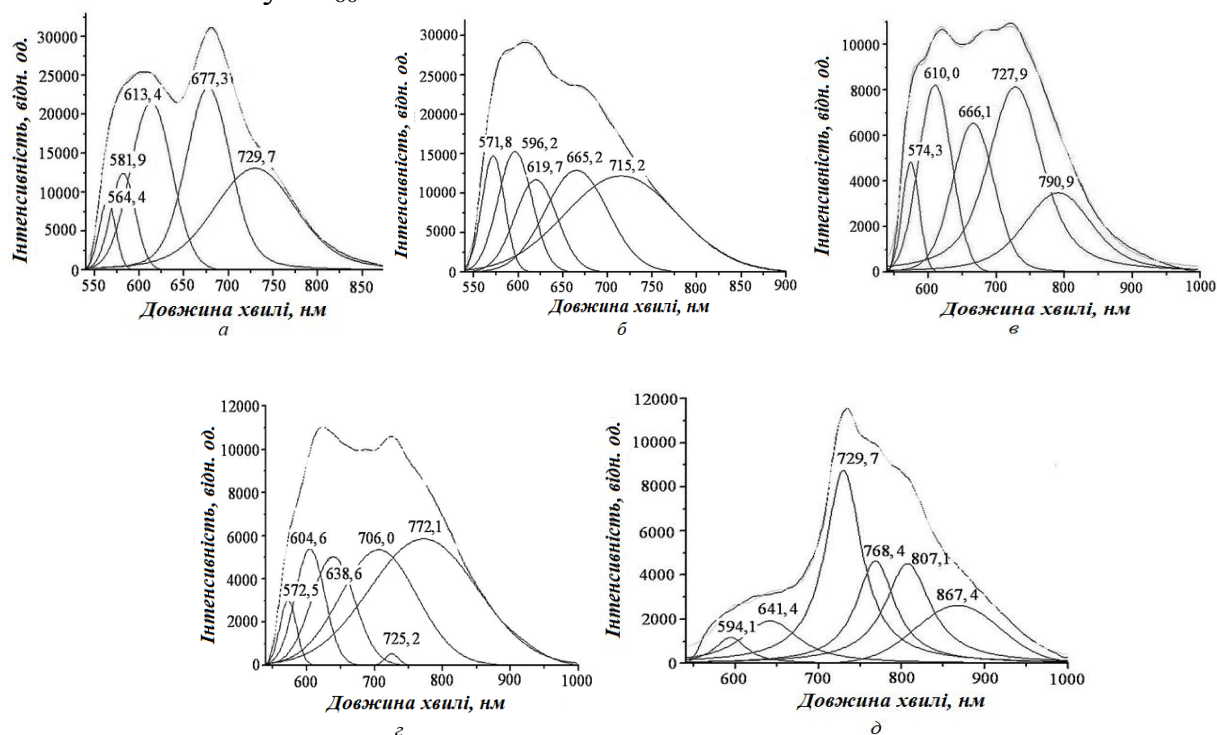


Рис.9. Розклад спектрів ФЛ на компоненти для осаджених плівок ПВК(а) та його нанокомпозитів з 0,5(б); 1,0(в); 2,0(г) та 3,0 ваг.% C_{60} (д) (Si(100), $d = 100\text{ нм}$, $\lambda = 351,1\text{ нм}$, $T = 7\text{ К}$).

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.

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.

За наявності КПЗ в системах полі-N-епоксипропілкарбазолу (ПЕПК) з молекулами C_{60} спостерігається суттєве зростання темнового та фотострумів із збільшенням напруженості електричного поля, рис.10.

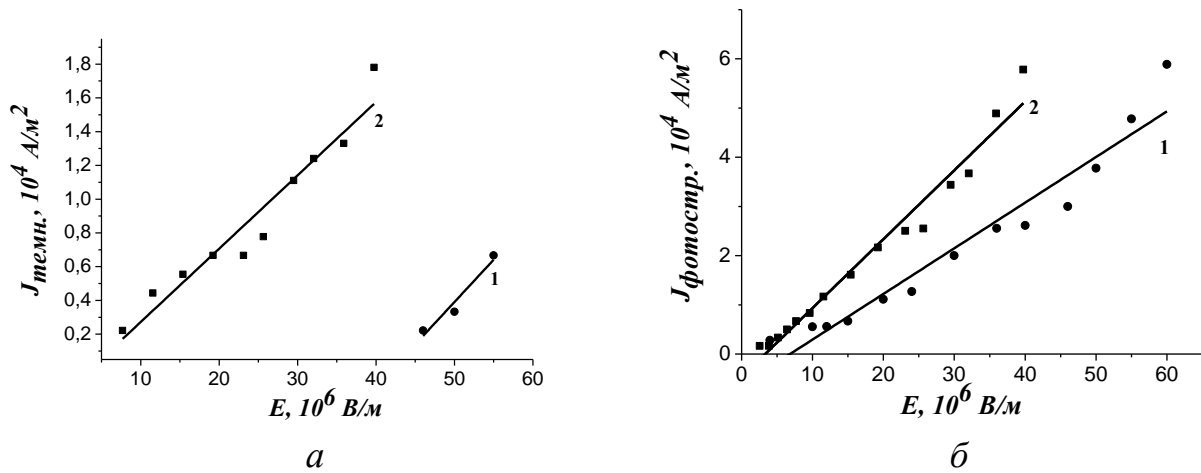


Рис.10. Польові залежності густин темнового (а) та фотострумів (б) для політої плівки ПЕПК з 0,1(1) та 3,0 ваг.% C_{60} (2), ($d=1$ мкм).

Очевидно, що таке зростання фотопровідності є наслідком утворення КПЗ, які одночасно відіграють роль центрів поглинання, центрів фотогенерації носіїв зарядів та приймають участь у сприянні дисоціації електрон-діркових пар (ЕДП) та їх транспорті по окремим зонам.

У випадку іонізаційного опромінення плівок нанокмполімеру ПВК з різним вмістом C_{60} електронами та іонами відбувається сильне розширення смуги ФЛ за рахунок появи випромінювальних компонент у довгохвильовій області (803, 898, 969 нм) внаслідок переходів з триплетних станів сенсibiliзуючої компоненти, радіаційно-стимульованої перебудови КПЗ, яка полягає у виникненні нових каналів дезактивації електронних збуджень, викликаних в тому числі в результаті деградації фотогенераційних центрів.

У **Розділі 5** розглянуто радіаційно-стимульовані перетворення у вуглецевих нанотрубках. Детальний розгляд елементів симетрії та форм коливань для крісельної (3,3) і зигзагної (3,0) одностінних вуглецевих нанотрубок показує, що розподіл фундаментальних коливних мод по симетрії за незвідними представленнями точкової групи P_{6h} запишеться:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{кол}} \quad 3,3 &= 2A_1^+ + A_1^- + A_2^+ + 2A_2^- + 2A_3^+ + A_3^- + A_4^+ + 2A_4^- + \\ &\quad + 4E_1^+ + 2E_1^- + 2E_2^+ + 4E_2^- \\ \Gamma_{\text{кол}} \quad 3,0 &= 2A_1^+ + A_1^- + 2A_2^+ + A_2^- + A_3^+ + 2A_3^- + A_4^+ + 2A_4^- + \\ &\quad + 3E_1^+ + 3E_1^- + 3E_2^+ + 3E_2^- \end{aligned}$$

Після виділення акустичних коливних мод і мод торсійного типу розподіл оптичних коливних мод має вигляд:

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

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

В спектрах КРС для обох типів нанотрубок активні 8 фундаментальних нормальних коливних мод

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

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

Хіральна анізотропія для ОВНТ, яка з'являється як наслідок зняття виродження коливної моди E_1^+ при згортанні графенового шару для крісельних і зигзагних нанотрубок та процеси подвійного електрон-фононного резонансного розсіяння призводить до тонкої структури смуги G тангенціальної моди E_{2g} і набору D, D', D'' та інших смуг, обумовлених присутністю в нанотрубках дефектів або деформацій. Смуга G в спектрі КРС розміщена біля 1595 см^{-1} , смуга D знаходиться поблизу 1350 см^{-1} , смуга D' розміщена біля 1620 см^{-1} .

Вже навіть за малих доз поглинання (0,5; 1,0; 1,5 і 2,0 МГр) електронного опромінення спостерігається перебудова спектрів КРС в областях радіальних дихальних мод та тангенціальної коливної моди ОВНТ, пов'язана з виникненням точкових дефектів і пошкоджень типу Стоуна-Уоллса. Опромінення терморозпушеного графіту, крім перебудови G смуги, призводить до змін в КРС в областях D- і D'-смуг.

Більш суттєві радіаційні пошкодження відбуваються в багатостінних вуглецевих нанотрубках, рис.11, після електронного опромінення із значними дозами поглинання.

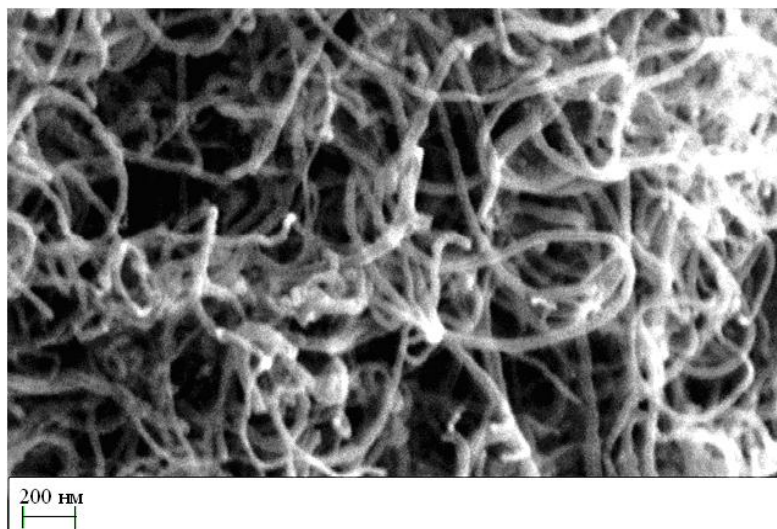


Рис.11. СЕМ зображення для БВНТ, синтезованих методом хімічного осадження.

З рис. 12 видно, що із збільшенням дози поглинання до 6,0; 8,0 і 10 МГр відбувається складна перебудова спектру рентгенівської дифракції, особливо в

області рефлексів (110) та (112), відповідальних за кореляцію в розміщенні окремих шарів нанотрубок.

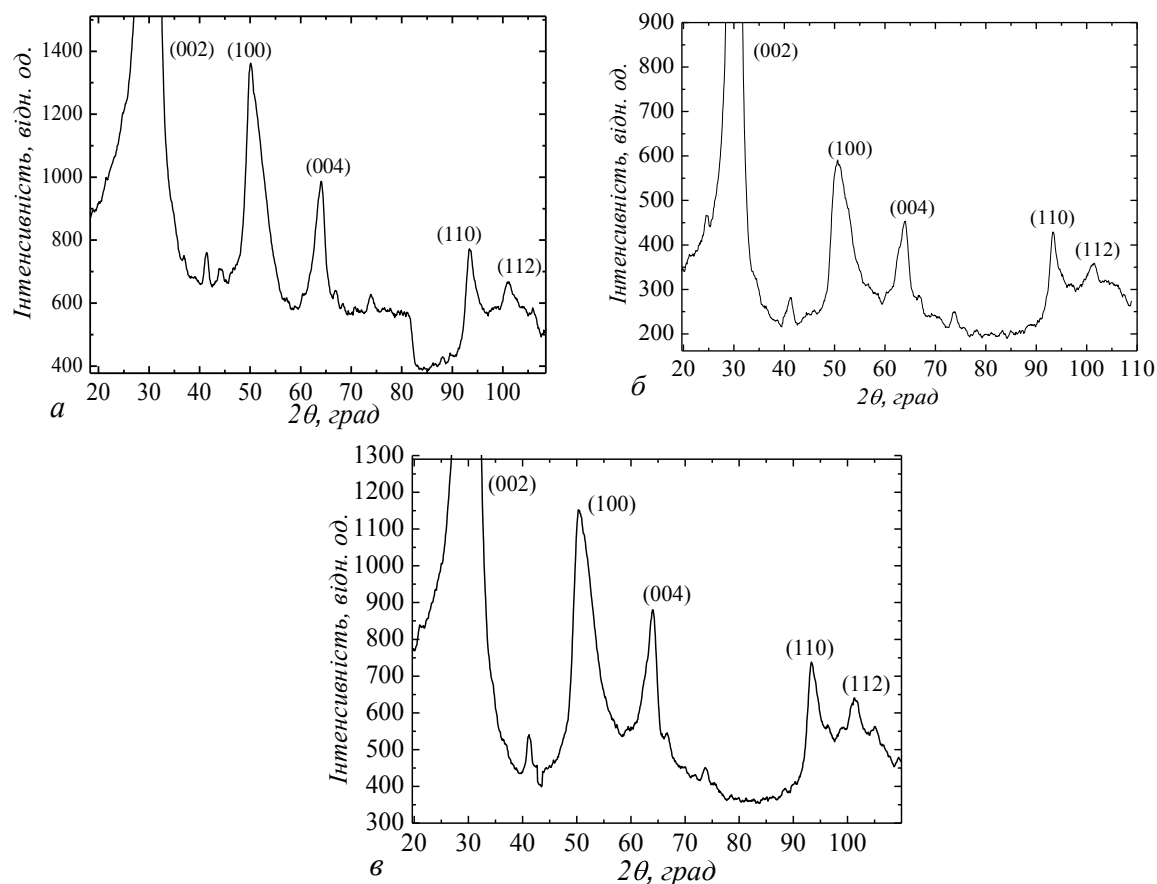


Рис.12. Спектри рентгенівської дифракції для БВНТ, синтезованих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, після електронного опромінення з дозами поглинання 6,0 (а), 8,0 (б) и 10,0 МГр (в) ($E_e = 1,8$ MeV, λ CoK $\alpha = 0,1790$ нм).

В таблиці 2 наведені зміни характеристик нанотрубок після електронного опромінення з різними дозами поглинання.

Таблиця 2.

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

Дані результати свідчать, що після доз 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, призводить до міжшарових зшивок, які сприяють упорядкуванню сіток, виникненню бівакансій, за допомогою яких заліковуються обірвані вуглецеві зв'язки і створюються радіаційно-індуковані дефекти Стоуна-Уоллса. Водночас міжвузлові атоми можуть призводити до зростання мікронапружень. В результаті радіаційних пошкоджень вже за малих доз поглинання відбувається перебудова спектрів КРС, особливо поблизу радіальних дихальних мод, G-, D-, D' та 2D смуг. На рис.13 представлено трансформацію спектрів КРС для БВНТ після електронного опромінення з різними дозами поглинання в околі D- і G-смуг.

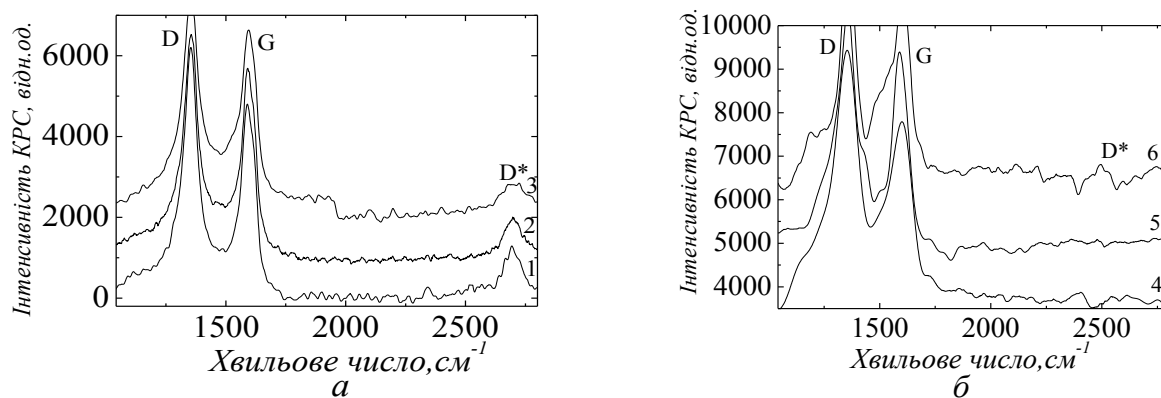


Рис.13. Спектри КРС для БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, в неопромінену стані (1) і після електронного опромінення при дозах поглинання 3,0 (2), 4,0 (3) (а) та 6,0 (4), 8,0 (5), 10,0 МГр (6) (б) ($\lambda = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeV).

Якщо у вихідному стані частота максимуму G-смуги відповідає 1589 см^{-1} , то при дозі поглинання $10,0\text{ МГр}$ вона становить 1605 см^{-1} . Після дози поглинання $4,0\text{ МГр}$ інтенсивність всіх смуг, включаючи G і D, починає різко падати, що свідчить про деградацію нанотрубок. Радіаційна деградація нанотрубок супроводжується сильними зміщеннями смуги D'. Крім того, в області G-смуги з'являється широке плече біля 1523 см^{-1} . Інтенсивність смуг G і D за дози поглинання $10,0\text{ МГр}$ стають співставимими. Таким чином, за доз поглинання до $4,0\text{ МГр}$ в більшій мірі проявляється міжшарове зшивання, а за великих доз поглинання $4,0 - 10,0\text{ МГр}$ переважають ефекти деградації нанотрубок, які супроводжуються значною перебудовою спектрів КРС. Водночас, навіть за великих доз поглинання впорядкована структура нанотрубок зберігається.

У випадку опромінення іонами Ti^+ з енергією $E_{\text{Ti}}=130\text{ кеВ}$ з флюенсом $4,2 \cdot 10^{14}\text{ іон/см}^2$ смуги D і G розширюються, що вказує на руйнування БВНТ.

У **Розділі 6** наведено результати досліджень радіаційно-стимульованих перетворень в нанокompозитах ізотактичного поліпропілену (і-ПП) з багатостінними вуглецевими нанотрубками.

При наповненні і-ПП нанотрубками структура його кристалічної компоненти зберігається моноклінною. В області концентрацій 0; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 і 5,0 ваг.% БВНТ параметри ґратки кристалічної фази змінюються мало. Водночас, із підвищенням вмісту БВНТ суттєво змінюється ступінь кристалічності. Різке падіння кристалічності спостерігається для нанокompозиту з 0,1 ваг.% БВНТ. Опромінення електронами при всіх дозах поглинання 0,2; 3,0 і 4,0 МГр призводить до зменшення ступеня кристалічності. Разом з тим, характер його змін залежить від вмісту нанотрубок. Розглянуті результати свідчать, що нанотрубки вносять механохімічну деструкцію макромолекул, розміщених в кристалічних областях, а опромінення лише її підсилює. Даний процес внутрішньомолекулярного дефектоутворення в кристалічних областях супроводжується міжмолекулярним зшиванням макроланцюгів в аморфній компоненті. Утворення просторових сіток призводить до значного збільшення мікротвердості. Разом з тим, при концентрації 0,5 ваг.% БВНТ мікротвердість падає внаслідок механохімічної руйнації макромолекул в кристалічній фазі нанотрубками. Таким чином, з одного боку, нанотрубки виступають центрами зародкоутворення кристалічних областей в аморфній фазі, а з іншого за рахунок механохімічного впливу здатні до руйнації макромолекул, особливо в кристалічній фазі. Іонізаційне опромінення в свою чергу може сприяти міжмолекулярному і внутрішньомолекулярному зшиванню макроланцюгів, а також прищепленню матричних макромолекул і БВНТ, що складним чином впливає на структурні і фізико-механічні властивості полімерних нанокompозитів з нанотрубками.

На рис.14 наведено спектри ІЧ-пропускання для нанокompозитів і-ПП з БВНТ. За малої концентрації нанотрубок (0,5 ваг.%) спостерігається суттєва перебудова спектру ІЧ-пропускання, яка свідчить про руйнування і-ПП.

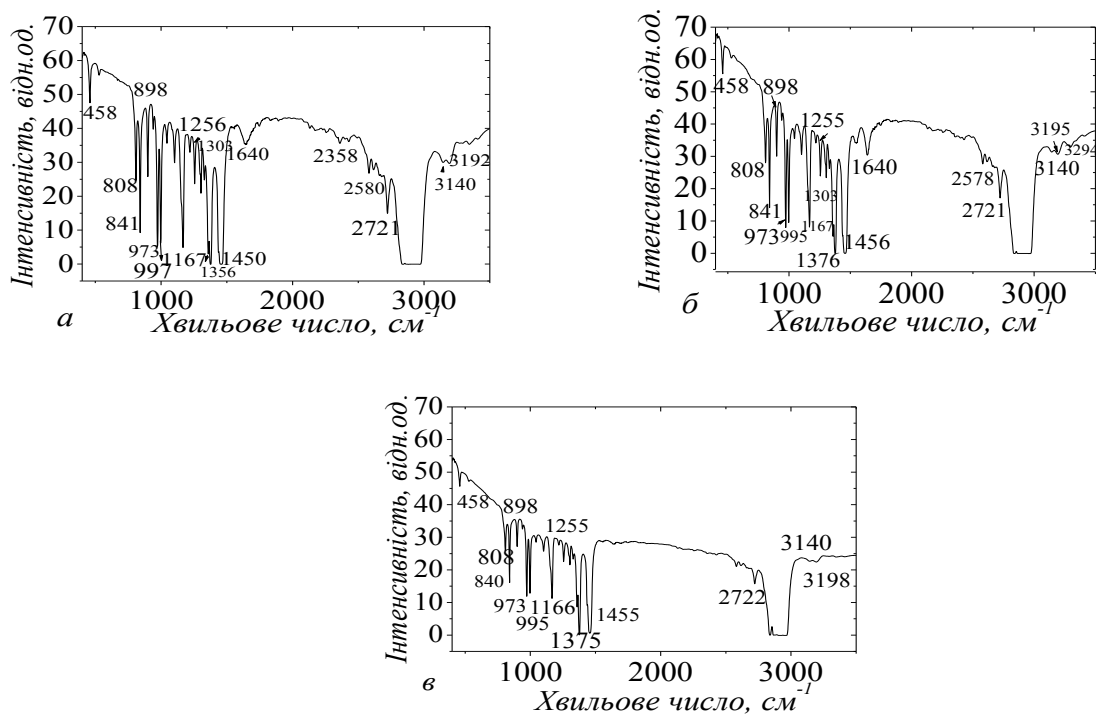


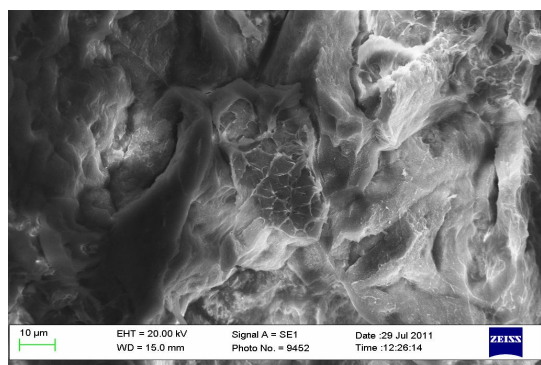
Рис.14. Спектри ІЧ-пропускання ненаповненого і-ПП (а) та його нанокompозитів з 0,5 (б) та 1,0 ваг.% БВНТ (в).

Таке руйнування призводить не лише до зменшення ступеня кристалічності, а також до зростання вмісту ненасичених $C=C$ зв'язків. Із збільшенням вмісту нанотрубок до 1,0; 3,0 і 5,0 ваг.% в спектрі КРС крім смуг, властивих і-ПП, виникають G-, D-смуги БВНТ, а також додаткова лінія біля 3078 см^{-1} , що характерна для коливань $=C-H$. Значної перебудови зазнають смуги 841 см^{-1} , яка відповідає спіральній конформації макромолекул, 973 , 998 , 1041 см^{-1} , що обумовлені валентними коливаннями $C-C$ зв'язків. Враховуючи, що у випадках наповнення і-ПП нанотрубками, електронне опромінення мало впливає на зміну спектрів ІЧ-поглинання та КРС в області ненасичених зв'язків, можна стверджувати, що полієнові послідовності відіграють незначну роль в будові і-ПП та його нанокомпозитів з нанотрубками. Вони виникають в незначній кількості лише в нанокомпозитах з великим вмістом (3,0 та 5,0) ваг.% БВНТ. Цей висновок також підтверджується поведінкою спектрів ФЛ для нанокомпозитів і-ПП з різним вмістом нанотрубок та після їх опромінення електронами з дозою поглинання 0,2; 3,0 і 4,0 МГр. Водночас із збільшенням дози поглинання спостерігається зміщення спектрів ФЛ у довгохвильову область, яке свідчить про формування в нанокомпозитах більш довгих полієнових послідовностей.

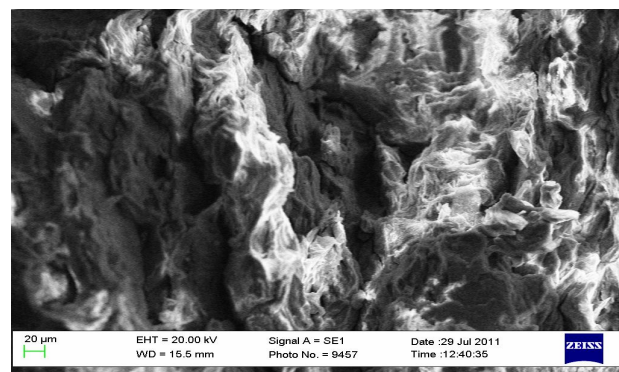
У **Розділі 7** визначено механізми радіаційної та механохімічної модифікації полієнових структур в полі(вініл)хлориді (ПВХ) та його нанокомпозитах з БВНТ.

На рис.15 наведено зображення СЕМ ПВХ та його нанокомпозитів з БВНТ.

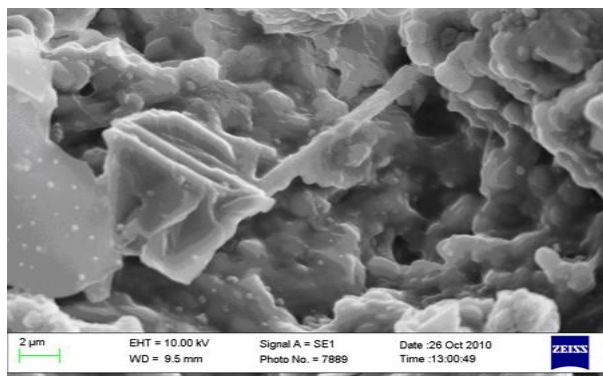
В нанокомпозитах зберігаються зв'язки нанотрубок, а також має місце добре змочування наповнювача макромолекулами полімерної матриці.



а



б



в

Рис. 15. СЕМ зображення ПВХ ($\times 10000$) (а) та нанокомпозитів ПВХ з 0,2 ваг.% ($\times 500$) (б) та 2,0 ваг.% БВНТ ($\times 10000$) (в).

Як і для ПВХ, в нанокompозитах в малій кількості зберігається кристалічна фаза. На рис.16 показано зміну ступеня кристалічності від вмісту нанотрубок.

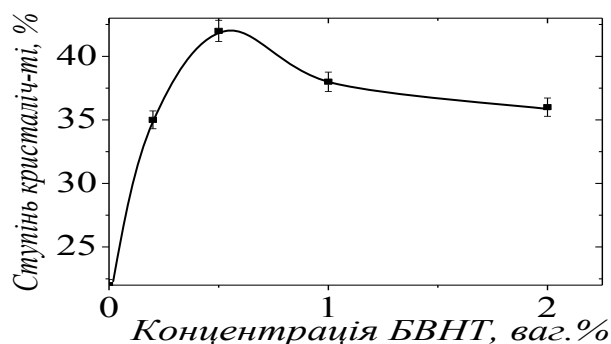


Рис.16. Залежність ступеня кристалічності від вмісту БВНТ в ПВХ.

У випадку електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр модуль Юнга у нанокompозитах з 0,2; 0,5; 1,0 і 2,0 ваг.% БВНТ падає, а мікротвердість зростає.

На рис.17 наведено спектри КРС для ПВХ та його нанокompозиту з 0,5 ваг.% БВНТ.

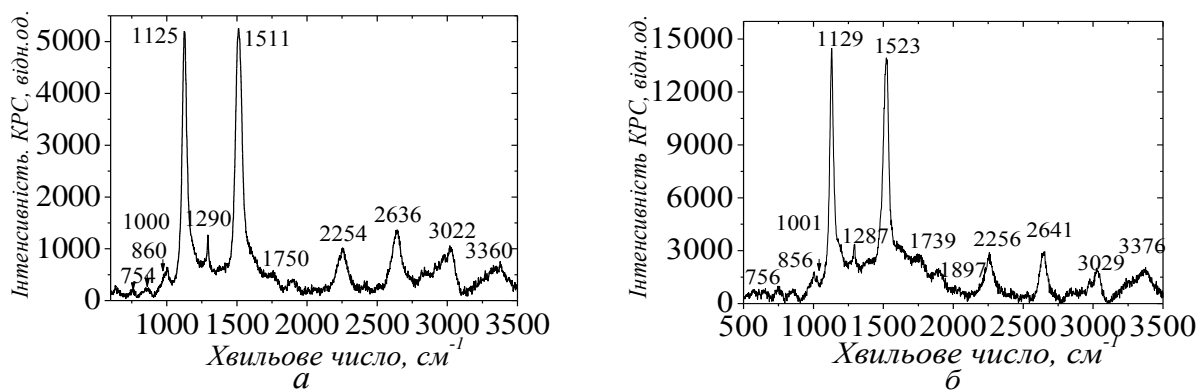


Рис.17. Спектри КРС ненаповненого ПВХ (а) та його нанокompозиту з 0,5(б) ваг.% БВНТ ($\lambda = 488 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ K}$).

Видно, що ПВХ належить до полівініленів з розвинутою системою поліспражених послідовностей. На це вказують інтенсивні смуги, що належать валентним коливанням розтягу $\nu(\text{C}-\text{C})$ біля $\nu_1 = 1125 \text{ см}^{-1}$, а також $\nu(\text{C}=\text{C})$ поблизу $\nu_2 = 1511 \text{ см}^{-1}$ полієнових структур. Крім цих ліній також спостерігаються вищі гармоніки та складені моди для $\text{C}-\text{C}$ і $\text{C}=\text{C}$ зв'язків в поліспражених системах. Скориставшись емпіричним виразом

$$\nu_2 = 1461 + 151,24 \exp(-0,07808n),$$

де n – число спряжених подвійних зв'язків $\text{C}=\text{C}$ у полієнових послідовностях, було встановлено. Показано, що основна доля полієнових послідовностей в ПВХ переважно характеризується значеннями $n=10$ і $n=16$. Водночас, існують послідовності з $n=29$ і $n=3$. В нанокompозитах нанотрубки внаслідок механохімічної деструкції та міжмолекулярних поперечних зшивок можуть протидіяти утворенню спряжених ланок. Дійсно, при наявності ПВХ з нанотрубками 0,5 ваг.% переважають послідовності з $n=11$. Наявність великого вмісту нанотрубок

(2,0 ваг.%) продовжує впливати на деструкцію головного ланцюга і формування полієнових структур, але вона зменшується в порівнянні з нанокompозитами з меншою концентрацією БВНТ.

Після опромінення електронами з дозою поглинання 0,05 МГр ПВХ та його нанокompозитів відбувається значне зменшення інтенсивності смуг КРС у всьому діапазоні частот, рис.18.

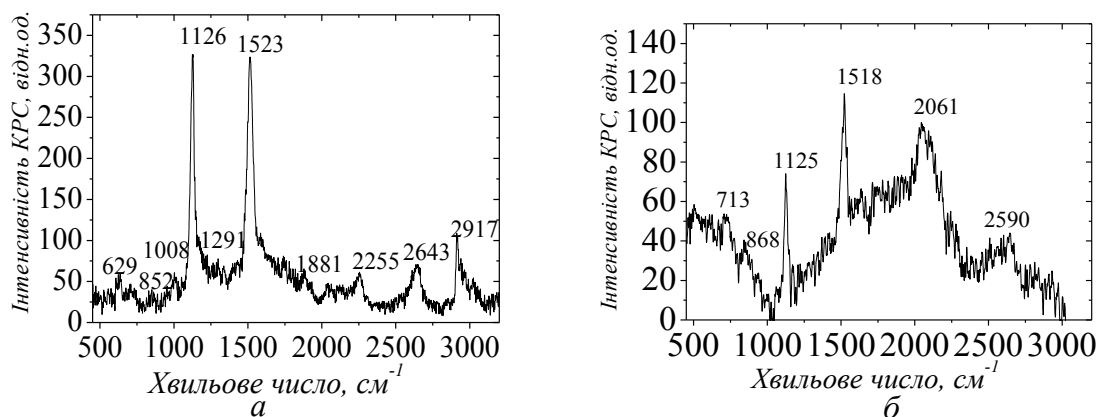


Рис.18. Спектри КРС ненаповненого ПВХ (а) та його нанокompозиту з 0,5 (б) ваг.% БВНТ після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр ($E_e = 1,8$ МеВ, $\lambda = 488$ нм, $T = 293$ К).

Наведений спектр КРС вказує на радіаційно-індуковане руйнування макромолекул ПВХ та полієнових послідовностей. Водночас, ці процеси руйнування протікають різним чином для нанокompозитів з малим і великим вмістом нанотрубок, що обумовлено відмінностями в механічних перенапруженнях С-С і С=С зв'язків в полієнових системах.

На рис.19 наведено спектри ФЛ для ПВХ і нанокompозиту з 2,0 ваг.% БВНТ.

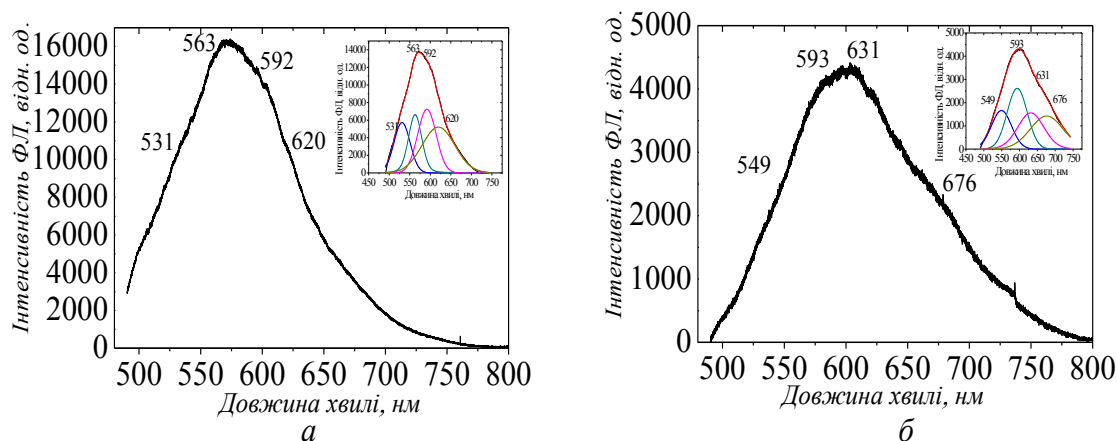


Рис.19. Спектри ФЛ ненаповненого ПВХ (а) і його нанокompозиту з 2,0 ваг.% (б) та їх розклад на компоненти ($\lambda = 488$ нм, $T = 293$ К).

Видно, що спектр ФЛ зосереджений в широкому діапазоні довжин хвиль від 500 до 800 нм. Разом з тим, в цьому спектрі можна виділити кілька компонент, які

можуть бути віднесені до випромінювальних переходів $\pi^* \rightarrow \pi$ в поліспряжених ланках з різними n . Варто відмітити, що наповнення нанотрубками призводить до гасіння ФЛ, яке виявляється найбільшим для нанокompозиту з 0,5 ваг.% БВНТ, що пов'язано з достатньою концентрацією нанотрубок та їх однорідним розподілом, який забезпечує ефективне прищеплення між компонентами і як наслідок значне гасіння ФЛ.

Структура спектрів ФЛ залежить від довжини хвилі збуджуючого світла, оскільки в цьому випадку центрами поглинання виступають карбонільні групи $C=O$ або поліспряжені фрагменти з малими значеннями n .

Із спектрів КРС та ФЛ витікає, що найбільша радіаційна руйнація поліспряжених ланок відбувається в нанокompозитах з 0,5 і 1,0 ваг.% БВНТ, що пояснюється значними механохімічними напруженнями зв'язків $C-C$ і $C=C$, викликаних гомогенною дисперсією нанотрубок, які сприяють їх радіаційним пошкодженням. Таке руйнування супроводжується перебудовою спектрів ФЛ, яка вказує на зміну величин n в опромінених нанокompозитах.

ВИСНОВКИ

1. У плівках фулеритів C_{60} домішкові атоми (А) мігрують з коефіцієнтом дифузії ($D_f = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$) та енергією активації ($Q = 0,20 \text{ еВ}$) 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 $C_{60}-C$, виникнення яких сприяє появі полімеризованих структур. З підвищенням дози поглинання вміст полімеризованих фаз зростає.
3. В плівках фулеритів C_{70} внаслідок радіаційно-стимульованого заповнення ГЦУ-гратки зміщеними 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 $C_{60}-C_{70}$ атомами Cd та опромінення плівок $C_{60}-C_{70}$, $C_{60}-C_{70}-Cd$ 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 (М) Cu , Fe , Sn , Ti , вказують на формування звичайних несиметричних $C_{60}-M(5,6)$, симетричних $C_{60}-M(6,6)$ та димерних комплексів $C_{60}-Sn-C_{60}$, $C_{60}-Ti-C_{60}$, 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 Bi в результаті відсутності відповідних комплексів з C_{60} не спостерігаються.

7. Квантово-хімічні розрахунки показують можливість утворення звичайних та димерних комплексів атомів вуглецю C з фулеренами C_{60} . Іонізаційне опромінення електронами з енергією $E=1,8$ MeV і дозами поглинання від 1,0 до 25 МГр та іонами Fe^+ , Ti^+ з енергією 140 KeV 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} -C, а також до аморфізації структури, яка супроводжується виникненням α -C фази, вміст якої зростає з підвищенням флюенса. Одночасно з розвитком аморфізації орторомбічна та тетрагональна полімеризовані фази зберігаються.

8. В плівках наноккомпозитів 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 нормальних коливань крісельної (3, 3), зигзагної (3, 0) C-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 розсіювання електронів на фононах точки К границі зони Бриллюена з подальшим або попереднім розсіюванням 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 аморфізації даних нанотрубок, викликані деградацією структури.

11. В наноккомпозитах 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 полієнових послідовностей різної довжини.

12. Із зміною вмісту БВНТ в наноккомпозитах 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 наноккомпозитів. Радіаційно-стимульоване спряження гетерогенних компонент та зшивання прохідних макромолекул супроводжується значним зростанням мікротвердості.

13. Із підвищенням вмісту БВНТ в нанокompозитах ПВХ та при іонізаційному опроміненні електронами відбувається перебудова довжин полієнових π -спряжених систем, яка обумовлена їх механохімічною та радіаційно-стимульованою деструкцією.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях:

1. "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, V. A. Tatarenko // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials, Kiev: ANEU, 2005.— P. 582–583.
2. Radiative Recombination of Frenkel Excitations in Solid C_{60} Under Radiation Damages / O.P. Dmyternko, N.P.Kulish, N.M.BelyiI. N. Dmytruk, Yu. I. Prylutskyu, Ya. I. Vertsimakha, A. E. Pogorelov, V. V. Shlapatskaya, P. Sharff, T. Braun // Mol. Cryst. Lig. Cryst. – 2005. – V.426, – P. 179 – 186.
3. Радиационные повреждения и оптические свойства твердых пленок C_{70} / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий Н.М. Белый, И.Н. Дмитрук, В.С. Стащук, В.Г. Порошин, В.В. Шлапацкая, П. Шарф // ВАНТ. – 2005. – №5. – С.44–48.
4. Электронная структура твердых пленок $C_{60} - C_{70}$ и $C_{60} - C_{70} - Cd$ при радиационных повреждениях / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий Н. М.Белый, В. С. Стащук, А. Е. Погорелов, В. Ф. Мазанко, В. В. Шлапацкая, Д. В.Щур, П. Шарф // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, – 2005. – Т.3, №1. – С. 113–121.
5. Mazanko V.F. ^{63}Ni diffusion in C_{60} fullerite / V.F. Mazanko, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, A.E.Pogorelov, V.V.Lizunov // Functional Mater. 2006. V.13, №3. –P. 531–533.
6. Оптична провідність твердих фулеренів C_{60} при легуванні / О.П. Дмитренко, В.С. Стащук, О.Л. Павленко, В. І. Попенко // Вісник Київського універс. Серія: фізико–математичні науки. – 2006.–вип.2.– С.407–412.
7. Полимеризация пленок C_{60} , легированных атомами меди / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый, В.С. Стащук, В. И. Попенко, Е. Л. Павленко, Э. М. Шпилевский // Сб. Углеродные наночастицы в конденсированных средах.– Минск.– 2006. – С.292–297.
8. Dose Dependences of the Optical Properties of Fullerene Films Subjected to the Electron Irradiation / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, N.M. Belyi, Yu.I. Prylutskyu, L.V. Poperenko, V.S. Stashchuk, V.G. Poroshin, E.L. Pavlenko, V.V. Shlapatskaya, H. Bernas, P. Scharff// Thin Solid Films – 2006. – V. 495. – P. 365–367.
9. Changes in Crystal Structure of Fullerene Films at Alloying and Radiation Defect Formation / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I Prylutskyu, Yu.E.Grabovskiy, E.L.Pavlenko, V.G.Poroshin, T.V.Rodionova, L.V.Poperenko,

- V.S.Stashchuk, V.V.Shlapatskaya, P. Scharff // *Functional Materials* – 2006. – V.13, No. 3. –P. 406–410.
10. Хіральна анізотропія коливальних мод вуглецевих нанотрубок та її прояв у спектрах комбінаційного розсіяння світла / В.О. Губанов, М.М. Білий, О.П. Дмитренко С. В. Ковригін, Л. О. Комарова, М. П. Куліш, С. В. Лізунова, В. В. Покропивний // *Вісн. Київськ. універс., сер.: фіз.–мат. науки.* – 2006. – №2. – С. 385–406.
 11. Раманівська спектроскопія, структура турбостратного графіту і багатостінних вуглеродних нанотрубок при опроміненні/ С.В. Лізунова, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Л. А. Булавін, М. М. Білий, Л. О. Комарова, В. О. Губанов, Ю. І. Прилуцький, Е. В. Прилуцький, В. В. Шлапацька // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2006.–V.4, №4.– P. 1063–1072.
 12. Radiation damage to multi –walled carbon nanotubes and their Raman vibrational modes / O. Dmytrenko, M. Kulish, U. Ritter P. Scharff, C. Siegmund, Yu.I. Prylutsky, N.M. Belyi, V.A. Gubanov, L.I. Komarova, S.V. Lizunova, V.G. Poroshin, V.V. Shlapatskaya, H. Bernas // *Carbon.*– 2006.– V. 44.– P. 2694–2700.
 13. Оптические свойства пленок фуллеренов C₆₀, интеркалированных атомами меди / В.И. Попенко, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, В. С. Стащук, Н. М. Белый, С. Г. Розуван, Л. А. Булавин, В. Б. Молодкин, Э. М. Шпилевский // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*– 2007.– Т.5, №1– С.241–250.
 14. Interband Electron Transitions in the Alloyed C₆₀ Films with the Ionic Defect Formation / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutsky, N.M. Belyi, L.V. Poperenko, V.S. Stashchuk, E.L. Pavlenko, A.E. Pogorelov, N. S. Anikina, D.V. Schur // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials.* – 2007. – P. 111–118.
 15. Фотопроцеси в плівках карбазолмістких молекулярних комплексів з фулеренами / Л.А. Булавін, О.П. Дмитренко, М.А. Заболотний, М.М.Білий, О.С.Кобус, М.П.Куліш, Ю.І.Прилуцький, В.С.Стащук, С.Л.Студзинський, Д.О.Грінько // *Фізика і хімія твердого тіла* – 2007. – Т.28, № 3. – С. 544–549.
 16. Process of thermalization of charges carriers in organics molecular semiconductors / M. Kulish, O. Dmytrenko, M. Zabolotny, Yu. Barabash, V. Kharkyanen, E. Kobus, N. Sokolov // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології,* – 2007. – Т.5, № 2. – С.641–648.
 17. Radiative recombination of the PVK/C₆₀ molecular complexes with the radiation damages / E.S. Kobus, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutsky, N.M. Belyi, V.G. Syromyatnikov, S.L. Studzinsky, M.A. Zabolotny, D.A. Gryn'ko, D.V. Shchur, V.V. Shlapatskaya// *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectr.* – 2007. – V.10, №4. – P.67–71.
 18. 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, С. В.Ковригін, Л. О. Комарова, М. П. Куліш,

- С. В. Лізунова, В. В. Покропивний, Т.А. Скіпа // Вісн. Київськ. універс., сер.: фіз.-мат. науки. – 2007. – №1. – С. 320–335.
19. Raman scattering of the irradiated single-walled carbon nanotubes / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutsky, N. M. Belyi, S. V. Lizunova, P. Scharff, U. Ritter, J.-E. Wegrowe // E. Phys. Chem. Appl. Nanost. World Sci. Publ. Comp. – 2007. – P. 249–253.
 20. Дефекты структуры многослойных углеродных нанотрубок / Л.В. Диякон, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н. А. Гаврилюк, Н. М. Белый, Ю. Е. Грабовский, В. Б. Молодкин, Г. П. Приходько, Ю. И. Семенов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2007. – Т.55, вып.1. – С. 233–240.
 21. Polymerization of the C_{60} Fullerene Films, Doped by the Copper and Titanium Atoms / O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, V.I. Popenko, V. S. Stashchuk, M. M. Biliy, Yu. I. Prylutsky, V. V. Shlapatskaya, E. M. Shpilevskiy // Металлофиз. новейшие технол.–2008. –Т.30, №7. –С.915–922.
 22. Електронна та коливна структура плівок C_{60} з металами / Л.А. Булавін, О.П. Дмитренко, М.М. Білий, М.П.Куліш, В.І.Попенко, Ю.І.Прилуцький, В.С.Стащук, О.Л.Павленко, О.Є.Погорелов, Е.М.Шпилевський, П.Шарф // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №2. –С.328–332.
 23. Полимеризация плёнок фуллеренов, допированных атомами металла / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, В.И. Попенко, М. А. Заболотный, Н. М. Белый, Ю. И. Прилуцкий, Э. М. Шпилевский, В. В. Шлапацкая // Материалы, структурированные углеродными наночастицами. – Минск. – 2008. – С.88–95.
 24. The electronic state of fullerenes doped by oxygen / O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, Yu.I. Prylutsky, T.V. Rodionova, T.D. Shatniy, U. Ritter, L. Carta-Abelmann, P. Scharff, T. Braun // Thin solid films. – 2008. – V. 516. – P. 7937–7941.
 25. Radiation-Induced Modification of Structure and One-electron Elementary Excitations of C_{60} Fullerene Films / E.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish Yu. I. Prylutsky, N.M. Belyi, V. S. Stashchuk, V.V. Shlapatskaya, U. Ritter, P. Scharff // Materials Science. – 2008. – N. 1. – P. 3–7.
 26. Радиационные повреждения пленок C_{60} при дозовых нагрузках, создаваемых электронным облучением / О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий, Е.Л. Павленко, В.И. Попенко, Ю.Е. Грабовский, В.С. Стащук, Н.М. Белый, Т.В. Родионова, В.В. Шлапацкая, П. Шарф // ВАНТ. – 2008 – №2. – С. 48–52.
 27. Спектральна залежність фотогенерації в фулереномістких аморфних молекулярних напівпровідниках / М.А. Заболотний, М.П. Куліш, О.П. Дмитренко, В. М. Харкянен, Ю. М. Барабаш, О. С. Кобус, К. В. Стасюк // Вісник Київського університету. Серія: фізико – математичні науки. – 2008. – вип.1. – С. 202 – 207.
 28. Photostimulated processes in PVK- C_{60} nanocomposites / M.A. Zabolotnyi, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu. L. Prylutsky, Yu. M. Barabash, D. A.

- Grynko, N. M. Biliy, E. S. Kobus, E. L. Pavlenko, O. P. Olasiuk, U. Ritter, P. Scharff // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – V.497. – P.84[416]–92[424].
29. Модель диссоциации электрон–дырочной пары в супрамолекулярных фоточувствительных полупроводниках / М.А. Заболотный, Н.П. Кулиш, О.П. Дмитренко, Е. С. Кобус, Ю. М. Барабаш // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології.* – 2008. – Т.6, №4. – С.1043–1057.
 30. Kinetics of Thermalization of Electric Charge Carriers in 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.
 31. Radiation damage of isotactic polypropylene composites with multi-walled carbon nanotubes / L.V. Diyakon, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I.Prylutsky, Yu.E.Grabovskiy, N.M.Belyy, S.A.Alekseev, A.N.Alekseev, Yu.I.Sementsov, N.A.Gavrylyuk, V.V.Shlapatskaya, L.Valkunas, U.Ritter, P.Scharff // *Functional materials.*– 2008.–V.15, №2.– P. 169–174.
 32. Оптическая нелинейность полученного напылением ПВК, допированного фуллеренами C₆₀ / Ю. М. Барабаш, В. Н. Харкянен, Д. А. Гринько, М. А. Заболотный, Н. П. Кулиш, О. П. Дмитренко, Н. М. Белый // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2009. – Т.7, № 1. – С.147–156.
 33. Спектральна залежність квантового виходу фотогенерації в аморфних молекулярних напівпровідниках (AMH) / М.А. Заболотний, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Ю.М. Барабаш, В.М. Харкянен, О.С. Кобус // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2009. – Т.10, №2. – С.258–264.
 34. Трехуровневая модель фотоиндуцированных структурных изменений в реакционных центрах биомолекул / М.П. Заболотный, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Э. Л. Мартинчук, Н.И.Соколов, Ю. И. Прилуцкий, А. П. Оласюк // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* –2009. – Т.7. №3. – С.803–812.
 35. Structure and vibrational properties of multi-walled carbon nanotubes irradiated with high-energy electrons / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, N.M. Belyi, S. V. Lizunova, Yu. I. Prylutsky, V. V. Shlapatskaya, Y. M. Strzhemechny, U. Ritter, P. Scharff// *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostr.* – 2009. – V.17 – P. 123–134.
 36. Радиационная модификация физико–механических свойств изотактического полипропилена с многостенными углеродными нанотрубками / Т.Н. Пинчук, Т.П. Диденко, О.П. Дмитренко Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий, Ю.Е. Грабовский, Ю.И. Семенов, В.В. Шлапацкая // *ВАНТ.* – 2009. – № 4–2, С. 275–278.
 37. Тонка структура смуг у коливальних спектрах фулериту C₆₀ / М.С. Корнієнко, М.П. Куліш, С.А. Алексєєв, О. П. Дмитренко, О. Л. Павленко // *Український фізичний журнал.* – 2010.– №6.–С. 733–740.
 38. Fine Band Structure of the Vibrational Spectra of Fullerite C₆₀ and Enhancement of Intermolecular Interaction in High-Temperature Phase / O.P. Dmytrenko, N.E. Kornienko, N.P. Kulish S. A. Alekseev, E. L. Pavlenko // *Optics and Spectroscopy.* – 2010.– V. 109. – №5. – P. 742–752.

39. Нелинейные оптические свойства нанокомпозитов ПВК–C₆₀/ М.А. Заболотный, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый, Е.В.Стасюк, Ю.М.Барабаш, Г.И. Довбешко, Е.М. Фесенко, Ю.П. Пирятинский, Д.А. Гринько // ФТТ. – 2010. – Т.52, вып.4. – С. 826–830
40. Strength Improvement of iPP/MWCNT Nanocomposites / O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyi, Yu. E. Grabovskiy, N.M. Belyi, T.N. Pinchuk, A.N. Alekseev, Yu. I. Sementsov, N.A. Gavrylyuk, V.V. Shlapatskaya [et al.] // Polymer Composites. – 2010. – V.31, №1. – P. 179–184.
41. Radiation modification of polyvinyl chloride nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes / U. Ritter, P. Scharff, O.P. Dmytrenko, T.N. Pinchuk, L.A. Bulavin, M.P. Kulish, Y. I. Prylutskyi, M.A. Zabolotnyy, Y. E. Grabovsky, M.M. Bilyy, A.G. Rugal, A.M. Shut V.V. Shlapatska // Modifizierung von Polyvinylchlorid–Nanokompositen mit mehrwandigen Kohlenstoff nanoröhren durch Bestrahlung. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Materials Science and Engineering Technology. – 2010. – V.41, №8. – P. 675–681.
42. Полимеризация фуллеритов C₆₀ при легировании атомами металлов / Е.Л. Павленко, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, В. А. Брусенцов, Н. Е. Корниенко, В. В. Стрельчук, Э. М. Шпилевский// Сб. науч. статей «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. «Изд. Центр БГУ» Минск.– 2011.– С.92–97.
43. Хімічна взаємодія та полімеризація у плівках C₆₀–Sn / О. Л. Павленко, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко, М. Є. Корнієнко, А. І. Момот, В. А. Брусенцов, Ю. Є. Грабовський, Е. М. Шпілевський, В. В. Стрельчук, О. Д. Рудь, В. М. Ткач// Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т.9. №2. – С. 291–306.
44. Гібридизація компонент у тонких гранульованих плівках нанокомпозиту C₆₀–Cu / О.П. Дмитренко, О.Л. Павленко, М.П. Куліш М. Є. Корнієнко, В. А. Брусенцов, М. А. Заболотний [та ін.] // Український фізичний журнал. – 2011.– №6. – С.832–841.
45. Polymerization of C₆₀ Fullerene Films under Doping by Indium Atoms / O.P. Dmytrenko, O.L. Pavlenko, M.P. Kulish, M. Ye. Korniyenko, Yu. I. Prylutskyi, M. M. Belyi, O. D. Rud, E. M. Shpilevsky // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2011.– V. 19.– P. 1–5.
46. Комплексоутворення та полімеризація фулеритів C₆₀ при легуванні металами / О. Л. Павленко, О. П. Дмитренко, М. П. Куліш, Ю. Є. Грабовський, В. А. Брусенцов, М. Є. Корнієнко, А. І. Момот, А. С. Ніколенко, В. М. Ткач, О. М. Рудь, Е. М. Шпілевський// Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, –2011. – Т.9, №3. – С. 691–718.
47. Радіаційні пошкодження та полімеризація плівок фулеритів C₆₀ при опроміненні іонами Ti / О.Л. Павленко, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, М.Є. Корнієнко, М.А. Заболотний, Ю.Є. Грабовський, В.А. Брусенцов, Т.В. Родіонова, Б.М. Романюк, І.М. Хацевич, В.В. Стрельчук // ВАНТ. –2011.– №2.– С. 22–27.

48. Физические процессы в термопластических темплатах / М.А. Заболотный, М.Ю. Барабаш, О.П. Дмитренко, М.П.Кулиш, Ю. М. Барабаш, Д.О. Гринько// Полимерный журн. – 2011. – Т.33, №. 4. – С.361–369.
49. Физические процессы в электростатических планарных темплатах, формирующихся тангенциальными силами / М.А. Заболотный, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш Д.О. Гринько, М.Ю. Барабаш // Полимерный журн. – 2012. – Т.34, №3. – С. 298–305.
50. Планарные темплаты на фоточувствительных нанокompозитных термопластических слоях / М.А. Заболотный, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Д. О. Гринько, М. Ю. Барабаш [и др.] // Нанотехника. – 2012. – №4. – С. 3–7.
51. Фотогенерація носіїв заряду в плівках нанокompозитів ПЕПК–C₆₀ / М. А. Заболотний, А. Ю. Сорока, О. П. Дмитренко, М. П. Куліш, Ю. М. Барабаш, М. О. Давиденко, С. Л. Студзинський, О. П. Оласюк, О. М. Парата// Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – Т.10, № 3. – С. 519–531.
52. 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, В. В. Стрельчук Сб. научных статей “Углеродные наночастицы в конденсированных средах”. – 2013 –С. 251–256.
53. Корреляция реологических и фотофизических характеристик слоев ПЕПК–C₆₀ / А.П. Оласюк, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, М. А. Заболотный, Е. Л. Ефимов // Сб. научных статей “Углеродные наночастицы в конденсированных средах”, Минск. – 2013. – С.315–320.
54. О механизме фотогенерации носителей заряда в композитах ПЕПК–C₆₀ / Н.П. Кулиш, О.П. Дмитренко, Н.А. Давиденко_А.П. Оласюк, А.В. Демченко // ФТТ. – 2013. – Т.55, вып.8. – С.1626–1632.
55. Морфологія та структура нанокompозитів поліетилену високого тиску з багатостінними вуглецевими нанотрубками під опроміненням / Т.М. Пінчук–Ругаль, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Ю.Є. Грабовський, М.А. Заболотний, О.Г. Ругаль, Є.П. Мамуня, В.В. Левченко, В.В. Шлапацька, В.М. Ткач // ВАНТ.– 2013. № 5 (87).– С. 173–177.
56. Radiation technologies of polymer composites properties modification / Т.М. Pinchuk–Rugal, О.Р. Dmytrenko, М.Р. Kulish, Yu. Ye. Grabowskiy, М. А. Zabolotniy, V. V. Strel'chuk, А. S. Nikolenko, Yu. I. Sementsov, Ye. P. Mamunya // Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Nanotechnology in the Security. Springer. – 2013.– P.69–77.
57. Радіаційна модифікація нанокompозитів поліетилену з багатостінними вуглецевими нанотрубками / О.С. Ничипоренко, Т.М. Пінчук-Ругаль, Д.О. Ковальова, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Є.П. Мамуня, В.В. Левченко, В.В. Шлапацька // ВАНТ. – 2014. – №4(92). – С. 44–48.
58. Shape and location of multiple charge carriers in limar π-systems / O.S. Nychyporenko, O. P. Melnyk, O. Viniychuk, T. M. Pinchuk-Rugal, V. A.

- Brusentsov, E. L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, N. Kulish and O. Kachkovsky // *Int. J. Quant. Chem.* – 2014, V.114. – P.416–428.
59. Electron structure and nature of electron transitions of squaraine and thiosquaraine as well as their 1,2 osomers // V.V. Kurdyukov, O.I. Tolmachev, O.P. Dmytrenko, O.D. Kachkovsky, E.L. Pavlenko, N.P. Kulish, R.S. Iakovyshen, V.A. Brusentsov, M. Seryk, A.I. Momot // *J. Mol. Struct.* – 2014. – V.1076. – P.583–591.
 60. Радіаційно-індукована полімеризація і пошкодження плівок фулеритів C_{60} іонаме Fe / О.П. Дмитренко, В.А. Брусенцов, О.Л. Павленко, М.П. Куліш, Т.О. Буско, Ю.Е. Грабовський, М.А. Заболотний, В.В. Стрельчук, Б.М. Романюк // *ВАНТ.* – 2015. – №5(99). – С.8-14.
 61. Деструкція багатостінних вуглецевих нанотрубок при радіаційних пошкодженнях електронним опроміненням / Т. М. Пінчук-Ругаль, О. П. Дмитренко, М. П. Куліш, Л. А. Булавін, О. С. Ничипоренко, Ю. Є. Грабовський, О. Г. Ругаль, М. А. Заболотний, М. М. Білий, В. В. Шлапацька, С. В. Лізунова // *Ядерна фізика та енергетика.* – 2015. – Т.16, №3. – С.230–237.
 62. Radiation-induced damages in multi-walled carbon nanotubes at electron irradiation / T.M. Pinchuk–Rugal, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, L. A. Bulavin, O.S. Nychyporenko, Yu.E. Grabovskyi, M. A. Zabolotnyi, V. V. Strelchuk, A.S.Nikolenko, V.V. Shlapatska, V. M. Tkach// *Ukr. J. Phys.* – 2015. – V.60, №11. – P. 1150–1154.
 63. Радіаційні пошкодження нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену з багатостінними вуглецевими нанотрубками / Т.М. Пінчук-Ругаль, О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Ю.Є. Грабовський, О.С. Ничипоренко, Ю.І. Семенцов, В.В. Шлапацька // *ВАНТ.* – 2015. – № 2(96). – С.10–17.
 64. Структура та електронні властивості нанокомпозитів ПВХ з вуглецевими нанотрубками при опроміненні / Т. М. Пінчук-Ругаль, О. П. Дмитренко, М. П. Куліш, О. С. Ничипоренко, Ю. Є. Грабовський, В. В. Стрельчук, А. С. Ніколенко, М. І. Шут, В. В. Шлапацька// *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2015. – Т.13, №2. – С.325–336.
 65. Патент на винахід №98078. Україна. Спосіб визначення поглинутої дози радіоактивного опромінення металами/ О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, М.А. Заболотний, А. П. Онанко, Ю. М.Барабаш, Т. О. Буско, В. А. Брусенцов. Зареєстровано у Держреєстрі патентів України на корисні моделі 10.04.2011р.
 66. 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, Є. Л. Мартинчук, Д. О. Гринько, Т. О. Буско, О. П. Оласюк. Зареєстровано у Держреєстрі патентів України на корисні моделі 26.04.2011.
 67. 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, М. П. Куліш, Е. Л. Мартинчук, П. Ю. Кобзар, М. О. Кузьменко. Зареєстрована у Держреєстрі патентів України на корисні моделі 24.09.2013.

АНОТАЦІЯ

Дмитренко О.П. Радіаційно-стимульовані перетворення у вуглецевих нанотрубках та нанокомпозитах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2015.

Дисертаційна робота присвячена встановленню механізмів радіаційно-стимульованого впливу на полімеризацію і аморфізацію в плівках фулеритів C_{60} і C_{70} , в тому числі легованих нелужними металами, структурну сенсibilізацію карбазолмістних полімерів, допованих молекулами C_{60} , дефектні стани в нанотрубках та лінійних поліспряжених системах нанокомпозитів ізотактичного поліпропілену (і-ПП), полі(вініл)хлориду (ПВХ) з багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ).

Квантово-хімічні розрахунки для систем молекул C_{60} з нелужними металами Sn, Ti, Fe, Cu, In, Bi свідчать про можливість утворення звичайних та димерних комплексів. Найбільш стабільними серед них виявилися полімерні комплекси C_{60} -Sn- C_{60} і C_{60} -Ti- C_{60} . В плівках фулеритів C_{60} з нелужними металами формуються полімеризовані структури, тип і ступінь яких залежить від утворення комплексів.

У випадку іонізаційного опромінення електронами та іонами в плівках фулеритів C_{60} одночасно протікають процеси полімеризації і аморфізації. Останні переважають за значних флюенсів.

Радіаційно-стимульовані перетворення в плівках нанокомпозитів карбазолмістких полімерів з фулеренами C_{60} , вуглецевих нанотрубках, нанокомпозитів і-ПП, ПВХ з БВНТ приводять до перебудови і деградації КПЗ, виникнення дефектів Стоуна-Уоллса, міжшарового зшивання графенових сіток, деструкції полієнових структур, ступінь якої залежить від механохімічних пошкоджень макромолекул полімерів вуглецевими нанотрубками.

Ключові слова: молекули C_{60} , C_{70} , фулерити, полімеризація структури, аморфізація структури, легування плівок, нелужні метали, іонізаційне опромінення, радіаційні пошкодження, радіаційно-стимульовані перетворення, одностінні вуглецеві нанотрубки, багатостінні вуглецеві нанотрубки, ізотактичний поліпропілен, полі(вініл)хлорид, нанокомпозити, полієнові послідовності.

АННОТАЦИЯ

Дмитренко О.П. Радиационно-стимулированные превращения в углеродных наноструктурах и нанокомпозитах. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, МОН Украины, Киев, 2015.

Диссертационная работа посвящена определению механизмов радиационно-стимулированного влияния на полимеризацию и аморфизацию в пленках фуллеритов C_{60} и C_{70} , в том числе легированных нещелочными металлами, структурную сенсibilизацию карбазолсодержащих полимеров, допированных молекулами C_{60} , дефектные состояния в нанотрубках и линейных полисопряженных системах нанокомпозитов изотактического полипропилена (и-ПП), поли(винил)хлорида (ПВХ) с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ).

Квантово-химические расчеты для систем молекул C_{60} с нещелочными металлами Sn, Ti, Fe, Cu, In, Bi свидетельствуют о возможном образовании обычных и димерных комплексов. Среди них более стабильными оказались полимерные комплексы C_{60} -Sn- C_{60} , C_{60} -Ti- C_{60} . В пленках фуллеритов C_{60} , легированных нещелочными металлами, формируются полимеризированные структуры, тип и степень которых зависит от образования комплексов.

В результате ионизационного облучения электронами и ионами в пленках фуллеритов C_{60} одновременно протекают процессы полимеризации и аморфизации. Последние преобладают в случае значительных флюенсов.

Появление КПЗ в пленках карбазолсодержащих полимеров с фуллеренами C_{60} существенно влияет на поведение оптической проводимости и приводит к существенному возрастанию темнового тока и фотопроводимости. В случае ионизационного облучения электронами осуществляется перестройка КПЗ, обусловленная их деградацией.

Проведено исследование симметрии и колебательных форм кресельных (3,3) и зигзажных (3,0) ОУНТ. Определено распределение фундаментальных колебательных мод в спектрах ИК-поглощения и КРС. Исследовано поведение радиальных дыхательных мод тангенциальной и дефектных мод, обусловленных двойным электрон-фононным резонансным рассеянием в точке К зоны Бриллюэна, при ионизационном облучении ОУНТ и МУНТ. Показано, что при меньших дозах поглощения в ОУНТ образуются радиационные повреждения с последующим образованием бивакансий и дефектов Стоуна-Уоллса. В МУНТ облучение в случае меньших доз поглощения преимущественно приводит к образованию межслойного сшивания, которое улучшает корреляцию в расположении графеновых сеток. С повышением флюенса возникает деградация нанотрубок, которая сопровождается исчезновением полос в спектре КРС.

Наполнение полимеров и-ПП и ПВХ углеродными нанотрубками приводит к механохимической деструкции макромолекул и зарождению кристаллических областей, что существенно влияет на степень кристалличности, модуль Юнга, микротвёрдость нанокомпозитов. Кроме того, нанотрубки существенно влияют на формирование в нанокомпозитах линейных полисопряженных структур. Роль полиеновых структур в нанокомпозитах и-ПП значительно меньше по сравнению с нанокомпозитами ПВХ. Даже в случае малых флюенсов электронного и ионного облучения наблюдаются значительные разрушения полиеновых структур.

Ключевые слова: молекулы C_{60} , C_{70} , фуллериты, полимеризационные структуры, аморфизация структуры, легирование пленок, нещелочные металлы, ионизационное облучение, радиационные повреждения, радиационно-

стимулированные превращения, одностенные-, многостенные углеродные нанотрубки, полимеры, нанокомпозиты, полиеновые структуры.

ABSTRACT

Dmytrenko O.P. Irradiation stimulated transformations in carbon nanotubes and nanocomposites. - Manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.07 - solid state physics. - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education of Ukraine, Kyiv, 2015.

The thesis deals with the mechanisms of irradiation-stimulated effect on polymerization and amorphization in the films of fullerite C_{60} and C_{70} , including doping with nonalkaline metals, structural sensitization of the carbazole - containing polymers doped with C_{60} molecules, defect states in nanotubes and linear conjugated systems of nanocomposites of isotactic polypropylene (i-PP), poly(vinyl)chloride (PVC) with multiwall carbon nanotubes (MWNT).

Quantum chemical calculations for systems of C_{60} molecules with nonalkali metals Sn, Ti, Fe, Cu, In, Bi show a possibility for the formation of simple and dimer complexes. Among them, the most stable ones are polymer complexes C_{60} -Sn- C_{60} and C_{60} -Ti- C_{60} . In the films of C_{60} with non-alkali metals the polymerized structures are formed, the type and degree of which depend on the formation of complexes.

In the case of ionizing irradiation with electrons and ions in the films of fullerites C_{60} , polymerization and amorphization processes occur simultaneously. The latter dominate at large fluences.

Irradiation-stimulated transformations in nanocomposite films of carbazole-containing polymers with fullerenes C_{60} , carbon nanotubes, nanocomposites of i-PP, PVC with MWNTs lead to restructuring and degradation of the charge transfer complexes, the appearance of Stone-Wallace defects, interlayer crosslinking of the graphene nets, destruction of polyenic structures, the degree of which depends on mechanic and chemical damage to the polymer macromolecules by carbon nanotubes.

Keywords: molecules C_{60} , C_{70} , fullerites, polymerization of the structure, amorphization of the structure, doping of films, nonalkalii metals, ionizing irradiation, radiation damages, irradiation-stimulated transformation, single-wall carbon nanotubes, multiwalled carbon nanotubes, isotactic polypropylene, poly(vinyl)chloride, nanocomposites, polyene chains.