*Дмитренко Оксана Петрівна. Назва дисертаційної роботи: "Радіаційно-стимульовані перетворення у вуглецевих наноструктурах та нанокомпозитах "*

*МІНІСТЕРСТВО 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*

*2*

*ЗМІСТ*

*ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 6*

*ВСТУП 7*

*РОЗДІЛ 1. РАДІАЦІЙНА МОДИФІКАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ*

*ПЛІВОК ФУЛЕРИТІВ С60 І С70 18*

*1.1. Морфологія і структура плівок фулеритів С60 18*

*1.2. Дифузія та пружна взаємодія домішкових атомів металів в плівках*

*фулеритів С60*

*21*

*1.3. Радіаційні пошкодження плівок фулеритів С60 26*

*1.4. Радіаційні пошкодження плівок фулеритів С70 31*

*1.5. Радіаційні пошкодження плівок фулеритів С60-С70, С60-С70-Сd 40*

*1.6. Висновки до Розділу 1*

*46*

*РОЗДІЛ 2. ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ПЛІВОК ФУЛЕРИТІВ С60,*

*ЛЕГОВАНИХ НЕЛУЖНИМИ МЕТАЛАМИ 48*

*2.1. Комплекси молекул С60 з атомами нелужних металів 48*

*2.2. Квантово-хімічні розрахунки коливних станів комплексів 53*

*2.3. Кристалічна структура полімеризованих плівок фулеритів С60,*

*легованих атомами In*

*60*

*2.4. Коливні стани полімеризованих плівок фулеритів С60, легованих*

*атомами In*

*63*

*2.5. Кристалічна структура та коливні стани плівок фулеритів С60,*

*легованих атомами Ві*

*66*

*2.6. Гранульована морфологія та кристалічна структури полімеризованих*

*плівок фулеритів С60, легованих атомами Sn, Fe, Cu*

*69*

*2.7. Коливні стани полімеризованих плівок фулеритів С60, легованих*

*атомами Sn 74*

*3*

*2.8.*

*2.9*

*Спектри фотолюмінесценції полімеризованих плівок фулеритів С60,*

*легованих атомами Ві, In, Sn*

*Висновки до Розділу 2*

*77*

*81*

*РОЗДІЛ 3. РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В*

*ПЛІВКАХ ФУЛЕРИТІВ С60 83*

*3.1. Радіаційна полімеризація і аморфизація в плівках фулеритів С60 83*

*3.2. Комплекси молекул С60 з атомами вуглецю 86*

*3.3. Полімеризація та аморфизація плівок фулеритівС60 при опроміненні*

*електронами 92*

*3.4. Полімеризація та аморфизація плівок фулеритів С60 при опроміненні*

*іонами заліза 103*

*3.5.*

*3.6.*

*Полімеризація та аморфизація плівок фулеритів С60 при опроміненні*

*іонами титану*

*Висновки до Розділу 3*

*111*

*118*

*РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНА СЕНСИБІЛІЗАЦІЯ*

*КАРБАЗОЛМІСТКИХ ПОЛІМЕРІВ ФУЛЕРЕНАМИ С60 119*

*4.1. Планарні темплати на фоточутливих нанокомпозитних*

*термопластичних шарах ПЕПК-С60*

*119*

*4.2. Комплекси з переносом заряду в плівках карбазолмістких полімерів,*

*допованих фулеренами С60 123*

*4.3. Електронні стани нанокомпозитів ПВК з фулеренами С60 126*

*4.4. Термалізація та дисоціація носіїв зарядів в плівках карбазолмістких*

*полімерів, допованих молекулами С60 та ТНФ*

*134*

*4.5.*

*4.6.*

*Радіаційно-стимульовані перетворення фотолюмінесценції в*

*нанокомпозитах ПВК-С60 та ТНФ*

*Висновки до Розділу 4*

*143*

*150*

*4*

*5.1.*

*5.2.*

*5.3.*

*5.4.*

*5.5.*

*5.6.*

*РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРНА СЕНСИБІЛІЗАЦІЯ*

*КАРБАЗОЛМІСТКИХ ПОЛІМЕРІВ ФУЛЕРЕНАМИ С60*

*Структура і симетрія коливних станів вуглецевих нанотрубок*

*Радіаційні пошкодження одностінних вуглецевих нанотрубок*

*Радіаційні пошкодження терморозпушеного графіту*

*Радіаційні пошкодження багатостінних вуглецевих нанотрубок*

*Радіаційно-стимульовані перетворення коливних станів*

*багатостінних вуглецевих нанотрубок*

*Висновки до Розділу 5*

*152*

*152*

*164*

*170*

*174*

*185*

*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*

*5*

*РОЗДІЛ 7. РАДІАЦІЙНА ТА МЕХАНОХІМІЧНА*

*МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІЄНОВИХ 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*

*6*

*ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ*

*КРС- комбінаційне розсіяння світла*

*ФЛ- фотолюмінесценція*

*Df - коефіцієнт дифузії*

*- коефіцієнт поглинання*

*Q- енергія активації дифузії*

*δ- відстань елементарного стрибка точкового дефекту*

*τ0- період осциляції*

*L- концентраційний коефіцієнт лінійного розширення*

*λ - довжина хвилі збудження*

*Ее- енергія електронів*

*ІЧ-інфрачервоне поглинання*

*ВЗМО- вища зайнята молекулярна орбіталь*

*НВМО- нижча вільна молекулярна орбіталь*

*Ed – порогова енергія*

*ЕFe- енергія іонів заліза*

*ЕTi- 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*

*7*

*ВСТУП*

*Актуальність теми. Фулерени, в першу чергу С60 і С70, 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 С60 і С70 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 (~104 Ом-1*

*см-1*

*), теплопровідності (~3·103Вт/(м·К)) при*

*збереженні низької густини (~1 г/с3*

*) 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*

*8*

*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 радіаційностимульованих 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 (Ті, Fe, Cu), р-металами (Sn, In),*

*напівметалами (Ві). 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 (М) типу С60-М, то*

*важливо в якому стані збудження перебувають молекули С60, 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 аморфнокристалічних системах С60.*

*9*

*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*

*(АА=2,7 еВ) та молекул з низьким значенням енергії іонізації (ІD=7,6 еВ).*

*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 С60 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 вивченні таких*

*нанокомпозитів як правило 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≈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,*

*10*

*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-С60, 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 аморфизації в плівках*

*фулеритів С60, С70, в тому числі легованих нелужними металами, структурної*

*сенсибілізації карбазолмістких полімерів, допованих молекулами С60,*

*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:*

*11*

*• Отримання напилених плівок фулеритів С60, С70, С60-С70, С60-С70-Сd, а також*

*одно- та двохшарових плівок фулеритів С60, допованих нелужними металами*

*Ag, Ti, Cu, Fe, Sn, In, Bi.*

*• Приготування политих плівок нанокомпозитів карбазолмістких полімерів з*

*молекулами С60.*

*• 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 С60.*

*• Вивчення структури і морфології плівок фулеритів і нанокомпозитів, а*

*також визначення типу полімеризованих структур.*

*• Проведення квантово-хімічних розрахунків геометрії комплексів С60 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 С60,*

*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 С60.*

*• 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.*

*12*

*Об’єкт дослідження – механізми радіаційно-стимульованих перетворень в*

*фулеритах С60, допованих нелужними металами, та в нанокомпозитах*

*полімерів, наповнених молекулами С60 та БВНТ.*

*Предмет дослідження – структурні, електронні, провідні, фотопровідні,*

*коливні властивості фулеритів С60, допованих нелужними металами,*

*полімерних нанокомпозитів з молекулами С60 і БВНТ після радіаційностимульованих перетворень.*

*Методи дослідження: скануюча електронна мікроскопія (СЕМ),*

*рентгенофазовий, рентгенодифракційний, спектральна еліпсометрія, ІЧпоглинання, комбінаційне розсіяння світла, фотолюмінесценція,*

*фотопровідності, радіоактивніх мітки, імпульсне визначення модуля Юнга,*

*мікротвердость, квантово-хімічні обчислення.*

*Наукова новизна одержаних результатів. В процесі виконання*

*дисертаційної роботи було отримано ряд нових, науково-обгрунтованих*

*результатів, які мають важливе значення для визначення механізмів радіаційностимульованих перетворень в фулеритах С60 і С70, в тому числі легованих*

*нелужними металами, нанокомпозитах карбазолмістких полімерів з*

*молекулами С60 та карболанцюгових полімерів і-ПП, ПВХ з БВНТ.*

*• Вперше показано, що в фулеритах С70, на відміну від плівок С60, внаслідок*

*іонізаційного опромінення електронами полімеризовані структури не*

*виникають, а відбувається розпад радіаційно-індукованого твердого розчину*

*С70-С, обумовлений деформаційною взаємодією.*

*• Вперше із застосуванням квантово-хімічних методів розрахунку показано*

*можливість існування звичайних симетричних С60-М(6,6), несиметричних С60-*

*М(5,6) комплексів фулеренів С60 з атомами нелужних d- і p-металів Cu, Ti, Fe,*

*Sn і вуглецю С та димерних комплексів С60-Ti-С60, С60-Sn-С60, С60-С-С60.*

*Найбільш стабільними виявилися димерні комплекси які відповідальні за*

*утворення полімеризованих структур у фулеритах С60.*

*• Вперше показано, що в фулеритах з чотирьохвалентним атомом олова С60-Sn*

*має місце формування димерів та орторомбічної полімеризованої фази.*

*13*

*Можливість формування таких структур для систем С60 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 С60 одночасно*

*відбуваються радіаційно-стимульовані перетворення у вигляді полімеризації і*

*аморфизації структури. Остання переважає при зростанні флюенсу*

*бомбардуючих частинок.*

*• Вперше при вивченні спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) для нанокомпозитів*

*ПВК-С60 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 аморфизації 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*

*14*

*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*

*аморфизації в фулеритах, створення нових фотогенераційних центрів на основі*

*комплексів Сz-С60, формування лінійних поліспряжених систем в полімерних*

*матрицях нанокомпозитів з БВНТ є фундаментальною основою для розробки*

*новітніх матеріалів з покращеними електро-, теплопровідними, фізикомеханічними, 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.*

*Дисертантка 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 одноі двохшарових плівок фулеритів С60 і С70 та легованих нелужними металами,*

*15*

*нанокомпозитів карбазолмістких полімерів з С60. 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 фулеритів,*

*легованих нелужними металами. Разом з аспірантами виконано дослідження*

*фотопровідності, ФЛ, оптичної провідності для политих плівок*

*карбазолмістких полімерів з С60. Спільно із співробітниками в роботах [113,*

*114, 126, 320] виконано квантово-хімічні розрахунки, в роботах [53, 54]*

*розраховано коефіцієнти дифузії і поглинання, Фур’є-компонента 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*

*16*

*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); 3*

*rd 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 Atommic Clusters” (St.Petersburg, Russia, 2007, 2009);*

*Первая международная научная конференция "Наноструктурные материалы2008 Беларусь-Россия-Украина", (Минск, 2008); 7*

*th, 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 Сarbon*

*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); ІІ 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:*

*17*

*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); ІІІ-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.*

ВИСНОВКИ

ВплівкахфулеритівСдомішковіатомиАмігруютьзкоефіцієнтом

дифузії·см

стаенергієюактиваціїеВпоміжвузлових

положенняхперебуваннявякихстворюєдеформаційнувзаємодіюякасприяє

розпадутвердогорозчинузможливимвиділеннямокремихфазтипуС

ІонізаційнеопроміненняелектронамиплівокфулеритівСзаумови

ядернихвтратпризводитьдоформуваннякомплексівССвиникненняяких

сприяєпоявіполімеризованихструктурЗпідвищеннямдозипоглинаннявміст

полімеризованихфаззростає

ВплівкахфулеритівСвнаслідокрадіаційностимульованогозаповнення

ГЩУграткизміщенимиатомамивуглецюполімеризованіструктурине

виникаютьВодночаснаявністьдеформаційноївзаємодіїпризводитьдо

формуваннярадіаційноіндукованихсполуктипу

ЗаміщеннявузлівкристалічноїграткифулеритаСмолекуламиС

легуванняплівокССатомамиСтаопроміненняплівокССССС

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Сатомамиметалівтаїх

опроміненнівисокоенергетичнимиелектронами

КвантовохімічнірозрахункивиконанідлясистеммолекулСзатомами

нелужнихметалівМСвказуютьнаформуваннязвичайних

несиметричнихСМсиметричнихСМтадимернихкомплексів

СССТіСякіпризводятьдосуттєвоїперебудовиколивнихстанів

активнихвспектрахІЧпоглинанняіКРСВодночасформуваннякомплексівз

атомаминеспостерігається

Длявсіхплівокфулеритівдопованихметаламивиявленополімеризовані

структурипояваякихзалежитьвідздатностіатомівметалівформуватиз

молекуламиСкомплексиоскількиїхпоявасприяєзменшеннюабо

зникненнюпотенціальногобар’єруміжрізнимиструктурамифулеритівС

Найвищаступіньполімеризаціїзутвореннямдимерноїтаорторомбічноїфаз



виявленадлясистемиСякакріміншихфакторівобумовленасинтезом

гранульованоїморфологіїплівокПолімеризованіструктурифулеритівзта

врезультатівідсутностівідповіднихкомплексівзСнеспостерігаються

Квантовохімічнірозрахункипоказуютьможливістьутвореннязвичайних

тадимернихкомплексіватоміввуглецюСзфулеренамиСІонізаційне

опроміненняелектронамизенергієюЕМеВідозамипоглинаннявіддо

МГртаіонами

Ті

зенергієюКеВіфлюенсамивід·іонсм

до

·іонсмплівокфулеритівСпризводитьнелишедоїхполімеризації

внаслідокутвореннякомплексівССатакождоаморфизаціїструктурияка

супроводжуєтьсявиникненнямаСфазивмістякоїзростаєзпідвищенням

флюенсаОдночаснозрозвиткомаморфизаціїорторомбічнататетрагональна

полімеризованіфазизберігаються

ВплівкахнанокомпозитівПВКзСвосновномустаніформуютьсяКПЗ

δ

δ

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

Побудованіфрагментиструктуримаютьформифундаментальних

нормальнихколиванькрісельноїзигзагноїСОВНТінаоснові

встановленихколивнихстанівпроаналізованоспектриКРСодностінних

вуглецевихнанотрубокВстановленопоявурядудодатковихсмуг

якіз’являютьсявнаслідокмеханізмуподвійногоелектронфононного

резонансупроцесіввнутрішньоміждоменногорозсіянняелектронівнафононах

точкиКграницізониБриллюеназподальшимабопопереднімрозсіяннямна

дефектахструктури

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



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полієнових

послідовностейрізноїдовжини

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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

ІзпідвищеннямвмістуБВНТвнанокомпозитахПВХтапри

іонізаційномуопроміненніелектронамивідбуваєтьсяперебудовадовжин

полієновихπспряженихсистемякаобумовленаїхмеханохімічноюта

радіаційностимульованоюдеструкцією