

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ

кафедра фізичної електроніки

До захисту допущено:

«На правах рукопису»

Завідувач кафедри _____ Анатолій ВЕКЛИЧ

«_19_» червня 2023 р.

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

на тему:

**«РОЗРОБКА УСТАНОВКИ ПЛАЗМОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ТА
ОТРИМАННЯ СФЕРИЧНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ БАГАТОШАРОВИХ
НАНОСФЕР»**

Виконав:

студент 4-го курсу

денної форми навчання

спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Прикладна фізика, наноелектроніка та комп'ютерні технології»

Виноградов Андрій Сергійович _____

Науковий керівник:

д.ф.-м.н., проф. Веклич Анатолій Миколайович _____

Рецензент:

д.ф.-м.н., проф. Іванісік Анатолій Іванович _____

Засвідчую, що у цій бакалаврській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань

Студент _____

Робота допущена до захисту в ЕК рішенням кафедри фізичної електроніки
від «15» червня 2023 р., протокол № 32.

Завідувач кафедри фізичної електроніки,

доктор фіз.-мат. наук, професор

Веклич Анатолій Миколайович _____

Реферат

Робота вміщує 50 стор., 29 рис., 3 таб.

ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ, НАНООНІОНІ, НАНОЧАСТИКИ, ФУЛЕРЕН, СПЕКТРОСКОПІЯ, ВИСОКОЧАСТОТНИЙ РОЗРЯДНО-ІМПУЛЬСНИЙ МЕТОД, ПЛАЗМА

В роботі розглянуто сучасні методи синтезу карбонових багатосферичних нанокластерів фулеренового типу, показано переваги і недоліки різних методів. Проаналізовано теоретичні уявлення про механізми формування тривимірних карбонових нанорозмірних об'єктів; простежено еволюцію утворення фулеренових наноструктур. Розроблено та виготовлено установку для синтезу нанооніонів, напрацьована певна кількість наночастинок. Методами АСМ, КР та флуоресцентної спектроскопії досліджено та підтверджено структуру отриманих наноматеріалів. Досліджено ефект взаємного гасіння флуорисценції флуоресцеїну та оніонів в етанолі, викладено припущення за рахунок чого відбувається взаємодія ароматичних кілець флуорофору з наночастинками.

Зміст

Вступ

1. Метод плазмохімічного синтезу
2. Особливості будови сферичних карбонових наноструктур
3. Методи синтезу сферичних карбонових наноструктур
4. Моделі формування сферичних карбонових наноструктур
5. Експериментальна секція
 - а. Модернізація установки для синтезу карбонових нанооніонів
 - б. Синтез карбонових нанооніонів
6. Спектральні дослідження отриманих наносфер

Висновки

Перелік посилань

Вступ

За останнє десятиліття нанотехнології стали стратегічним індустріальним напрямком. У даний час понад 50 країн проводять експериментальні дослідження та розробки в області нанотехнології. Близько 30 країн забезпечені своїми національними програмами цієї області. Фундаментальні експериментальні дослідні роботи з проблем нанотехнології впроваджуються і в Україні: в рамках комплексної програми НАН України «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» тощо. Інтенсивність наукових розробок супроводжується значним ростом наукових публікацій. На сьогодні понад двадцять міжнародних журналів присвячують розділи наноматеріалам і нанотехнологіям. Поява нових монографій, збірок праць, навчальних посібників, присвячених різним напрямкам нанотехнологій. Щороку кількість міжнародних конференцій за цією тематикою зростає (до 20-30). Досягнення в області досліджень наноматеріалів, нанотехнологій і наноелектроніки, отримання унікальних результатів було нагороджене багатьма нобелівськими преміями. Таким чином, можна прогнозувати, що саме подальший розвиток нанотехнологій визначатиме обличчя XXI сторіччя, аналогічно XX сторіччю ознаменованого відкриттям атомної енергії, винаходу лазера, транзистора і комп'ютера. Інтерес до нанотехнологій пов'язаний з можливістю практичного застосування їх унікальних властивостей у різних галузях науки та техніки.

1. Метод плазмохімічного синтезу

Одним з найбільш поширених методів отримання високодисперсних порошків нітридів, карбідів, боридів та оксидів є метод плазмохімічного синтезу.

Головними умовами отримання високодисперсних порошків цим методом є протікання реакції далеко від стану хімічної рівноваги та висока швидкість утворення зародків нової фази при низькій швидкості їх росту. В реальних умовах плазмохімічного синтезу отримання наночастинок доцільно здійснювати за рахунок збільшення швидкості охолодження потоку плазми, в якому відбувається конденсація з газової фази. Таким чином, зменшується розмір отриманих наночастинок, а також пригнічується ріст частинок шляхом їх злиття при зіткненні.

Зазвичай, використовують низькотемпературну (4000-8000К) азотну, аміачну, аргонову плазму дугового, тліючого, високо- або надвисокочастотного розряду. Як сировину використовують елементи, їх галогеніди та інші сполуки. Характеристики отриманих частин залежать від сировини, технології синтезу та типу реактора. Частинки плазмохімічних порошків є монокристалами та мають розміри від 10 до 100-200 нм. Плазмохімічний синтез забезпечує високу швидкість утворення та конденсації сполуки і виділяється досить високою продуктивністю, порівняно з іншими методами отримання наночастинок. Головними недоліками є, насамперед, широкий розподіл частинок по розмірам, наявність досить великих частинок (1-5мкм) та високий вміст домішок в порошках. На сьогоднішній день, цим методом одержано високодисперсні порошки нітридів титану, цирконію, бору, ніобію, танталу, алюмінію, кремнію тощо. Найчастіше плазмохімічний метод використовують для синтезу нітридів перехідних металів 4 і 5 груп.

Температура плазми, що досягає 10000К, визначає наявність в ній іонів, радикалів, нейтральних частинок в збудженому стані. Наявність таких частинок призводить до високої швидкості взаємодії та швидкому ($10^{-3} - 10^{-6}$ с) протіканню реакцій. Висока температура забезпечує перехід практично всіх вихідних речовин в газоподібний стан з їх подальшою взаємодією і конденсацією.

Плазмохімічний синтез складається з декількох етапів. Перший етап полягає в утворенні активних частинок в дугових, високочастотних та надвисокочастотних плазмових реакторах. Найбільшу потужність та ККД мають дугові плазмові реактори, однак отримані в них матеріали зазвичай містять домішки, а саме продукти ерозії електродів. Безелектродні високочастотні та НВЧ плазмові реактори не мають цього недоліку. В наступному етапі в результаті загартування відбувається виділення продуктів взаємодії. Вибір місця та швидкості загартування дозволяє отримати порошки із заданим складом, формою та розміром частинок.

Отримані плазмохімічним методом наночастинки мають правильну форму та розмір від 10 до 200 нм.

Плазмохімічні порошки карбідів металів, бору, кремнію зазвичай отримуються внаслідок взаємодії хлоридів відповідних елементів із воднем або метаном чи іншими вуглеводнями в аргоновій, ВЧ або НВЧ плазмі. За допомогою плазмохімічного синтезу можна також отримати багатокomпонентні субмікрокристалічні порошки, які являють собою суміші карбідів та нітридів, нітридів і бору тощо.

Синтез оксидів в плазмі електродугового розряду проводиться шляхом випаровування металу та наступним окисненням його парів або окисненням частинок металу в кисневовмісній плазмі.

Плазмохімічний метод використовується також для синтезу молекулярних кластерів – нової структурної модифікації речовини. Молекулярні кластери займають нове особливе місце серед нанорозмірних речовин. Найвідоміші з них, фулерени – нова алотропна модифікація вуглецю, поряд з графітом і алмазом. Їх відкривачі отримали Нобелівську премію в 1996 році в області хімії.

В листопаді 1966 року британський журнал «New Scientist» оприлюднив напівжартівливу замітку Д. Джонса про можливість утворення твердих матеріалів з низькою щільністю, набагато меншою за щільність води. Такий матеріал мав би складатися з пустотілих кулястих молекул, оболонка яких складалась би з графітових аркушів з C6 та C5 кілець, проте тоді ще ніхто не помітив, що подібна конструкція була запатентована відомим архітектором Бакмінстером Фулером ще в 1951 році для будівництва сферичних конструкцій. Така конструкція купола була використана при будівництві павільйону США на виставці Експо-67 в Монреалі.

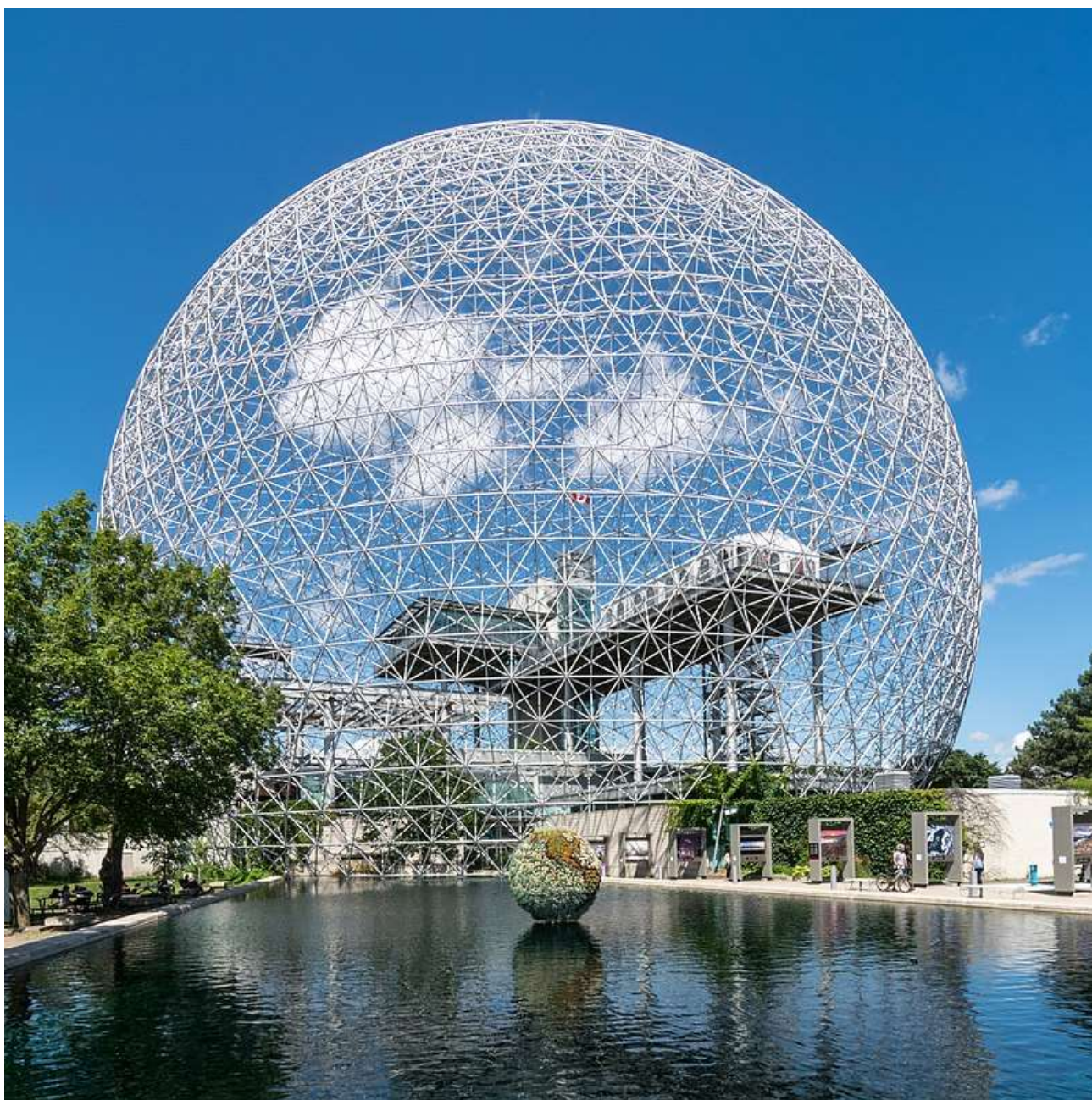


Рис. 1 - Монреальська біосфера

Фулерени одержують електродуговим розпиленням графіту в атмосфері гелію. В результаті горіння дуги утворюється сажа, яка конденсується на холодній поверхні. Зібрана сажа після обробки розчинниками та їх випаровування складається з 10-15% фулеренів C_{60} і C_{70} . Для отримання фулеренів використовують також електронно-променеве випаровування та лазерне нагрівання.

Властивості фулеренів дуже незвичайні. Кристалічні фулерени є напівпровідниками, їм властива фотопровідність, а кристали легованих металами фулеренів мають металічну провідність та переходять в надпровідний стан при 30 К і вище. Перетворення кристалічного фулерена в алмаз відбувається при тиску в 20 ГПа за кімнатної температури, а при нагріванні до 1500 К навіть при 7 ГПа (для такого перетворення графіту необхідно 900 К і 30-50 ГПа). Розчини фулеренів мають нелінійні оптичні властивості, що проявляється в різкому зниженні прозорості розчину при досягненні деякого критичного значення інтенсивності оптичного випромінювання. Нещодавно в полімеризованій формі C₆₀ спостерігали феромагнітні властивості.

Відкриття фулеренів C₆₀-C₉₀ і подальші дослідження продемонстрували, що кластери C_n що містять менше 60 атомів вуглецю мають низьку термодинамічну стійкість. Методи стабілізації таких фулеренів полягають у введенні в об'єм неметалічних 2p-елементів (B, C, N, O) та металічних 3d-елементів (Sc, Ti, V, Cr, Fe, Cu).

Подальші дослідження призвели до відкриття інших структур, наприклад Ti₈C₁₂.

Нові карбонові наноматеріали різної будови (фулерени, нановолокна, нанотрубки, наноалмази та ін.) широко досліджуються. Крім того, оцінюються перспективи їх застосування у різноманітних галузях науки та техніки: електроніці, лазерній техніці, медицині та ін.. В літературі описано також успішні спроби практичного застосування карбонових наноматеріалів для поліпшення трибологічних властивостей мастильних нафтопродуктів.

2. Особливості будови сферичних карбонових наноструктур

Сферичні карбонові нанокластери (СКНК) є однією з нових наноструктур цікавих в науковому та практичному планах. Такі об'єкти складаються з ядра різного ступеня впорядкованості і оболонки графеноподібних пластівців у вигляді циклічних гексагонів з деякою кількістю пентагонів. Додатково ці шаруваті структури можуть вміщувати також різні зовнішні ліганди [1].

Дослідження властивостей таких карбонових нанокластерів у останні роки все більше поширюється у зв'язку з їх унікальними фізичними властивостями.

Однією з важливих властивостей таких хімічних сполук є їх аномально висока поляризованість під дією різних чинників. Згідно оцінки загальної поляризованості складних молекул по теорії адитивності поляризованості окремих зв'язків, наприклад, поляризованість простого фулерену C_{60} (для 30 зв'язків $C=C$ та 60 зв'язків $C-C$) повинна бути $8 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$. Але експериментально визначена методом релеївського розсіювання лазерного світла поляризованість такого фулерену виявилась на порядок більшою і становила $8 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$.

Домішки фулеренопохідних комплексів з переносом заряду виявились ефективними в практичному плані, наприклад, для прискорення переорієнтації електричних диполів в рідкокристалічних екранах та різноманітних сенсорних приладах [2].

Важливою властивістю фулеренових наноструктур (яка була описана в літературі, але досі мало досліджена) є їх каталітична активність в деяких хімічних перетвореннях. Зокрема, в ІБОНХ НАН України було показано явище інгібування

процесів рідко-фазного окиснення органічних речовин (на прикладі бензилового спирту) молекулярним киснем під дією малих домішок фулеренів .

Іншими дослідженнями ІБОНХ НАН України встановлено складний інверсійний характер впливу фулеренів на процеси окиснення вуглеводнів. Суть цієї інверсії полягає в тому, що нарівні з інгібуванням можлива і обернена дія. Було показано каталітичний вплив суміші фулеренів C_{60}/C_{70} в прискоренні реакції окиснення вуглеводнів (на прикладі *n*-декану та додекану) в рідкій фазі молекулярним киснем. Експериментально визначено, що фулерени проявляють каталітичну активність в прискоренні процесів окиснення тільки в деяких межах малих концентрацій, а за межами інтервалу явища такого каталізу не відбувається.

В останнє десятиліття постійно збільшується кількість досліджень властивостей та можливостей використання сфероїдальних карбонових нанокластерів з декількох шарів графеноподібних оболонок (які створені п'яти- та шестичленними карбоновими циклами).

До цього часу ще не існує визначеності з однозначною загально прийнятою термінологією щодо назви таких структур. Карбонові наночастинки полішаруватої структури в англійській літературі за цибулеподібну пелюсткову будову здебільшого називають оніонами та позначають аббревіатурою CNO (carbon nanoonions) [3]. Не менш поширеними є також аббревіатури OLC (onion-like carbon) та CNSs (carbon nanospheres).

Згідно класифікації UPAC будь-які карбонові наноструктури сферичної будови – тобто замкнені вуглецеві фулереноподібні об'єкти, відносять до загального класу фулеренів. Для виділення багатосферичних наноструктур як окремого різновиду хімічних об'єктів в досить широкому класі фулеренів використовують також термін фулероїди.

3. Методи синтезу сферичних карбонових наноструктур

Загально прийнятих методів синтезу багатошарових цибулеподібних карбонових наноматеріалів в промислових масштабах досі не відпрацьовано, не визначено оптимальних практично придатних методик їх виділення та фракціонування за розмірами.

На відміну від одношарових фулеренів і нанотрубок, відомі з літератури методи синтезу цибулеподібних наночастинок (багатошарових фулеренів) характеризуються низькою селективністю та малим виходом цільових продуктів [4]. При синтезі, як правило, має місце також досить великий діапазон розбігу цих частинок за розмірами. Тому актуальною проблемою є розробка простих і надійних методів їх синтезу з високим виходом цільового продукту.

Вперше вуглецеві оніони було знайдено та описано Угарте в 1992 році, який отримав їх при інтенсивному опроміненні карбонової сажі електронами [5]. Пізніше, CNO було виявлено також у детонаційній сажі під час синтезу ультрадисперсних алмазів методом детонації конденсованих вибухових речовин з негативним кисневим балансом [6]. До вибухових речовин з негативним кисневим балансом (які розпадаються з виділенням вільного вуглецю) відносяться, наприклад, тринітротолуол, а також суміші тротилу з гексогеном [7, 8].

Авторами роботи [9] було досліджено кінетику фазового перетворення рідкого вуглецю в тверді наночастинки в умовах екстремальних тисків та температур ($P > 10$ ГПа, $T > 3000$ К) при детонації вибухової речовини 3,4-bis (3-нітрофуразан-4-іл) фуроксан (ДНТФ). Шляхом аналізу даних малокутового рентгенівського розсіювання з часовим розподілом було показано можливість прямого фазового переходу з рідкого стану в твердий для продуктів ДНТФ через ~ 200 нс після детонації. Тверді продукти детонації в цій роботі проаналізовано за допомогою

електронної мікроскопії високої роздільної здатності та виявлено наявність нанооніонів з середнім діаметром 10 нм.

Досить перспективними вважають методи синтезу багатошарових фулеренів з використанням як вихідної сировини наноалмазів.

На сьогоднішній день, процес синтезу алмазних наночастинок шляхом вибуху та наступного охолодження в середовищі інертних газів доведено до стадії дослідно-промислового виробництва [7, 8] з метою застосування в різноманітних технічних галузях. Це дозволило використовувати отримані таким способом наноалмази для подальшого синтезу невеликих за розмірами оніонів (3–5 нм) з 5–8 вуглецевих оболонок. При цьому класичному методі наноалмази перетворюють у полішаруваті фулерени CNO шляхом термообробки [10] або електронного опромінення [11].

Іншим способом одержання CNO є утворення фулеренів при дуговому електричному розряді між графітовими електродами у рідинах (звичайно для цього використовують рідкий азот або воду) [12].

В сучасних умовах для синтезу CNO застосовують такі фізичні та хімічні методи як високотемпературне відпалювання, дуговий розряд, лазерна абляція, плазмовий метод, хімічне осадження з парової фази (CVD) [4].

Одним з найбільш перспективних підходів для отримання CNO з високим виходом та чистотою вважається зараз хімічне осадження з парової фази [13, 14]. При такому процесі CVD в парах вуглевмісної сировини розміщують охолоджувану підкладку з відповідного матеріалу, на якій конденсуються окремі атоми вуглецю після термічної деструкції вихідної вуглевмісної сировини [15]. В залежності від властивостей і хімічного складу підкладки формуються наночастинок тієї або іншої будови – нанотрубки, сферичні полішаруваті нанокластери та ін.

Окремим і цікавим напрямком синтезу сферичних фулеренових наноструктур є піроліз ароматичних сполук з використанням каталізаторів. В ролі прекурсорів при таких синтезах можуть бути різні ароматичні сполуки, зокрема бензол.

Проведений аналіз літературних даних за методами синтезу сферичних карбонових наноструктур дозволив зробити наступні висновки:

– Структура, розміри отриманих наночастинок і кількісний вихід на масу переробленої сировини залежать від методів синтезу, а також від вихідної сировини.

– При отримуванні багат шарових фулеренів термохімічним методом (піролізом з біосировини) в основному було одержано великі за розмірами в сотні нм сфероїдальні наночастинок.

– Використання при синтезі сфероїдальних карбонових наноструктур як сировини наноалмазів дозволяє отримати досить вузьку за розмірами фракцію наночастинок діаметром в декілька нм. Але внаслідок високої вартості та дефіцитності сировини (наноалмазів) використання цього методу для практичних цілей обмежено.

– Для виготовлення багат шарових фулеренів в об'ємах, придатних для практичного використання найбільш прийнятні методи плазмохімічного синтезу. Найбільш доступною вихідною сировиною для такого синтезу зараз є вуглеводнева газова суміш пропан-бутану та деякі рідкі вуглеводні.

4. Моделі формування сферичних карбонових наноструктур

На сьогоднішній день, не існує єдиної думки про модель формування сферичних карбонових наноструктур.

На перших етапах розвитку теоретичних досліджень в цьому напрямку передбачалось, що при випаровуванні графіту з його поверхні викидаються фрагменти моношарів, які потім згортаються в сферичну нанорозмірну фулереноподібну систему [15].

Згодом, на основі експериментів з використанням ізотопів вуглецю було встановлено, що створення фулерену починається в багатьох випадках з моноатомних структурних одиниць, тобто з парової фази вуглецю.

Конденсація атомів вуглецю відбувається таким чином: після деструкції вуглеводневої сировини та повного перемішування атомів вуглецю в плазмі кластери спочатку ростуть у вигляді лінійних ланцюжків, при досягненні їх розмірів в 10 і більше атомів вони замикаються в більш стабільні кільцеві структури (рис. 2).

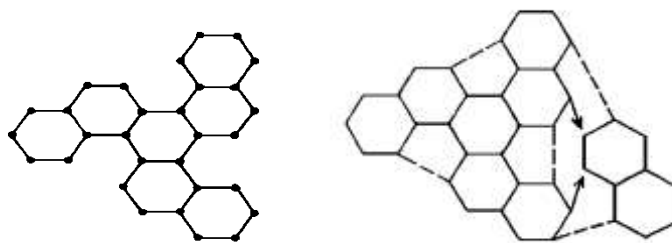


Рисунок 2 – Можлива схема формування замкнутого кластеру з моношарових фрагментів графіту, як прекурсорів утворення фулеренів [15]

Зараз існує декілька різних моделей синтезу молекул фулеренів та подібних наноструктур. Ці моделі ґрунтуються на використанні методів молекулярно-динамічного моделювання і здебільшого їх можна звести до двох груп моделей синтезу: крапельної та шляхом поліциклічних сполук.

В основі крапельної моделі лежить механізм утворення фулеренів з пересиченої вуглецевої пари. На початковій стадії цього процесу за рахунок конденсації утворюються нанорозмірні зародки, які при зниженні температури групуються в кластери. В подальшому, при збільшенні розмірів цих кластерів та ускладненні будови виникають фулерени.

Згідно з крапельної моделі утворення вуглецевих нанорозмірних сфероїдальних структур цей процес відбувається в три стадії:

- утворення зародків з атомів у вигляді малих лінійних кластерів та їх розгалуження;
- утворення циклів з формуванням двовимірної поверхні;
- збільшення розмірів поверхні та замикання її в тривимірну структуру.

На початкових етапах дослідження механізму створення просторових фулеренових структур вважалось, що обов'язковою початковою стадією побудови карбонових графеноподібних наноструктур є деструкція вихідних молекул до стану атомарного вуглецю [16]. Тільки після цього з атомарного вуглецю можуть сформуватись шести- або п'ятициклові фрагменти для побудови просторових карбонових наночастинок у вигляді як нанотрубок, так і сфероїдальних фулеренів (рис. 3).

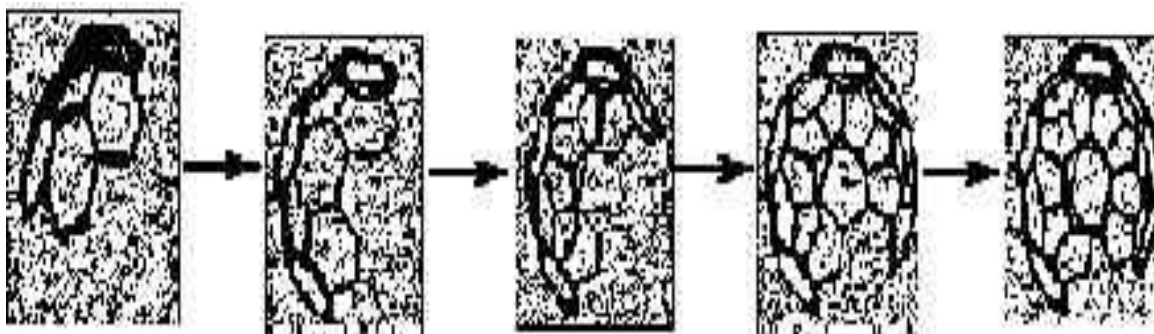


Рисунок 3 – Початкові стадії росту фулерену при термічному випаровуванні графіту та подальшій конденсації моношарових гексагональних фрагментів на підкладці [16]

В подальшому було запропоновано більш детальну еволюцію формування фулеренових наноструктур, яка включає наступні стадії: атоми – молекулярні ланцюжки – кільця.

Ще більша деталізація процесу утворення фулеренів додатково включає етап кластеризації атомів вуглецю. Так, в роботах [18–19] було досліджено процес лазерного випаровування графіту та показано, що при цьому формуються вуглецеві кластери у вигляді різних геометричних структур від плоских кільцевих систем до фулереноподібних. В цих роботах було проведено оцінку енергій активації та розглянуто можливу роль різних кільцевих вуглецевих систем при газофазному синтезі фулеренів.

В роботі [20] було висунуто припущення, що наступним проміжним об'єктом після кілець на шляху формування фулеренів повинні бути двокільцевий або трьохкільцевий кластери, які утворюються при зіткненні кілець (рис. 4).

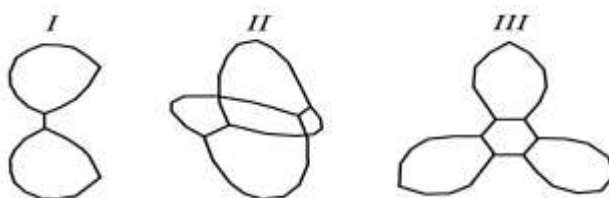


Рисунок 4 – Можливі проміжні структури кластерів різної топології при формуванні поверхні фулеренів [20]: I – двокільцевий кластер з двома трьохзв'язаними атомами; II – двокільцевий кластер з чотирма трьохзв'язаними атомами; III – трьохкільцевий кластер

В [21] розглянуто утворення фулеренів з трьохкільцевих структур та обґрунтовано, що в умовах дугового розряду виникнення фулеренів найбільш вірогідно, відбувається шляхом захоплення (приєднання) молекул C_2 (нестабільних молекул двовуглецю) із оточуючого простору такими кластерами (рис. 5, 6).

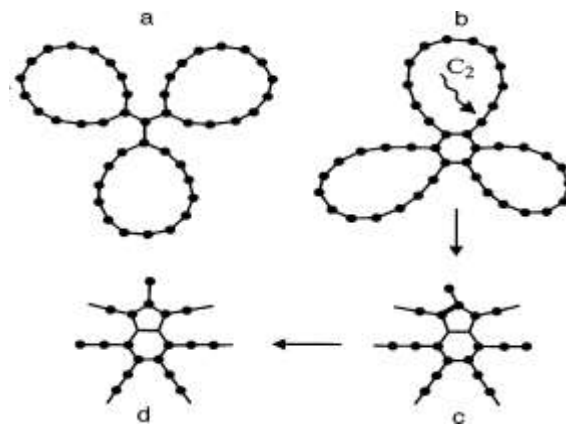


Рисунок 5 – Початкові трьохкільцеві кластери (a, b) та реакції приєднання молекул C_2 до ядра структур (c, d), згідно з [21]

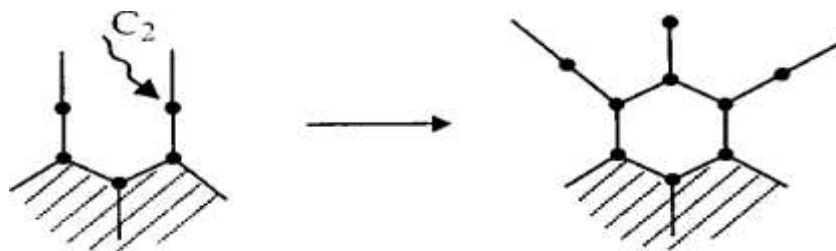


Рисунок 6 – Схема утворення замкнутого шестикутника з лінійних ланцюжків при конденсації на підкладці [22, 23]

Метод синтезу фулеренів, який було розроблено ще в 1990 році групою дослідників під керівництвом В. Кретчера [24], досі залишається одним з найбільш ефективних за продуктивністю. Цей метод отримання невеликих кількостей фулеренів полягає в згорянні графітових електродів в електричній дузі в атмосфері гелію при низьких тисках. Вуглецево-гелієва плазма при цьому після виходу з області дугового розряду охолоджується при тиску менше за атмосферний (0,1–0,2 атм). За таких умов в плазмі виникає іонізаційна нестійкість у вигляді іонізаційних хвиль.

Розрахунки за теорією кластерної плазми свідчать, що зміни електронної густини при цьому впливають на величини зарядів на вуглецевих кластерах. При невеликому заряді графітові плоскі фрагменти трансформуються в сфероїдальні кластери, які об'єднуються в замкнені поверхні фулеренового типу. Такий процес об'єднання термодинамічно більш вигідний, якщо кластери-прекурсори (з яких утворюються фулерени) заряджені.

В роботі [25] розглянуто вплив концентрації електронів у вуглецевій іонізованій парі на утворення фулерену C_{60} . В цих дослідженнях теоретично показано, що заряд на вуглецевих кластерах-прекурсорах суттєво впливає на енергетику утворення фулеренів.

Аналіз впливу заряду кластеру на геометрію та стабільність утворених наночастинок свідчить, що сферично замкнена молекула фулерену C_{60} зберігає свою структуру незалежно від заряду.

Плоский же кластер C_{60} поводить себе неоднаково при різних зарядах. Зокрема, нейтральний кластер C_{60} та однозарядний аніон C_{60}^- згортаються в фрагмент сферичної поверхні та залишаються стабільними при 2800 °С. Згортання відбувається у місцях, де два гексагони розділені недобудованим шестикутником з

чотирма зв'язками. В цьому місці виникає п'ятий зв'язок і, завдяки появі напруженого п'ятикутника, кластер вигинається (рис. 7).

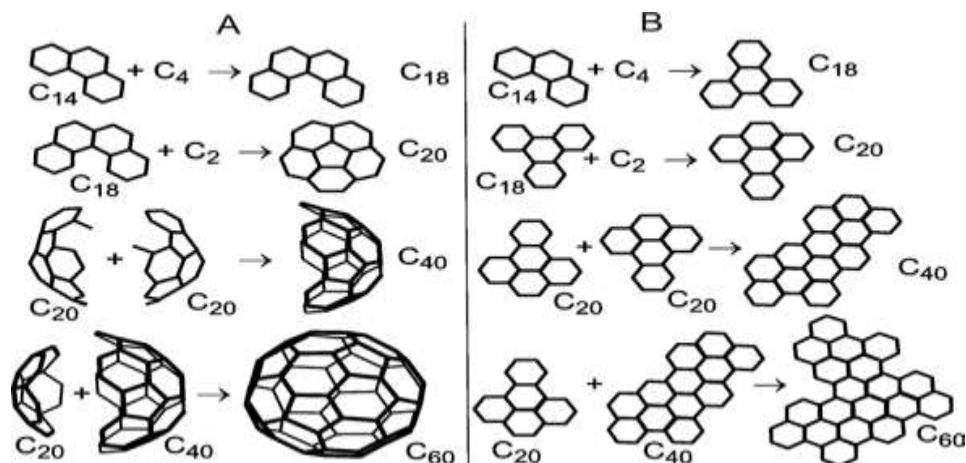


Рисунок 7 – Можливі схеми утворення сфероїдальних (А) та плоских (В) вуглецевих кластерів, згідно з [25]

Найбільш вразливий момент в моделі утворення фулеренів – це поява п'ятикутників. Такий п'ятикутник (на відміну від шестикутників) є напруженою структурою і, звичайно, він виникає тільки в тому випадку, коли його можна стабілізувати іншими атомами (наприклад, воднем). Але при дуговому синтезі фулеренів в плазмі крім атомів вуглецю та інертного газу (наприклад, гелію) інших атомів немає.

Згідно [25], еволюція кластерів при дуговому методі синтезу фулеренів відбувається таким чином, що при збільшенні концентрації електронів в плазмі великі плоскі кластери отримують від'ємний заряд і вигинаються в фрагменти сфероїдальної поверхні, які є стабільними. Отже, коливання електронної густини в плазмі (іонізаційні хвилі) є фактором, який підвищує ймовірність утворення сфероїдальних фулеренових структур при дуговому методі синтезу. З метою генерації таких вимушених іонізаційних хвиль в плазмі потрібно для створення

розряду в газовому об'ємі реактору використовувати змінні струми високої частоти в десятки кГц.

5а - Експериментальна секція – Модернізація установки

Установка для синтезу нановуглецевих матеріалів за високочастотним розрядно-імпульсним методом була створена в 14 відділі ІБОНХ НАНУ у співробітництві з Інститутом імпульсних технологій НАН України. Схема установки наведена на рис. 8.

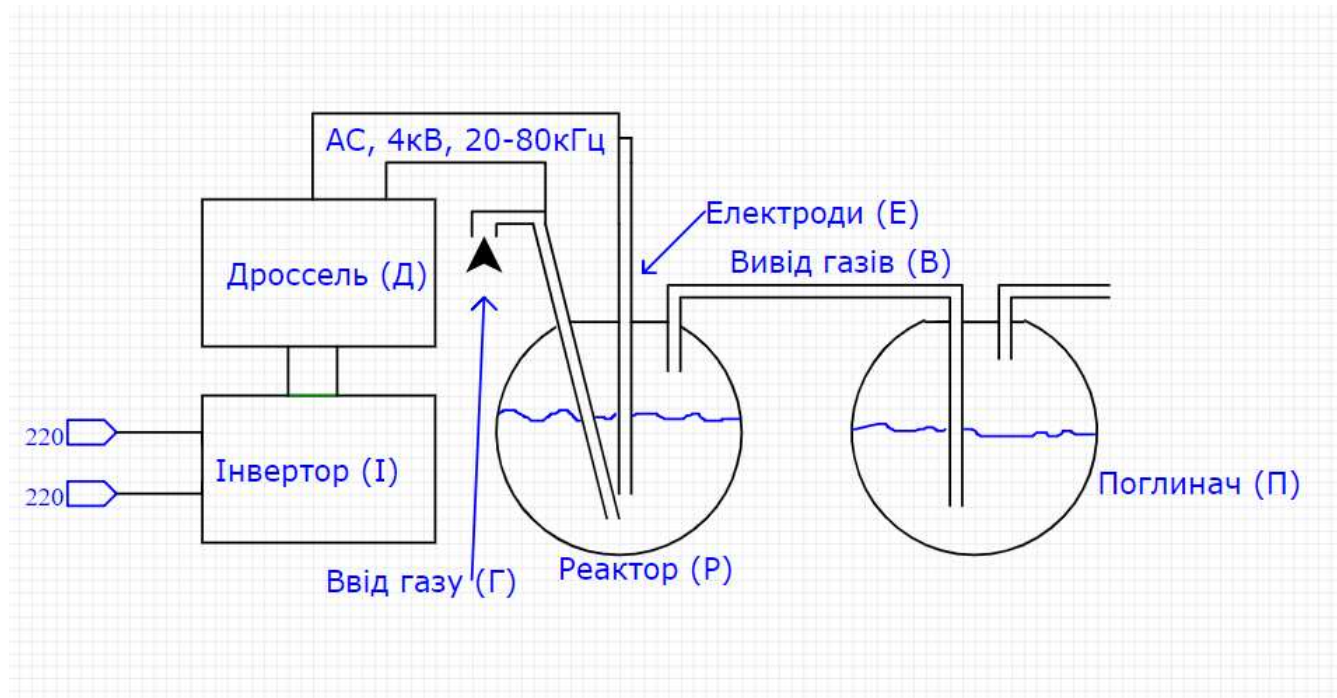


Рисунок 8 – Схема установки для синтезу нановуглецевих матеріалів високочастотним розрядно-імпульсним методом

Установка (Рис. 9) складається з реактора (Р), інвертора (І), трансформатора (Д), поглиначів (не в кадрі), вводу (В) та виводу газів (Г), електродів (Е).

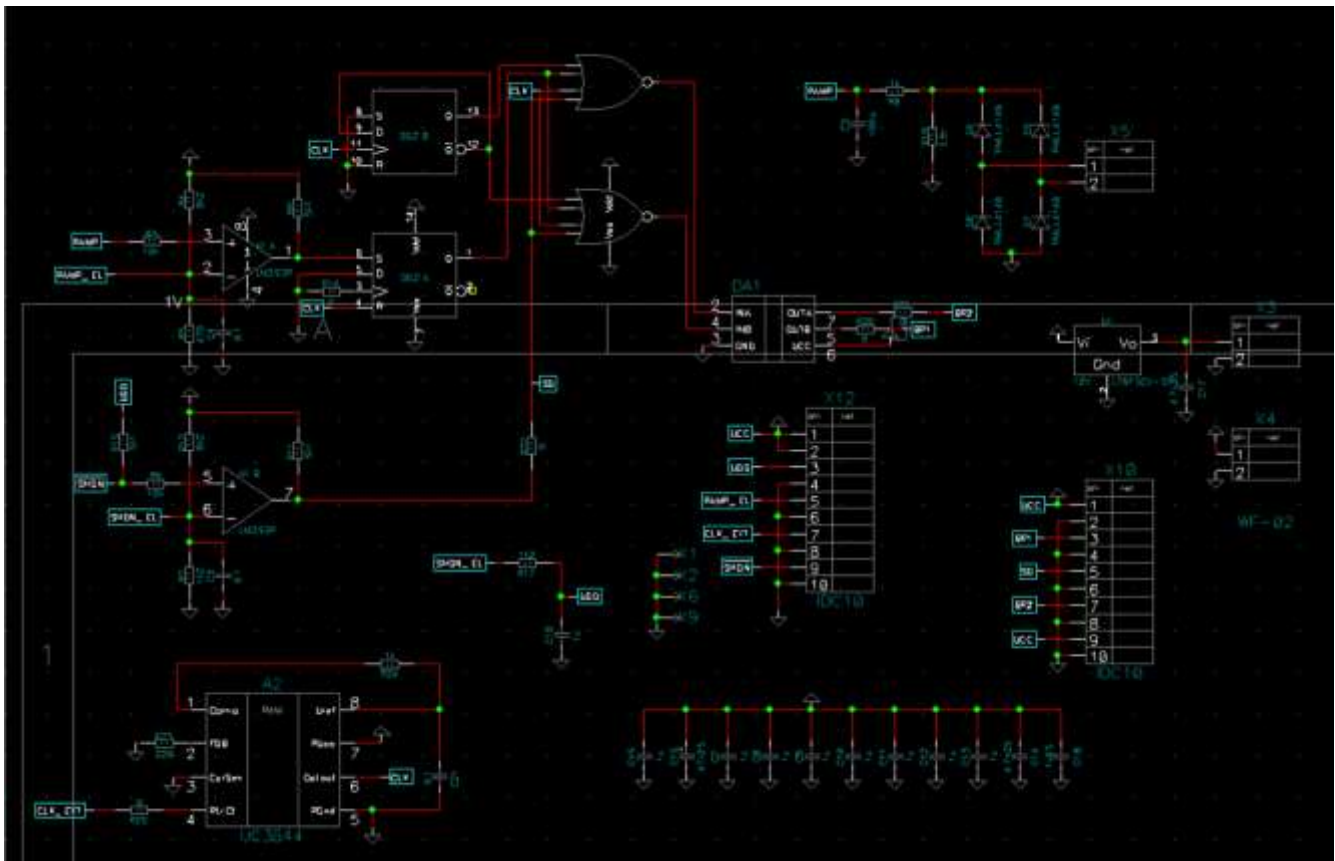
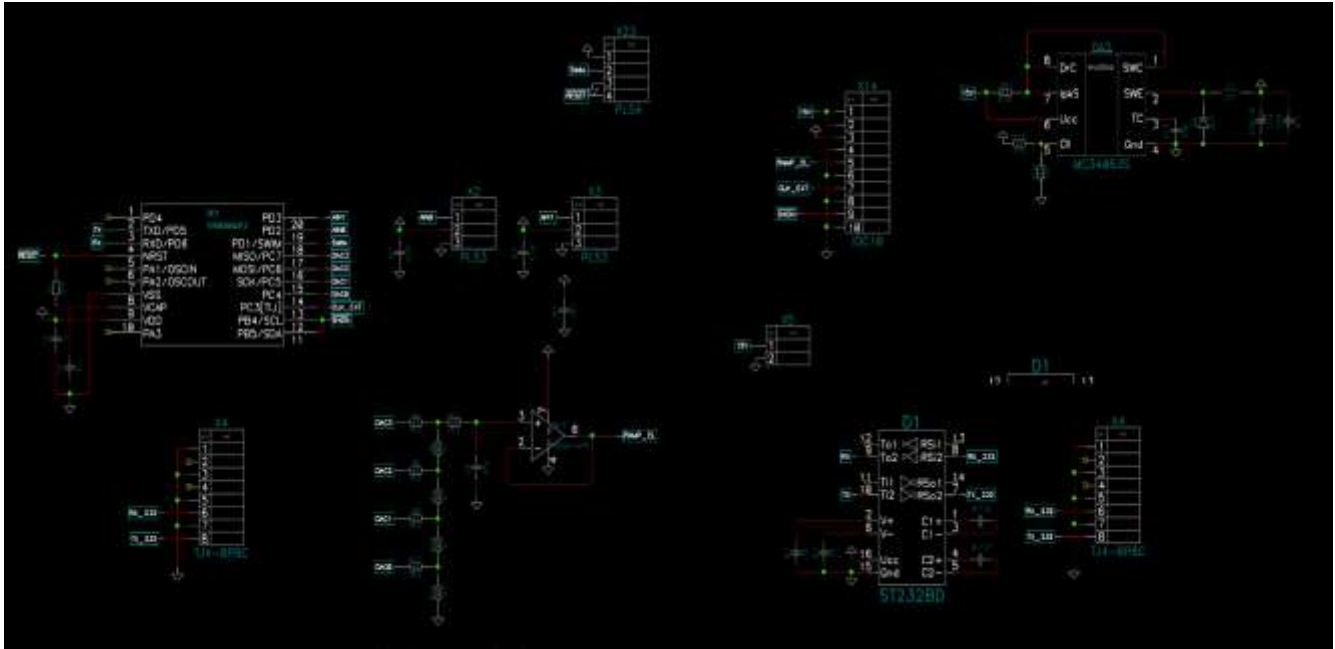


Рис 9 – Загальний вигляд установки

Інвертор (І) являє собою електричний прилад, який генерує змінний струм високої частоти (20-80 кГц). Існуючий пристрій мав ряд недоліків, а саме дуже сильний знос та потреба полагодження. Для проведення експерименту було розроблено та виготовлено новий інвертор. Серед нововведень звернемо увагу на такі: можливість керування та точного налаштування всіх параметрів по каналу Wi-Fi, елементи захисту (від перегріву, від перевантаження). Технічно прилад складається з двох частин – керуючої та силової.

Керуюча частина виконана з використанням модуля ESP8266 на мікроконтролері STM8S003F3P6. Серед переваг даного рішення виокремлюються такі як

дешевизна та простота програмування. Ця частина керує частотою на виході приладу та містить всі запобіжні вузли.



Рисунки 10 (а) та 10 (б) – Схема керуючої частини інвертора

Силовая часть пристрою також зазнала змін та тепер виконана на інтегральній схемі IR2110 – високошвидкісному та високовольтному драйвері ключів. Електрична схема силовій частини, працюючої в напів-мостовому режимі наведена на рисунку 10.

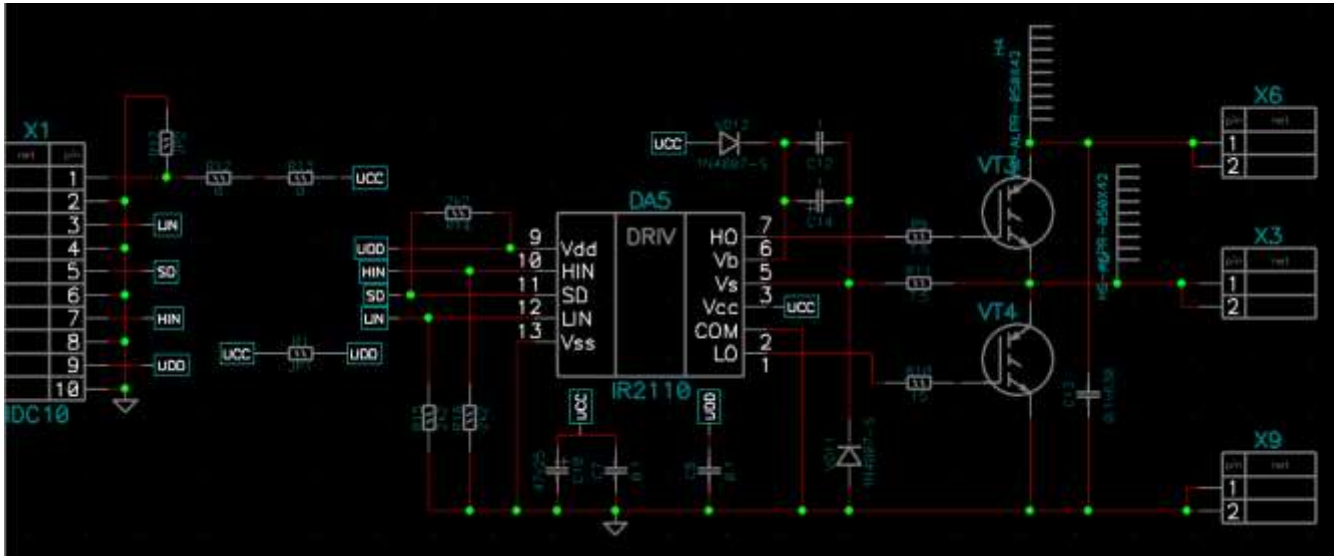


Рис. 11 – Схема силовій частини

Усі плати інвертора були виготовлені методом лазерно-праскової технології, спаяні та вмонтовані в корпус від комп'ютерного блока живлення.

Трансформатор (Д) був намотаний на осердя ПК-70. Первинна обмотка була виконана проводом МГТФ 0.8 мм у 30 витків, вторинна 0.07 у 800 витків.

Трансформатор після намотки був зібраний в окремий корпус.

Реакційний посуд (рис. 12) являє собою зафіксовану в штативі круглодонну трьохгорлу скляну колбу об'ємом 1000 мл, в горла якої крізь резинові пробки вставлені трубка газового вводу та два електроди – титанові трубки (7*1 мм). Цей матеріал електродів вибраний в зв'язку з тим, що в попередніх дослідженнях



Рисунок 12- Реакційний посуд

встановлено, що даний метал не вступає в реакцію та не руйнується в ході роботи. Електроди розміщені на відстані 1,5–2 см дна над дном реактора, один відносно одного так, щоб кінець першого був нижче другого, та між їх кінцями була мінімальна відстань 0,5 – 0,7 см. Кут між електродами становить 25-30°. Електрод, що занурений нижче – заземлений та підключений ПВХ шлангом до газового

балону через редуктор (використовували різні гази – суміш пропан бутану, деякі фторовані фреони, аргон). Газовий вивід з'єднаний з двома колбами поглиначами послідовно. Поглиначі необхідні, так як в ході роботи частина продукту, що не встигла сконденсуватись та потрапити до рідини, вилітає з реакційного посуду разом з газом та парою та осідає вже в поглиначах. Також іноді доводилося використовувати зворотній холодильник для конденсації парів сировини, особливо у випадках, коли використовувались низькокиплячі рідини, такі як гексан.

5 б - Експериментальна секція – Синтез карбонових нанооніонів

Дослідження проводили наступним чином: в реактор наливали по 650 мл сировини, проводили синтез при частоті струму 25 кГц. Через певний час реакційна суміш чорніла від утворення в ній сажі з вмістом багат шарових фулеренів. Отримана сажа відділялася від рідини за допомогою центрифугування та вакуумної фільтрації на воронці з паперовим фільтром. Після остаточного висихання сажа зважувалась. Для виділення із сажі багат шарових фулеренів вона заливалась розчинником (етанолом чи хлорбензолом чи ін.) та перемішувалась певний час на магнітний мішалці. Далі, нерозчинний матеріал відфільтровували, а отриманий розчин багат шарових фулеренів упарювали у вакуумі. Наступний крок – отримані багат шарові фулерени механічно відділяли від посудини, зважували. Дані по використаній сировині, тривалості синтезу, виходу сажі тощо занесено до таблиці 1:

Таблиця 1 – Характеристики процесу синтезу багат шарових фулеренів плазмохімічним методом в рідкій фазі

Сировина	Час початку зміни кольору розчину, с	Тривалість синтезу, хв	Вихід сажі, г	Особливості перебігу процесу
Гексан	30	20	5	
Октан	50	15	3,5	
Бензин Калоша	45	40	8	
Брометан	15	5	1	
Гексан + брометан (9/1)	35	20	6	Синтезовано бромований наноматеріал з концентрацією бромованості – 11,26%
Бензол+Фероцен (800 мл / 20 г)	20	50	8	Синтезовано металовмісний наноматеріал з концентрацією феруму – 11,63%

В ході роботи встановлено, що вміст нанооніонів в отриманій сажі в середньому становить приблизно 10%. Очищені нефракціоновані багат шарові фулерени являють собою порошки від червоного до жовтого кольору. Слабко розчинні в етанолі, метанолі, краще в хлорбензолі. При опроміненні в мікрохвильовій печі вибухають, добре поглинають в околі 532 нм (зелений лазер). Остання властивість була використана для візуальної оцінки повноти екстракції наночастинок з сажі.

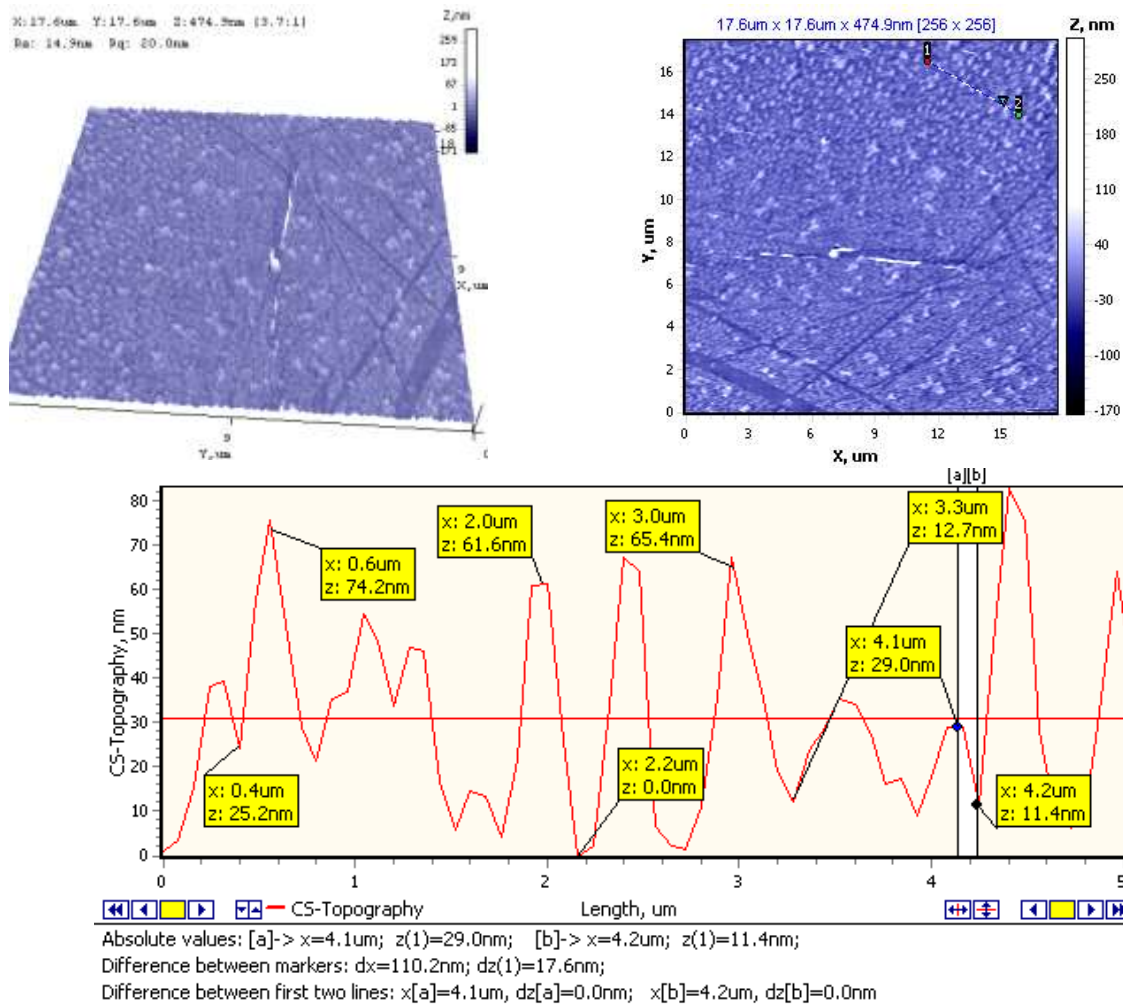
6. СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ НАНООНІОНІВ

6.1 Дослідження наноматеріалів методом атомно-силової мікроскопії

Розміри та топографію окремих наночастинок, а також особливості асоціації їх в великі агрегати, вивчали методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) на АСМ NT-206.

Зображення поверхні вуглецевих структур після випаровування їх із спиртових суспензій були отримані у статичному режимі при швидкості сканування 10 мкм/с у площині X-Y.

При дослідженні наночастинок, одержаних з гексану, встановлено, що їх середній розмір становить 17–62 нм (рис. 13).



Рисунки 13 (а) – Зображення поверхні продукту, одержаного з гексану, 13 (б) - Топологія

При дослідженні наночастинок, одержаних з октану, виявили, що при випаровуванні екстракту багатошарових фулеренів переважають окремі наночастинки розмірами від декількох до десятків нанометрів (в переважній більшості 5–20 нм) (рис. 14).

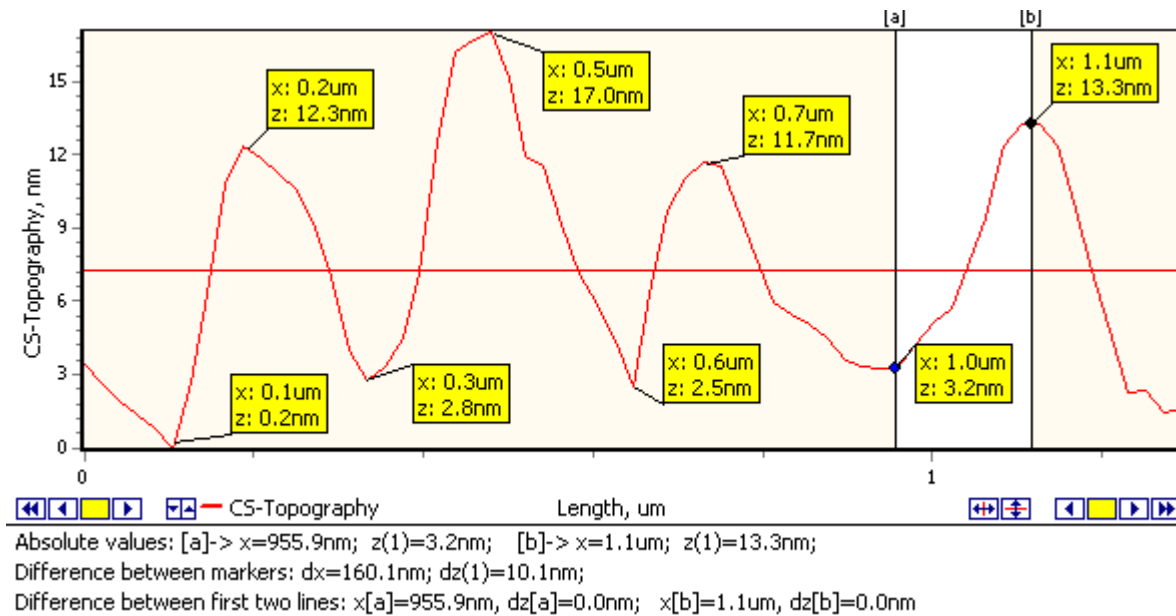
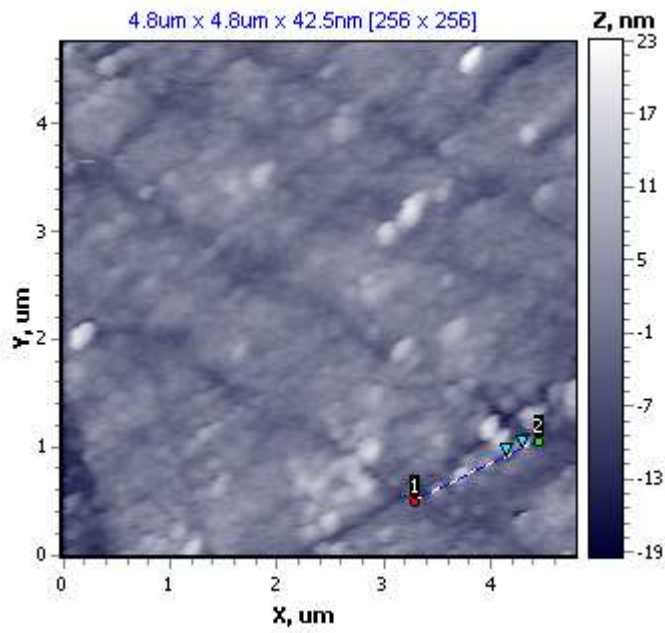


Рисунок 14 (а) – Зображення поверхні продукту, одержаного з октану, 14 (б) - Топологія

При дослідженні наночастинок, одержаних з бензину Калоша ($t_k = 80-120^\circ \text{C}$, щільність – $0,7231 \text{ г/см}^3$), виявлено окремі наночастинки розмірами від декількох до десятків нанометрів (в переважній більшості $15-40 \text{ нм}$) (рис. 15).

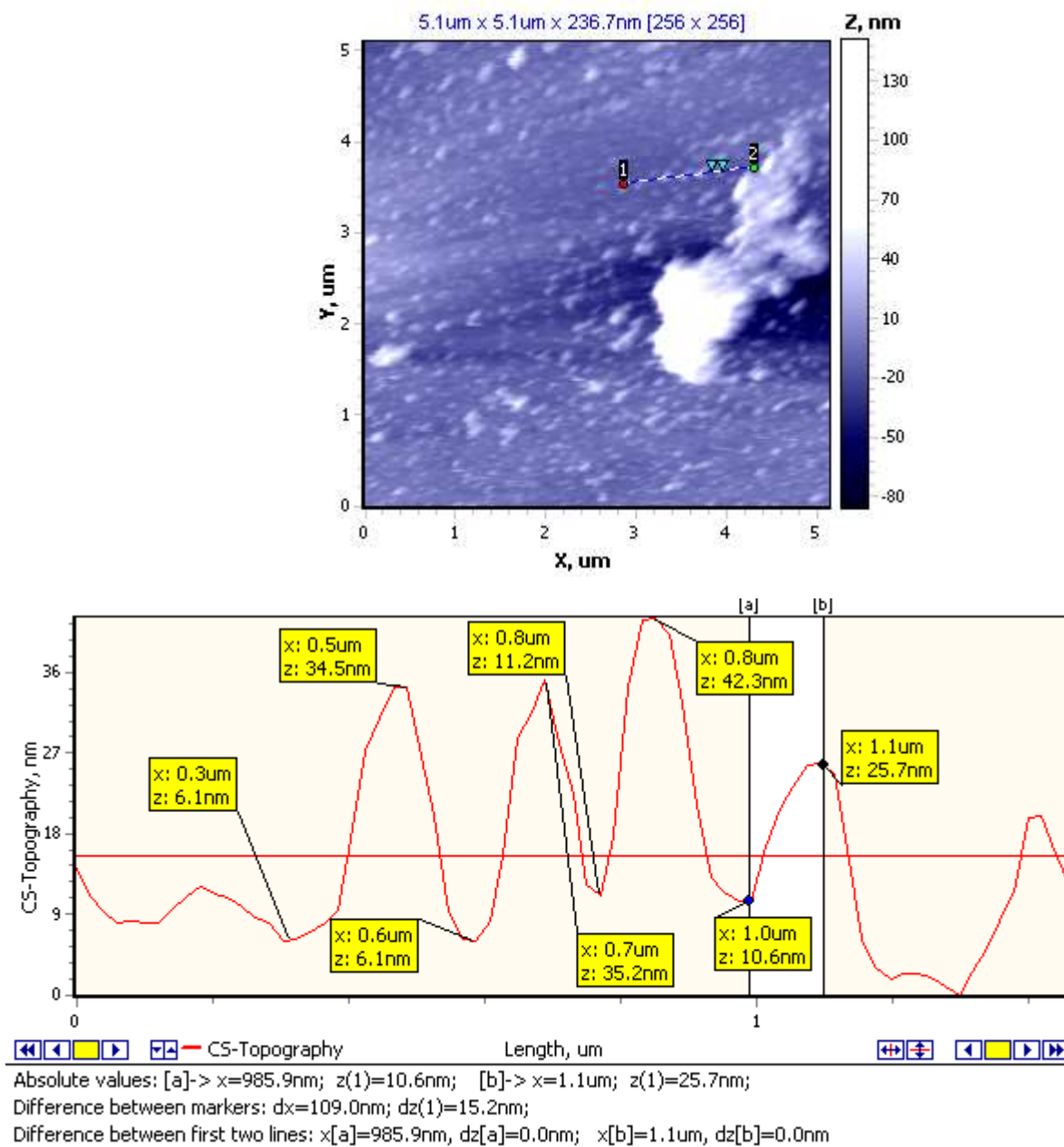


Рисунок 15 (а) – Зображення поверхні продукту, одержаного з бензину Калоша, 15 (б) - Топологія

При дослідженні наночастинок, одержаних з бромтану, виявлено окремі наночастинки розмірами від декількох до десятків нанометрів (в переважній більшості 10–25 нм) (рис. 16).

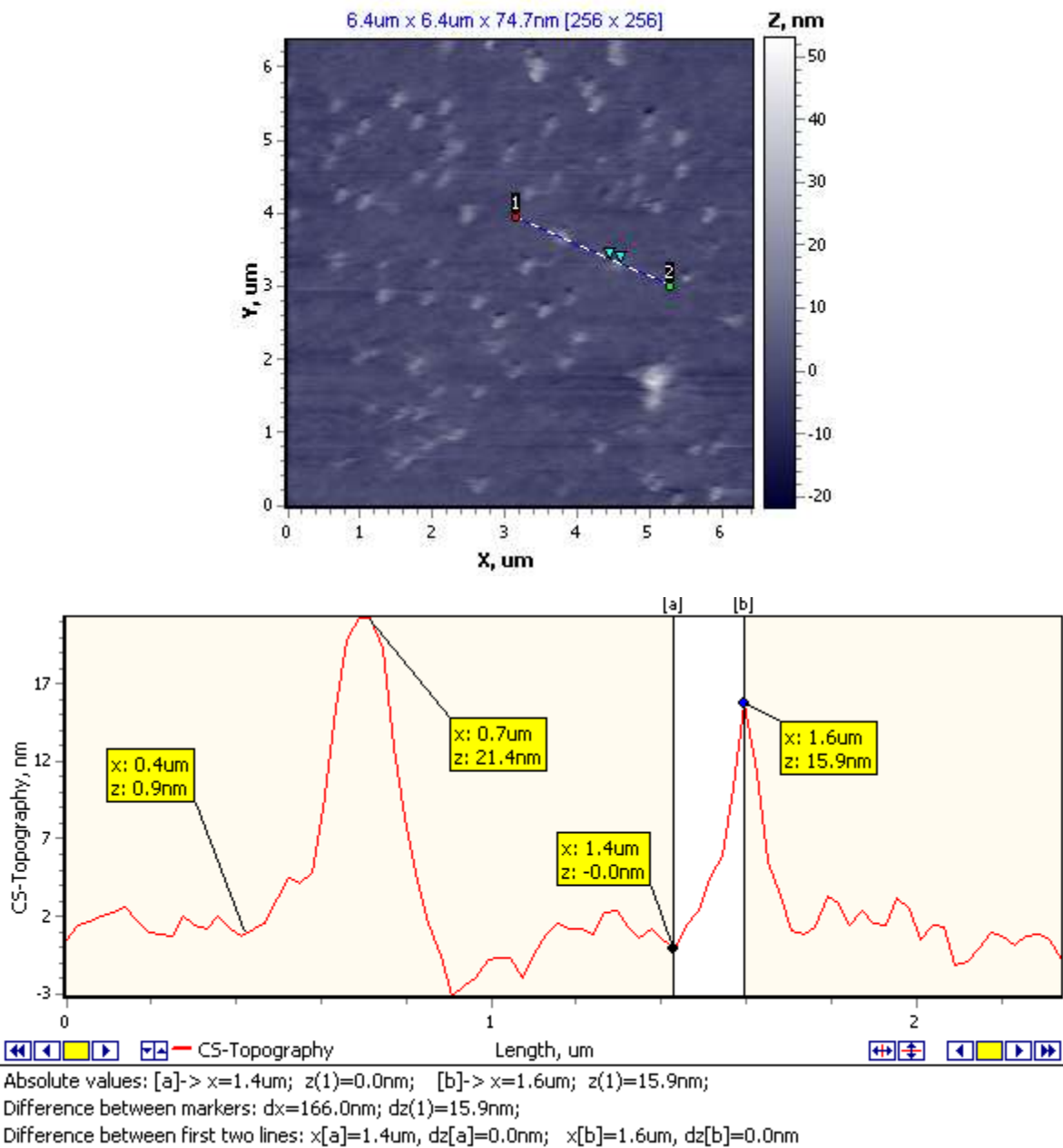


Рисунок 16 (а) – Зображення поверхні продукту, одержаного з бромтану, 16 (б) - Топологія

При дослідженні наночастинок, одержаних з гексану і бромтану (рис. 17), вміст броду в отриманій речовині підтвердили елементним аналізом (аналітична лабораторія ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України) (табл. 2).

Таблиця 2 – Вміст бром у наночастинках, одержаних з гексану і брометану

Елемент	№1, %	№2, %	Середнє, %
Br	11,24	11,28	11,26

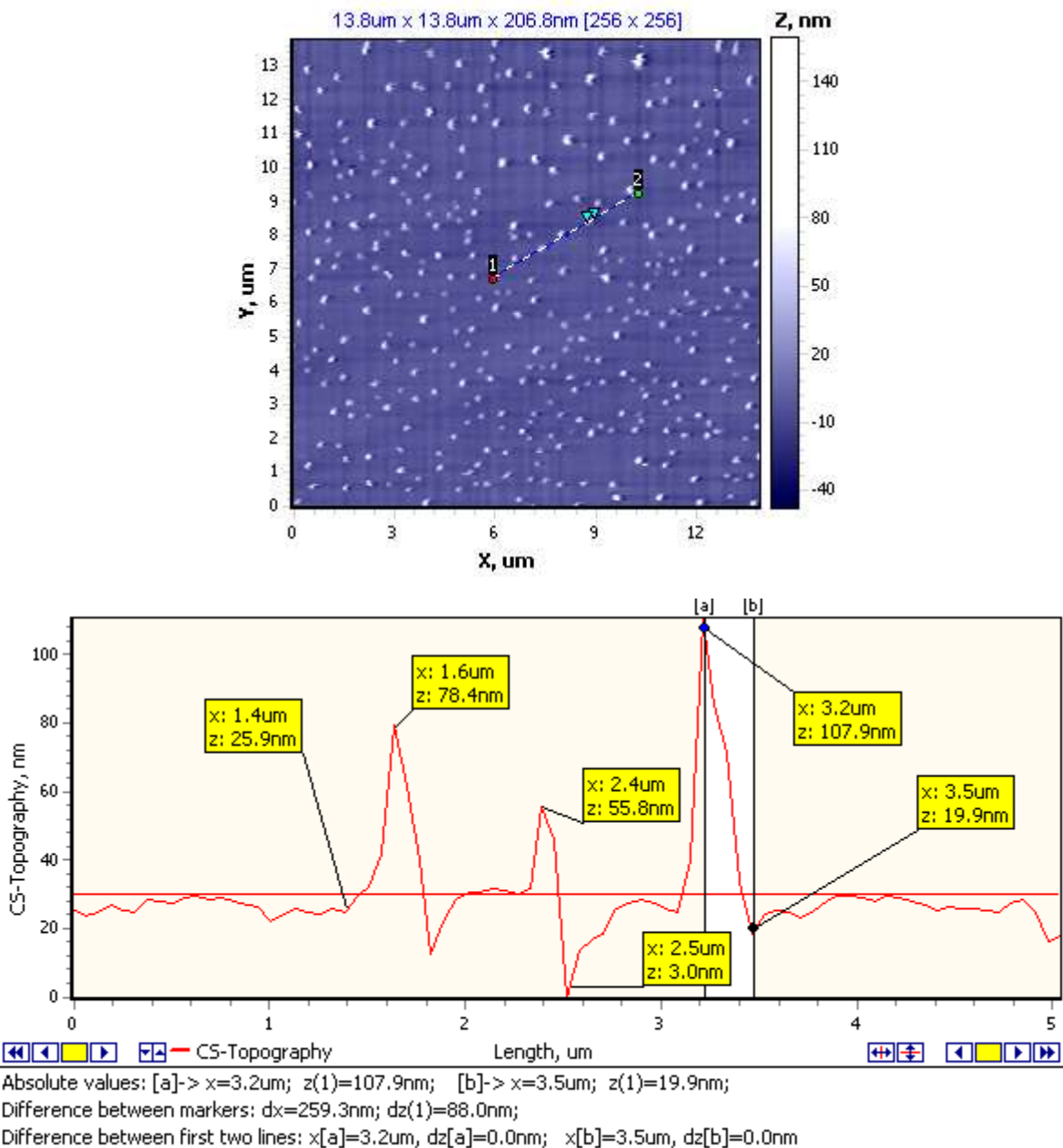
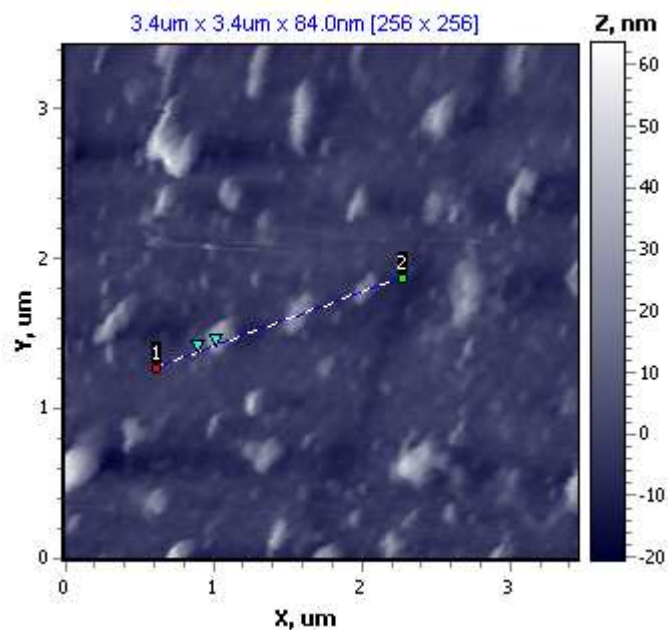


Рисунок 17 (а) – Зображення поверхні продукту, одержаного з гексану і брометану, 17 (б) - Топологія

При дослідженні наночастинок, одержаних з розчину фероцену в бензолі (рис. 18), вміст заліза в отриманій речовині підтвердили рентгено-флуоресцентним аналізом (відділ №8 ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України) (табл. 3).

Таблиця 3 – Вміст заліза у наночастинках, одержаних з розчину фероцену в бензолі

Елемент	№1, %	№2, %	Середнє, %
Fe	11,66	11,60	11,63



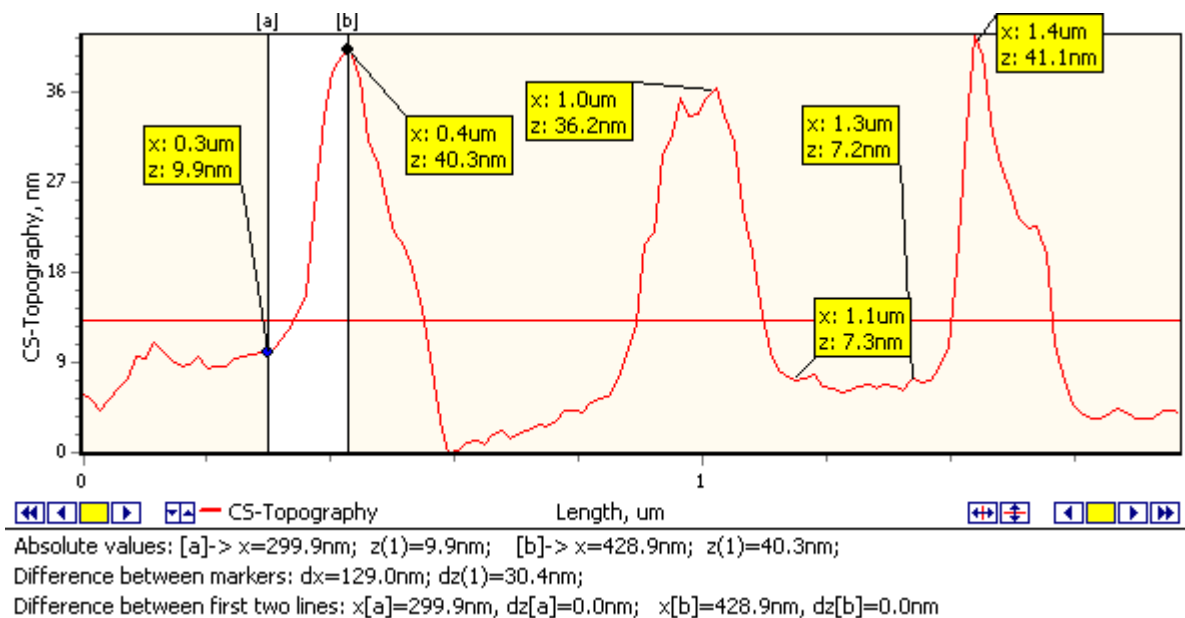


Рисунок 18 (а) – Зображення поверхні продукту, одержаного з розчину фeroцену в бензолі, 18 (б) - Топологія

Згідно з отриманими результатами при виділенні багат шарових фулеренів з розчину фeroцену в бензолі одержуються окремі наночастинки розмірами до десятків нанометрів (в переважній більшості 20–35 нм).

6.2 Дослідження наноматеріалів методом лазерної спектроскопії комбінаційного розсіювання

Для виявлення структурних особливостей, ступеня впорядкованості та однорідності отриманих вуглецевих матеріалів використовували лазерну спектроскопію комбінаційного розсіювання (КР).

КР-спектроскопічні дослідження зразків синтезованих наноматеріалів проводили в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

Спектри КР реєстрували в широкому діапазоні хвильових чисел 150–3500 cm^{-1} за допомогою лазерного спектрометра LabRAM (фірми Yobin Yvon) з лінією збудження 632,8 нм He-Ne лазера [27].

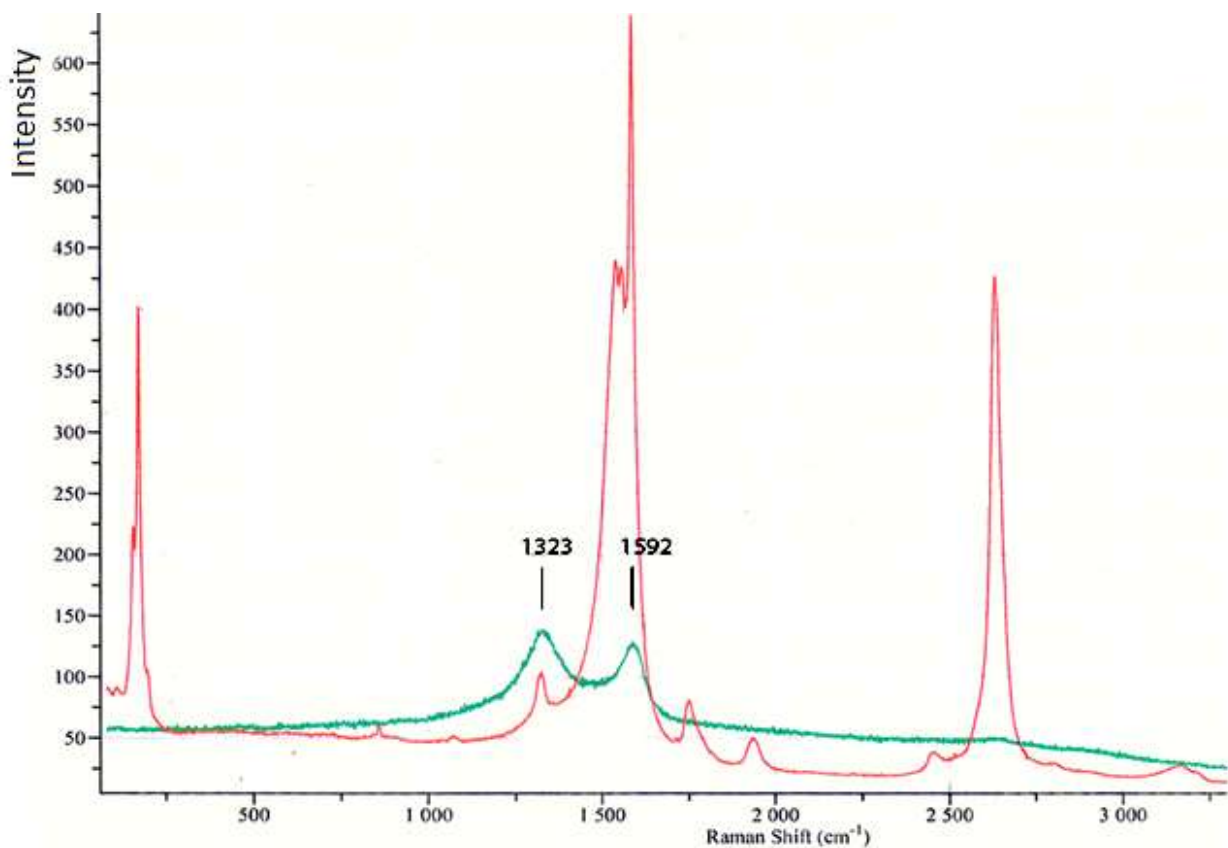


Рисунок 19 – Спектри комбінаційного розсіювання сфероїдальних нанокластерів синтезованих з циклогексану (зелена крива) і одностінних нанотрубок (червона крива)

Раманівська спектроскопія (або спектроскопія комбінаційного розсіювання) – один з методів коливальної спектроскопії, який не потребує руйнування зразків для аналізу та широко використовується при дослідженні різних алотропних модифікацій вуглецю. Характерною особливістю раманівських спектрів вуглецевих матеріалів є наявність в них G-полоси в діапазоні 1500–1600 см⁻¹ [26]. Коливання, які відображаються в спектрі G (graphite)-лінією, вважають пов'язаними з коливаннями атомів вуглецю в площині графенових циклів (тангенціальні коливання).

В залежності від структурної досконалості та величини викривленості таких шарів G-полоса може відрізнитись по частоті та формі. В раманівських спектрах чистого графіту вона має вузьку та неподілену форму внаслідок симетрії та ненапруженого

стану зв'язків між атомами вуглецю в плоских графенових шарах даного матеріалу.

В спектрах КР упорядкованих одностінних нанотрубок (як і у випадку ідеальної сітки графіту) домінує інтенсивна лінія при 1590 см^{-1} (рис. 19). На відміну від цього, в спектрах оніонів (сфероїдальних багат шарових карбонових кластерів) крім лінії, яка характерна для коливань sp^2 -зв'язків в упорядкованих вуглецевих матеріалах, з'являється також лінія в області 1320 см^{-1} . Інтенсивність лінії в області 1320 см^{-1} за величиною може бути різною у порівнянні з інтенсивністю лінії 1590 см^{-1} .

Лінії КР-активних коливань при 1590 см^{-1} зазвичай позначають G (graphite), а лінію в області 1320 см^{-1} позначають як D (disorder)-лінія. D (disorder)-лінія обумовлена різними дефектами структури та обмеженими розмірами кристалітів, тобто пов'язана з розупорядкуванням вуглецевих наноматеріалів. Інтенсивність цієї смуги характеризує дефектність, тобто ступінь порушення симетрії ідеального графітового шару з sp^2 -гібридизацією атомів вуглецю. Тому відношення інтенсивностей смуг D/G характеризує відносний вміст в дослідженому зразку кількості матеріалів з розупорядкованою та упорядкованою структурами.

Наявність цих двох ліній у раманівському спектрі хімічної речовини є своєрідною характерною міткою, яка свідчить про вміст в складі речовини вуглецю з sp^2 - та sp^3 -гібридизацією, тобто карбонових наноматеріалів зі сфероїдальною будовою оболонок.

Нижче наведено спектри (рис. 20–21) комбінаційного розсіювання деяких продуктів, які було отримано методом плазмохімічного синтезу з різної вихідної сировини в рідкій фазі.

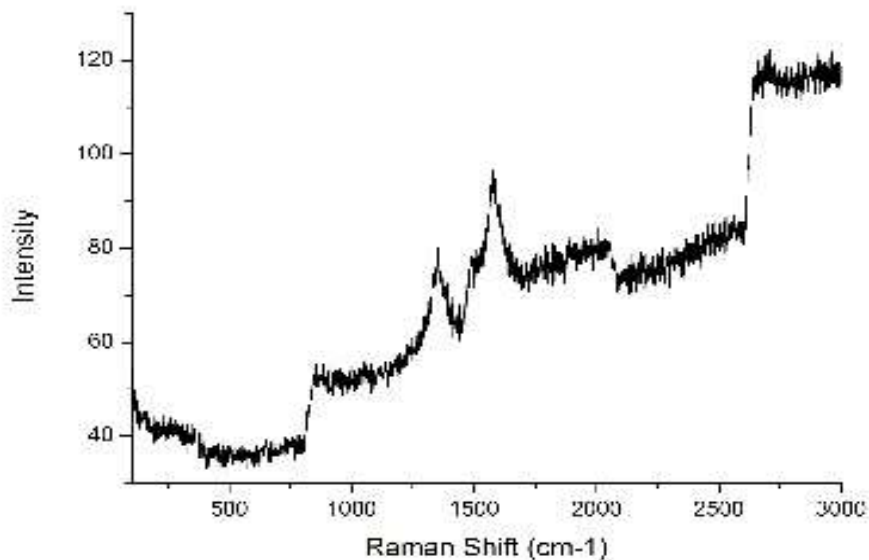


Рисунок 20 – Раманівський спектр карбонових нанокластерів, отриманих плазмохімічним синтезом з рідкої сировини (ізооктану)

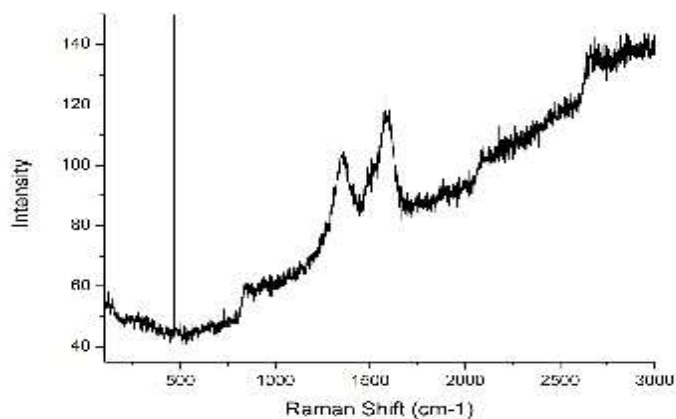


Рисунок 21 – Раманівський спектр карбонових нанокластерів, отриманих плазмохімічним синтезом з рідкої фази (бензин Калоша) (500 cm^{-1} - артефакт реєстрації)

Наявність в КР-спектрах синтезованих нами продуктів двох характерних ліній коливань (в областях близько 1500 см^{-1} та 1300 см^{-1}) є підтвердженням того, що за допомогою методу плазмохімічного синтезу з використанням різної вихідної вуглеводневої сировини було дійсно отримано сфероїдальні карбонові наночастинки.

Органічні речовини, які мають систему спряжених π -зв'язків, здатні до явища флуоресценції. Отже, для багат шарових фулеренів (яким притаманна така будова шарового скелету зі спряженими подвійними зв'язками в гексагональних циклах) це явище повинно бути специфічним маркером їх наявності в продуктах синтезу. З метою виявлення властивостей будови спиртових розчинів синтезованих фулеренів в залежності від концентрації було проведено дослідження флуоресценції цих наночастинок в етанолі.

Особливості спектрів флуоресценції вивчали при різних довжинах хвиль збудження флуоресценції ультрафіолетовим випромінюванням. Спектри люмінесценції та збудження реєстрували за допомогою спектрофлуориметра Cary Eclipse «Varian» [28] (Австралія) з подвійними джерелами світла (ксенонова лампа 150-W суцільного спектру та імпульсна лампа). Всі вимірювання проводили при кімнатній температурі ($21\text{--}23\text{ }^{\circ}\text{C}$). Технічні характеристики Cary Eclipse "Varian": ширина імпульсу 2 мкс; оптика Шварцшильда; оптичний діапазон збудження: 200–900 нм; оптичний діапазон емісії: 200–900 нм; спектральна ширина щілин: 1,5; 2,5; 5; 10 та 20 нм; максимальна швидкість сканування: 24000 нм/хв. Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі UV–2401 PC «Shimadzu» (Японія).

Як контрольний флуорофор використовували етанольний розчин флуоресцеїну, структурну формулу якого наведено на рис. 22.

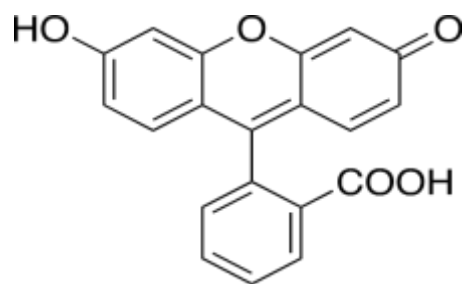


Рисунок 22 - Структурна формула флуоресцеїну

Цей флуорофор має максимум поглинання при довжині хвилі 494 нм, а максимум емісії (викиду) флуоресценції – при 512 нм (рис. 23, 24).

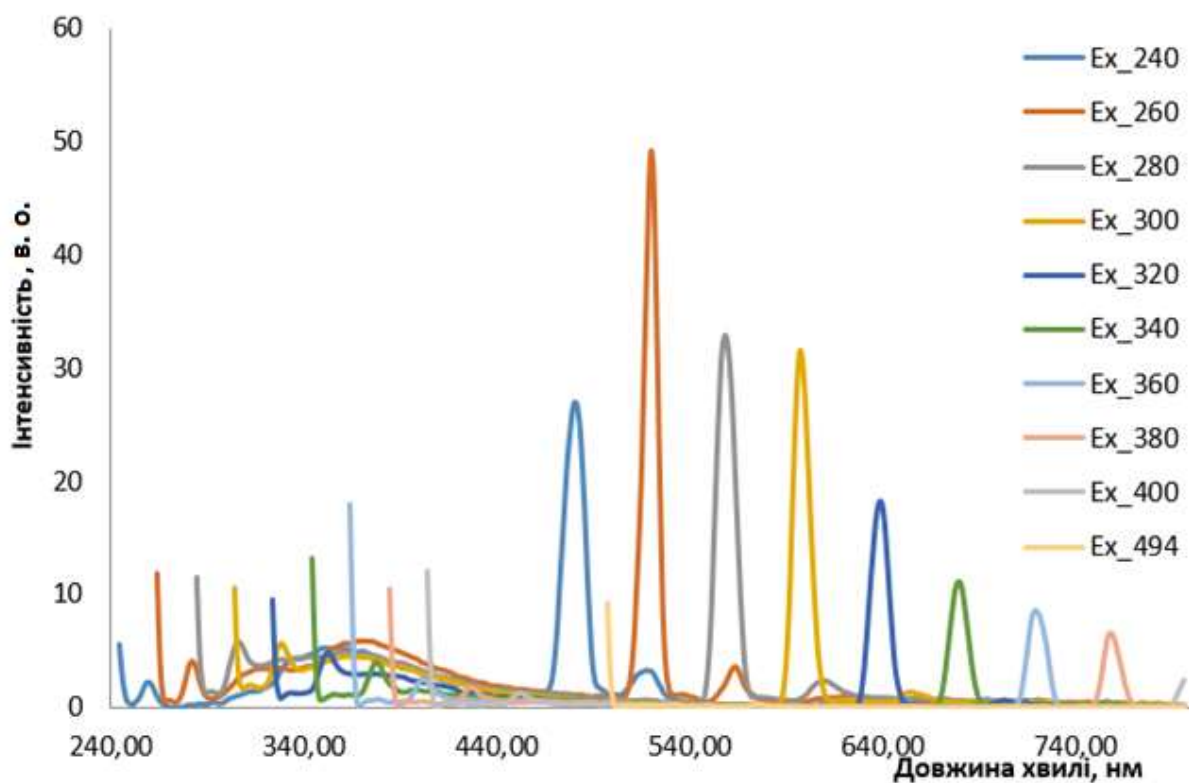


Рисунок 23 – Спектр контрольного вимірювання на наявність флуоресцентних домішок у обраному зразку етанолу при різних довжинах хвиль ультрафіолетового збудження

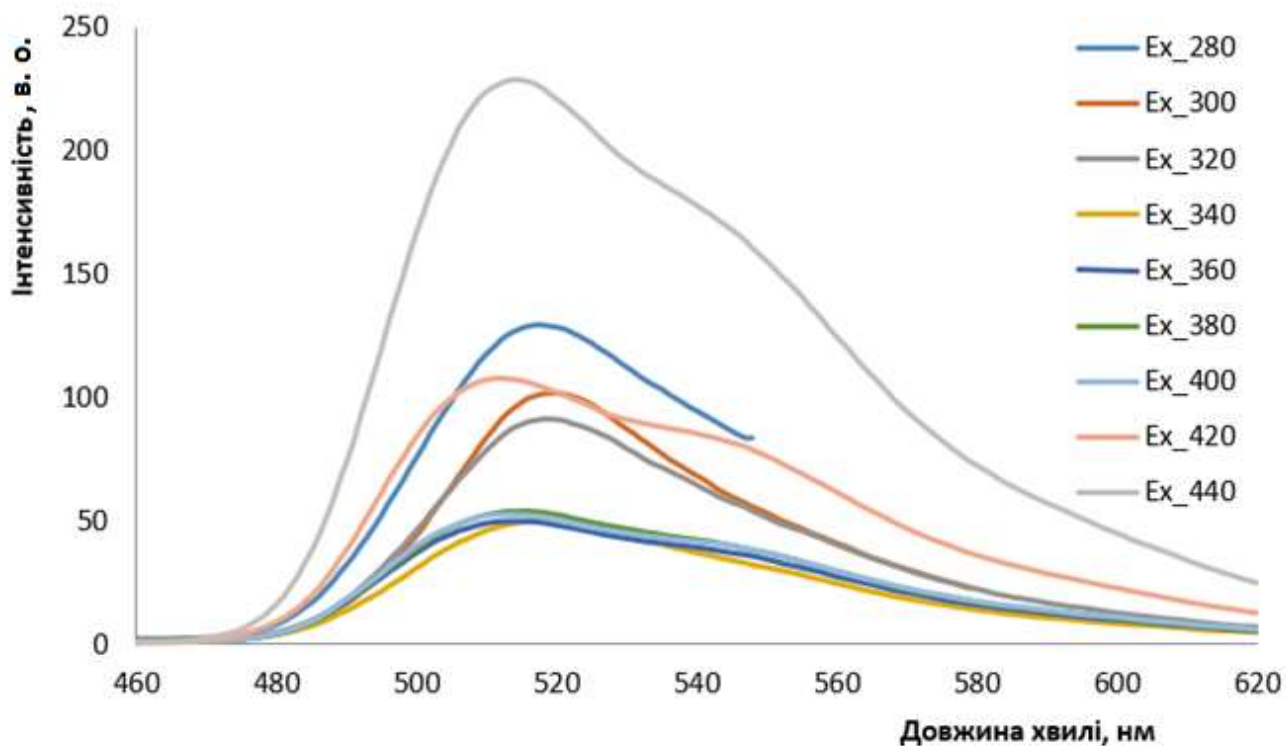


Рисунок 24 – Спектр емісії контрольного зразку флуоресцеїну в етанолі при різних довжинах хвиль збудження при обраній концентрації флуорофору 1 мкМ, (при концентрації 50 мкМ інтенсивність перевищувала динамічний діапазон пристрою реєстрації, при 10 мкМ інтенсивність була в межах 200–250 од., при концентраціях менше 0,1 мкМ флуоресценції не спостерігалось взагалі)

Згідно з експериментальними даними флуоресцентного аналізу, які представлено на рис. 23, 24, контрольний зразок флуорофору (ароматичного барвника) випромінює в зелено-червоній області оптичного спектра (500–600 нм), а наночастинки оніонів характеризуються флуоресцентним випромінювання ближче до ультрафіолетової (300–400 нм) області спектра..

Як видно з отриманих результатів (рис. 25–29), в спиртових розчинах багаточарових фулеренів (оніонів) в присутності ароматичних флуорофорів відбувається взаємне гасіння флуоресценції.

Це явище обумовлено взаємодією ароматичних кілець флуорофору з наночастинками оніонів. При цьому, молекули флуоресцеїну в спиртовому розчині здатні завдяки планерній орієнтації ароматичних фрагментів до шестичленних кільцевих фрагментів карбонових кластерів максимально наближуватись до поверхні наночастинок та блокувати ненасичені зв'язки в структурі багат шарових фулеренів. Завдяки цьому відбувається гасіння вимушеної флуоресценції як самого барвника так і наночастинок.

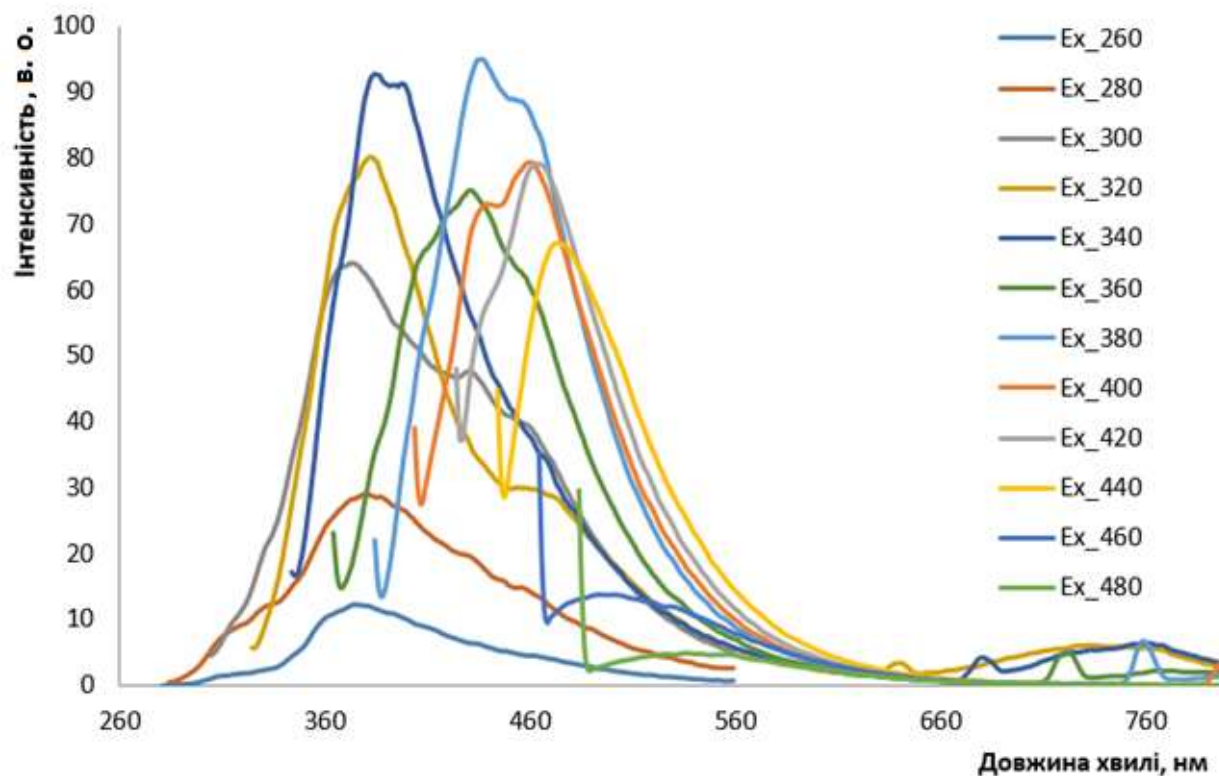


Рисунок 25 – Спектр емісії синтезованих та модифікованих бромом наночастинок оніонів в етанолі (концентрація $2 \cdot 10^{-2}$ % мас.) при різних довжинах хвиль збудження

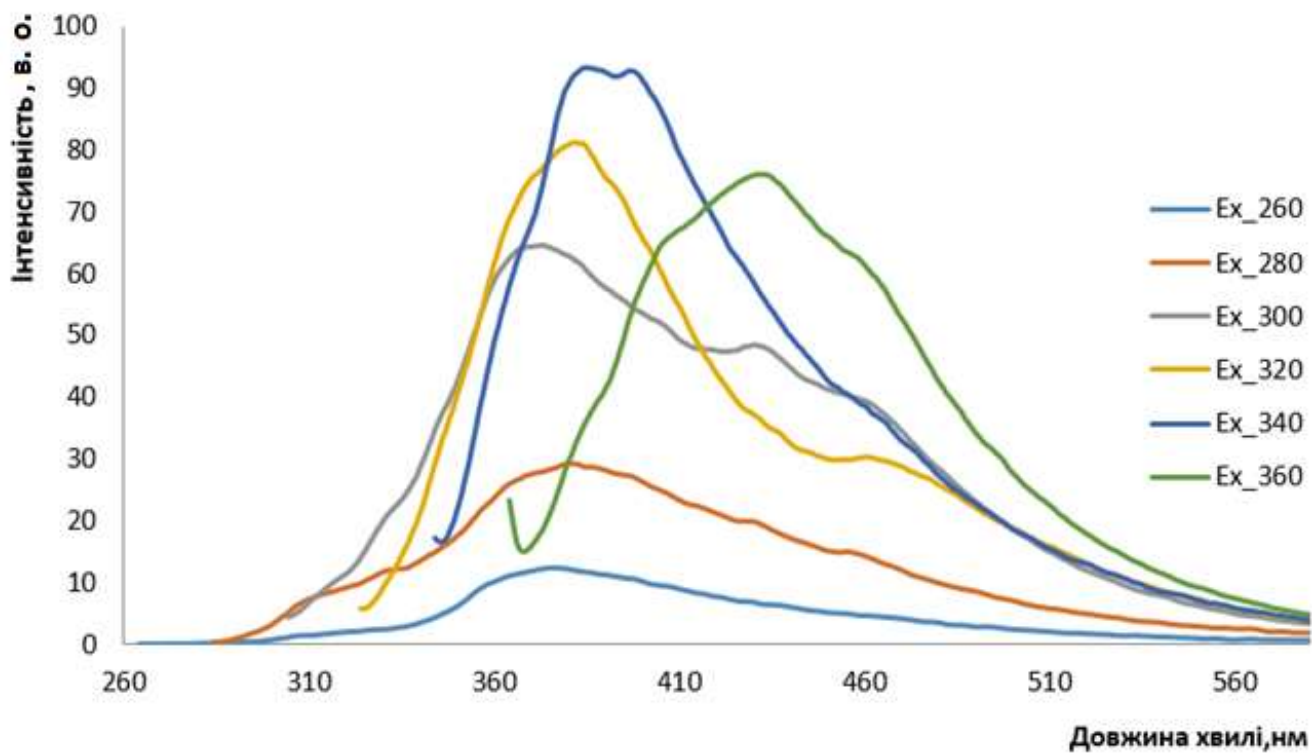


Рисунок 26 – Емісійний спектр наночастинок оніонів (концентрація наночастинок $2 \cdot 10^{-2}$ % мас.) в етанольному розчині з флуоресцеїном (концентрація флуоресцеїну 1 мкМ) при різних довжинах хвиль збудження

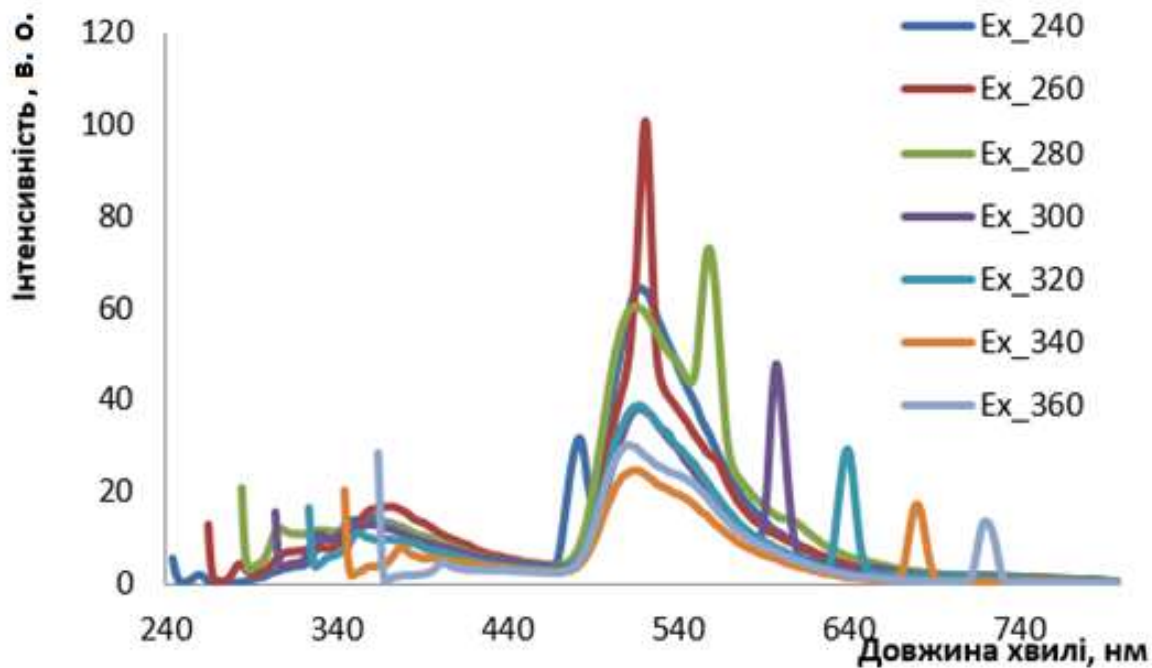


Рисунок 27– Гасіння флуоресценції наночастинок оніонів (концентрація оніонів $2 \cdot 10^{-4}$ % мас.) флуоресцеїном (концентрація флуоресцеїну 1 мкМ) в етанольному розчині при різних довжинах хвиль збудження

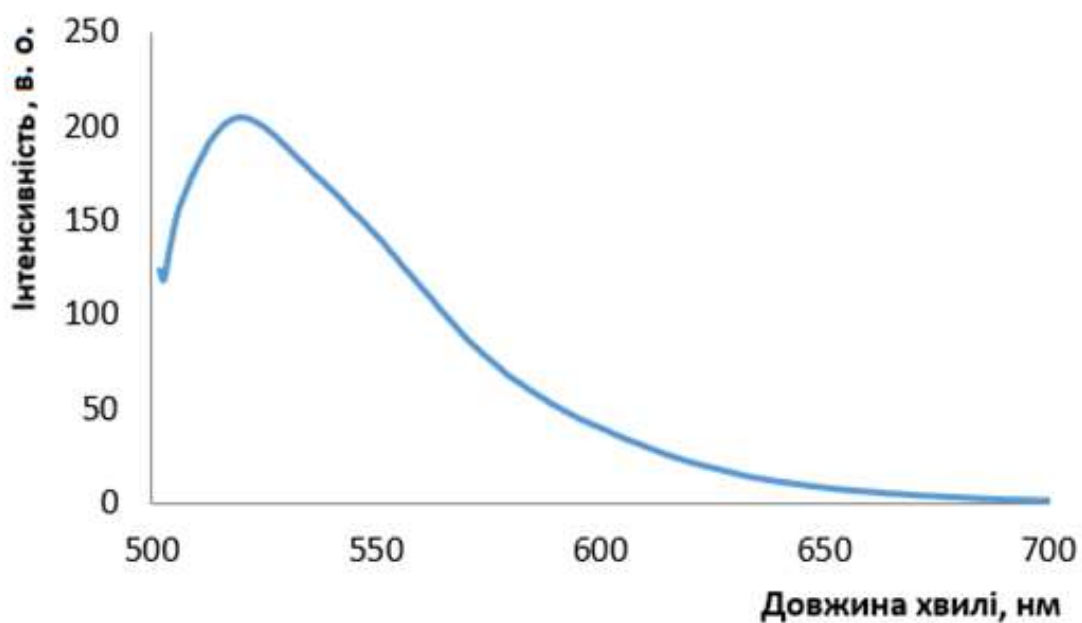


Рисунок 28 – Спектр емісії контрольного флуоресцеїну в етанольному розчині при концентрації 1 мкМ при довжині хвилі збудження 494 нм

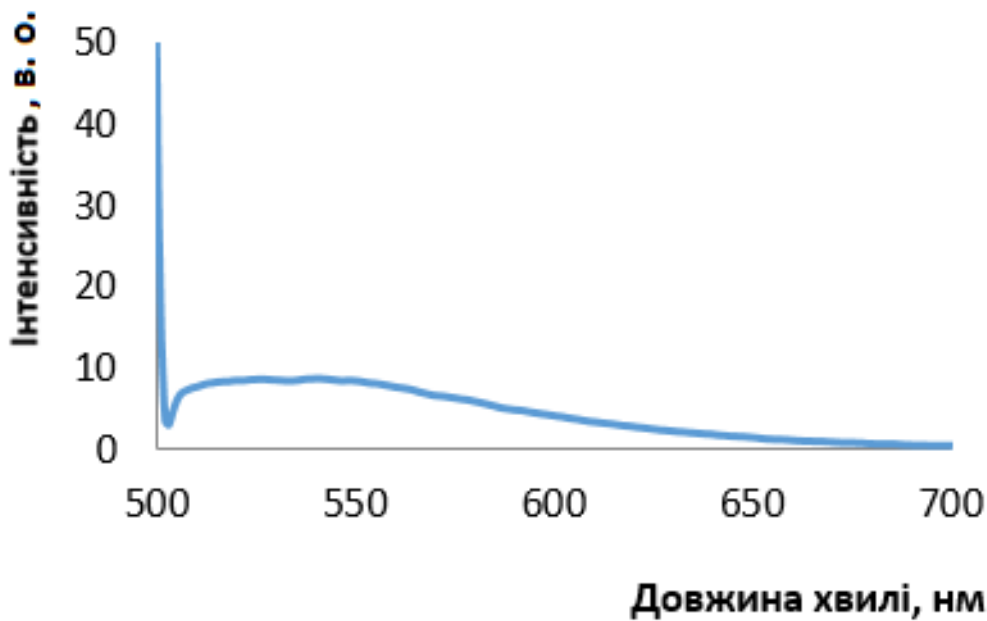


Рисунок 29 – Гасіння емісії контрольного флуоресцеїну в етанольному розчині (концентрація флуоресцеїну 1 мкМ) наночастинками оніонів (вміст оніонів 10^{-4} % мас., довжина хвилі збудження 494 нм)

На даному етапі роботи поки що не вдалося підтвердити за рахунок чого саме здійснюється таке гасіння: утворення ковалентних зв'язків, утворення комплексів з переносом заряду або ван-дер-ваальсовської взаємодії між наночастинками та молекулами флуорофору. На наступних етапах виконання проєкту планується більш детальне дослідження цього явища.

8. Висновки

Розглянуто сучасні методи синтезу карбонових багатосферичних нанокластерів фулеренового типу, показано переваги і недоліки різних методів. Проаналізовано теоретичні уявлення про механізми формування тривимірних карбонових нанорозмірних об'єктів; простежено еволюцію утворення фулеренових наноструктур.

Розроблено та виготовлено установку для плазмохімічного синтезу багат шарових фулеренів на базі ESP8266. Використовуючи дану установку, з різних алканів та галогеналканів, напрацьовано певну кількість сажі з вмістом вуглецевих нанооніонів, які були виділені та очищені.

Методами АСМ, КР та флуоресцентної спектроскопії досліджено та підтверджено структуру отриманих наноматеріалів. Було підтверджено що отримані частинки дійсно є сфероїдальними, так як в їх КР-спектрах присутні характерні лінії коливань в областях близько 1500 см^{-1} та 1300 см^{-1} , що притаманно лише нанооніонам.

Було досліджено ефект взаємного гасіння флуорисценції флуоресцеїну та оніонів в етанолі, викладено припущення за рахунок чого відбувається взаємодія ароматичних кілець флуорофору з наночастинками.

За результатами досліджень буде написано статтю в журнал, що входить до наукової бази Scopus.

Список використаної літератури

1. Schwenke A.M., Hoeppener S., Schubert U.S. Synthesis and modification of carbon nanomaterials utilizing microwave heating. 2015
2. Каманіна Н.В. Електрооптичні системи на основі рідних кристалів і фулеренів – перспективні матеріали для наноелектроніки. Властивості і сфери використання. 2008
3. Rettenbacher A.S., Elliott B., Hudson J.S. et al. Preparation and functionalization of multilayer fullerenes (carbon nano-onions). 2005
5. Bartelmess J, Giordani S. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): Chemistry and applications. 2014
6. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. 1992
7. Isakova V.G., Petrakovskaya E.A., Isakov V.P. et al. The research of powder fullerene and ultra-dispersed diamonds composites with metal and oxide nanoparticles. 2006
8. Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямкин А.И. и др. Ультрадисперсні алмазні порошки, отримані з використанням енергії вибуху. Фізика горіння і вибуху. 1984
9. Лямкін А.І., Петров Е.А, Єршов А.П. та ін. Отримання алмазів із вибухових речовин. 1988
10. Bagge-Hansen M., Bastea, S., Hammons, J.A. et al. Detonation synthesis of carbon nano-onions via liquid carbon condensation. 2019
11. Danilenko V.V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. 2004

12. Рябенко А.Г. Механізми утворення і взаємодії вуглеводневих нанокластерів. 2009
13. Afanasyev D.V., Blinov I.O., Bogdanov A.A. et al. Formation of fullerenes in an arc discharge. 1994
14. Ismagilov R.R., Shvets P.V., Kharin A.Yu. et al. Non-catalytic synthesis of carbon nanotubes by plasma chemical method. 2011
15. Vostrykova A.M. Physico-chemical basis of obtaining some multifunctional luminescent particles and their properties. 2018
16. Mongwe T.H., Matsoso B.J., Mutuma B.K. et al. Synthesis of chain-like carbon nano-onions by a flame assisted pyrolysis technique using different collecting plates. 2018
17. Харламов А.І., Кирилова Н.В. Фулерени та гідридофулерени як продукти трансформації (поліконденсації) молекул ароматичних вуглеводнів. 2009
18. Харламов А.І., Ушкалов Л.Н., Кирилова Н.В. и др. Синтез цибулинних наноструктур вуглецю при піролізі ароматичних вуглеводнів. 2006
19. Hunter J.M., Fye J.L., Roskamp E.J. et al. Annealing Carbon Cluster Ions: A Mechanism for Fullerene Synthesis. 1994
20. Iijima S., Ichihashi T., Ando Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. 1992
21. Alekseev N.Y., Dyuzhev G.A. Statistical model of formation of fullerenes based on quantum chemical calculations. 2001
22. Alekseev N.I., Dyuzhev G.A. Production of fullerenes in gas discharge plasmas. I. Kinetics of fullerene formation from polycyclic structures. 1999

23. Nerushev O.A., Sukhinin G.I. Kinetics of formation of fullerenes during electric arc evaporation of graphite. 1997
24. Afanasyev D.A., Blynov I.Yu., Bogdanov A.I. et al. Formation of fullerenes in an arc discharge. 1994
25. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al. Solid C₆₀: a new form of carbon. Nature (London). 1990
25. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V. etc. The main regularities and mechanisms of the process of formation of fullerene molecules and fullerene derivatives in an ionized hydrocarbon. 2002
26. Букалов С.С., Міхалицин Л.А., Зубавичус Я.В. та ін. Вивчення будови графітів та деяких інших sp^2 вуглеводневих матеріалів методами мікроспектроскопії КР та рентгенівської дифрактометрії. 2006. Т. L, № 1. С. 83–91.
27. LabRam HR800 specification
https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Molecular_and_Microanalysis/LabRAM_HR_Evolution/LabRAM_HR_Evolution_Raman_microscope_Brochure.pdf
28. Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer specification
<http://www2.chem.uic.edu/tak/chem52409/notes15/CaryEclipseBrochure.pdf>