

УДК 621.357.7

Н. В. Каманина, В. Е. Ваганов*

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОД-СОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЯ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

CARBON-CONTAINING NANOSTRUCTURES INFLUENCE ON OPTICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF MATERIALS INCLUDING LIQUID CRYSTALS

НПК «Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»
199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 12. E-mail: nykamanina@mail.ru

*Владимирский государственный университет
600000 Владимир, ул. Горького, д. 87. E-mail: vaganovv@bossmail.ru

В данном обзоре, в двух аспектах, а именно: с акцентом на объёмные и поверхностные свойства, рассмотрено влияние углерод-содержащих наноструктур (фуллеренов, нанотрубок, комплексов с переносом заряда), на оптические, нелинейные оптические, и физические свойства полимеров, мономеров, жидких кристаллов, а также на изменение прочностных и спектральных свойств «мягких» материалов УФ- и ИК-диапазона, тонкоплёночных поляризаторов, применяемых в телекоммуникационной, дисплейной, лазерной и биомедицинской технике.

Ключевые слова: фуллерены, нанотрубки, сопряженные полимеры, жидкие кристаллы, «мягкие материалы» УФ- и ИК-диапазона, взаимодействие излучения с веществом, ограничение излучения, фотопроводимость, фоторефракция.

With accent on bulk and surface properties, the influence of the carbon-containing nanostructures (fullerenes, nanotubes, charge transfer complexes based on them) on the optical, nonlinear optical and other physical properties of polymers, monomers and liquid crystals has been considered. The mechanical and spectral characteristics of «soft» materials of the UV and IR range and thin films polarizers have been discussed. It should be mentioned that the studied structures can be used in telecommunications, displays, lasers and biomedicine equipment.

Key words. Fullerenes, nanotubes, conjugated polymers, liquid crystals, «soft» materials of the UV and IR range, laser-matter interaction, radiation restriction, photoconductivity, photorefractivity.

Введение

Задачи модернизации отечественной элементной базы для устройств телекоммуникаций, дисплейной, медицинской, автомобильной, электронной техники, применяемой, в том числе в изделиях ВПК, требуют проведения всё более скрупулёзного по-

иска и изучения новых материалов, функциональные свойства которых, с одной стороны, обеспечивают высокие характеристики по разрешению, чувствительности, контрасту, быстродействию, электропроводности, фотопроводимости, др. – при использовании, например, оптимизированных материалов в качестве сред для пространственно-временных модуляторов света, дисплейных элементов, переключателей излучения, поглотителей газов и различных примесей, солнечных элементов, др.), а с другой стороны, позволяют выдерживать интенсивное световое облучение, большие механические нагрузки, существенный перепад температур – при использовании, например, новых материалов для устройств ограничения, конверсии лазерного излучения, при эксплуатации в качестве выходных окон ламп УФ- и ИК-диапазона, выходных зеркал резонаторов, лобовых стёкол средств транспорта, фар, поляризаторов света, покровных и предметных стёкол поляризационных устройств, др. в разных диапазонах рабочих длин волн. Для одних задач приходится оптимизировать свойства всего объёма исходного матричного материала, а для других – достаточно провести совершенствование его поверхностных свойств.

В плане изменения объёмных параметров материалов, стоит сказать, что в настоящее время более сильный акцент делается на развитие органической электроники с учётом применения новых сенсibilизаторов [1 – 7]. Это обусловлено тем, что тонкопленочные органические материалы на основе мономеров, полимеров, жидких кристаллов (ЖК), структурированные углерод-содержащими сенсibilизаторами, конкурентоспособны и могут заменить собой ряд объёмных электрооптических и фоторефрактивных структур, используемых традиционно для целей микро- и наноэлектроники, оптики и нелинейной оптики. Действительно, электронные технологии, используемые ранее для указанных целей, перестают отвечать современным запрашиваемым параметрам, так как технологические процессы получения широко используемых неорганических электрооптических кристаллов (ниобата лития, гидрофосфата калия, фторида лития, др.) ограничены трудоёмкостью их выращивания, сложностью технологической обработки, их механической хрупкостью, большими габаритами, большими величинами прикладываемых напряжений питания, дороговизной, неудобством использования объёмных элементов в сложных оптоэлектронных и лазерных системах. Органические материалы лишены указанных выше недостатков.

Механические и физические свойства углеродных наноструктур и полимерных нанокомпозитов на их основе

Значение упругих модулей и соответственно прочностных характеристик тубулярных структур к которым относятся углеродные однослойные и многослойные нанотрубки, предопределяются силами ковалентных связей углеродных атомов расположенных в базисных плоскостях [8]. Однако для тубулярных структур на величину упругих модулей может оказывать искривление углеродных связей. В ранних работах было установлено, что величина энергии необходимой для разрыва углеродной нанотрубки обратно пропорциональна радиусу трубки. Численными расчетами, выполненными в работе [9], было получено значение модуля Юнга равное 5,5 ТПа. В расчетах толщина стенки принималась равной 0,06 нм, что приводило к явно завышенным величинам прочности. В более поздних работах были получены расчетные значения для различных методов моделирования равные 1 – 1,2 ТПа. Чем меньше диаметр трубки и соответственно больше кривизна поверхности, тем меньше значение модуля упругости. Также были проведены расчеты упругих модулей для изгиба и кручения, которые соот-

ответственно составили 1 и 0,5 ТПа. Значение упругости при изгибе резко уменьшалось с увеличением диаметра трубки, что было связано с образованием волнообразной поверхности в зоне изгиба. Экспериментальные измерения, выполненные с применением различных методов, в целом подтвердили высокие расчетные значения упругих модулей. Исследования механизмов пластического деформирования также выявили ряд принципиальных особенностей. Так в [10] установлено, что деформирование сжатием до 20 % углеродной нанотрубки приводит к образованию локальных перетяжек и вспучиваний. Другой тип наблюдаемой пластической деформации многослойных УНТ связан с сохранением прямолинейности структуры, но при этом стенки трубок колапсировали. Явление колапсирования структуры УНТ были подробно изучены в работе [11]. Рассмотрен механизм объясняющий эффект коллапса, связанный с локальным переходом от графитовой гибридизации к алмазоподобной. В условиях одноосного растяжения основным механизмом пластической деформации является образование гепто-пентагон пар дефектов в стенках нанотруб [12, 13]. Энергия образования такого рода структур уменьшается с величиной приложенного напряжения и зависит от диаметра и хиральности нанотрубки. Образование такого рода дефектов в конечном итоге может привести к изменению начальной хиральности нанотрубок. Необходимо отметить, что во всех ранее рассмотренных расчетах не учитывалось влияние температуры деформирования и скорости деформации, что приводит, как показано в экспериментах, к завышенным значениям предельных деформаций приводящих к разрушению углеродных нанотрубок. Так в экспериментальных исследованиях [14] показано, что учет этих факторов ограничивает величину деформации значениями 5,8 %. Аналогичное значение 5,3 % были получены в работе [15]. Для многослойных углеродных нанотрубок было получено значение около 12 % и ниже. Детальный анализ в работах позволил составить зависимость температуры деформирования, скорости от различных структурных параметров. Полученная зависимость позволяет оценить влияние длины трубки на величину предельной деформации, а также определить значение активационных барьеров для зарождения дефектов различного типа. Также установлено, что в зависимости от температуры возможно либо колапсирование трубок, либо формирование на поверхности волнообразных дефектов. Исследование пластической деформации углеродных нанотрубок выполненные по методике *in situ* представлены в работе [16]. Установлено наличие двух механизмов деформирования: скольжение внутреннего слоя диаметром 5,8 нм при постоянной нагрузке и скольжении несколькими слоями с меняющейся нагрузкой. В последнее время значительное внимание уделяется так называемым малослойным углеродным трубкам, что связано с их физическими и химическими свойствами отличающимися как от однослойных так и многослойных трубок. Так, в работе [17] установлено, что наличие внешнего слоя трубки в два раза увеличивает механическую прочность по сравнению с однослойной УНТ. Кроме того двухслойная УНТ помещенная во внешнюю упругую среду также проявляет большую механическую стабильность. Уникальность механических свойств углеродных наноструктур предопределило их потенциальную область применения в качестве упрочняющей фазы в различного рода композитах в первую очередь на полимерной основе: полиамид [18], полиимид [19 – 21], эпокси [22], полиуретан [23, 24] и полипропилен [25 – 27]. Вместе с тем существует ряд факторов сдерживающих их бурное применение в данном направлении. В первую очередь это связано с их склонностью к агломерированию. Вторая проблема состоит в необходимости создания прочных связей на границе трубка-матрица. Принципиально также решение технологических проблем обусловленных их введением и дальнейшей переработкой модифицированных составов.

Существенным преимуществом нанокompозитов на основе УНТ перед традиционными композитами является их многофункциональность. Значительное улучшение механических свойств полимерной матрицы было установлено в работе [28]. Введение в состав эпоксидной матрицы 1 % МУНТ привело к увеличению модуля Юнга и предела прочности на 100 и 200 % соответственно в сравнении с чистой матрицей. Усиливающий эффект от введения УНТ был установлен на фенольной резине [29, 30] и полистерине [31]. Вместе с тем в работе [32], при введении МУНТ установлено падение предела прочности, а также происходило хрупкое разрушение полимерной матрицы. В ряде работ в качестве полимерной матрицы использовали различного рода каучуки. Так в работе [33] наблюдалось повышение прочностных свойств с увеличением концентрации наполнителя. Как уже ранее отмечалось, основной задачей при создании композитных материалов с полимерами является обеспечение хорошей дисперсности УНТ в матрице, а также прочной связи между УНТ и матрицей. Это возможно достичь, как показано в значительном количестве работ, например [34], путем создания на поверхности УНТ функциональных групп. Причиной улучшения связей на межфазной границе, является по мнению авторов данной работы переход от sp^2 к sp^3 гибридизации углеродных атомов на поверхности нанотрубок. В дальнейшем это также было подтверждено экспериментально в работах [35 – 40]. Одновременно с повышением прочностных связей между матрицей и УНТ, функционализация может изменять ряд других физико-химических параметров поверхности, что в должно отразиться на электропроводности, теплопроводности как самих УНТ и также композитов созданных на их основе. В работе [41] методом молекулярного математического моделирования проведены расчеты зависимостей упругих модулей функционализированных и нефункциализированных однослойных УНТ в зависимости от хиральности и радиуса. Показано, что функционализация уменьшает модуль всех УНТ не зависимо от хиральности. Относительное изменение зависит от степени функционализации и может быть описано следующими функциями (для хиральности 5,5):

$$\Delta E/E = -2,4629s^2 + 1,6101s \text{ – для слабой функционализации}$$

$$\Delta E/E = -1,4605s^2 + 0,9607s \text{ – для умеренной функционализации}$$

$$\Delta E/E = 6,8113s^3 - 5,787s^2 + 1,962s \text{ – для сильно функционализированных УНТ.}$$

Расчеты, выполненные в данной работе, также указывают на снижение упругих модулей композитов с функционализированными однослойными нанотрубками, несмотря на усиление взаимодействия между УНТ и полимером.

В работах Кириковой [42, 43] для синтеза композитов с поликарбонатом и полиметакрилатом ПММА использовали нефункциализированные МУНТ, карбоксилированные МУНТ-СООН, а также МУНТ функционализированные алкильными и алильными группами. Предполагалось, что МУНТ-СООН способны образовывать водородные связи с кислородом, входящих в состав полимерных цепей. В то же время МУНТ-(C_xH_y), будут образовывать гидрофобные соединения с углеводородным остовом молекул полимеров. Для образования ковалентной связи между нанотрубками и ПММА при полимеризации *in situ* использовали МУНТ- $CH-CH=CH_2$. Предполагалось, что в процессе реакции на поверхности МУНТ происходило образование радикалов из алильных групп и присоединение нанотрубок к растущей молекуле полимера МУНТ. Максимальное увеличение прочности наблюдалось при 1% МУНТ-СООН и составило 61,4 %. Модуль Юнга для этого композита также максимален – на 39 % больше, чем для чистого ПК. На основании выполненных исследований установлено, что введение МУНТ в матрицу приводит к улучшению их характеристик, причем функционализиро-

ванные МУНТ благоприятствуют этому в большей степени. Это происходит, по мнению авторов, во-первых, благодаря нековалентным взаимодействиям с макромолекулами полимера, а, во-вторых, из-за снижения тенденции к образованию агрегатов. В среднем значения прочности увеличились на 20 – 60 %.

Влияние углеродных наноструктур на электропроводность, теплопроводность и упругие свойства полимеров

Результаты многочисленных исследований показали, что добавка незначительного количества УНТ (< 1 вес.%) в полимер приводит к увеличению как механических, так и электрических, термических свойств. Основными факторами, обуславливающими изменения свойств при создании нанокомпозитов с нанотрубками, являются: аспектное отношение и высокая удельная поверхность. Согласно Reynaud и др. [44] доля межфазной границы включения 1нм/толщиной составляет 0,3 % от общего объема полимера в случае микрочастиц наполненных композитов, в то же время она может достигать 30 % общего объема в случае нанокомпозитов. Применение в качестве наполнителя в полимерах электропроводящих наночастиц приводит к электропроводности полимера при достижении определенных значений концентраций, так называемого порога перкаляции [45]. В работе [46] проведено исследование влияние растворителя для нанокомпозита на основе полимера – полиметилметакрилата (PMMA). В качестве растворителя использовали: хлороформ; толуол; тетрагидрофурен (THF), а также диметилформамид (DMF). Лучшие результаты по седиментационной устойчивости и однородности дисперсии были достигнуты на растворителе (DMF). Данный тип растворителя относится к классу полярных и имеет максимальное (из выбранных) значение дипольного момента. Высказано предположение о влиянии взаимодействий дипольных моментов молекул растворителя, карбоксильных групп МУНТ и полярных групп в полимерных цепях. Рассмотрен механизм оборачивания МУНТ молекулой PMMA, что препятствует их последующей агломерации. На основании выполненных исследований сделан вывод, что на образование и устойчивость дисперсий оказывает влияние тип полимера (молекулярная масса), а также полярность растворителя. Установлено резкое увеличение электропроводности при концентрациях МУНТ более 2 %. В работе [47] представлены результаты исследований влияния добавки МУНТ на механические, термические и электропроводящие свойства эпоксидной смолы марки Epox 862 и отвердителя марки Epi-Cure. В качестве модифицирующей добавки использовали многослойные углеродные нанотрубки диаметром от 30 до 50 нм, и длиной до 3 мкм. Концентрация МУНТ не превышала 0,4 % вес. Введение добавки в полимер осуществлялась с применением ультразвуковой кавитации. В результате проведенных исследований установлен порог перкаляции, который составил 0,3 %, что значительно ниже ранее наблюдаемых в более ранних исследованиях. При этом также установлено повышение механических свойств нанокомпозита. На основании результатов проведенных исследований был сделан вывод, что наиболее значительное влияние на электропроводность и теплопроводность оказывает дисперсность и однородность распределения углеродных наноструктур. В работе [48] предложен оригинальный способ достижения равномерности распределения наноструктур в полимерной матрице основанный на получении методом резки мерных отрезков УНТ.

К числу наиболее перспективных полимеров, имеющих важное хозяйственное значение, относится полиуретан. Одним из примеров его применения может являться электронная аппаратура (ЭА) военной и космической техники, которая в процессе экс-

плуатации подвергается интенсивным вибрационным и ударным воздействиям. Для уменьшения амплитуды колебаний в момент резонанса обычно используют вязкие демпфирующие материалы или полимеры. Однако ни один из существующих на данный момент материалов не может достаточно эффективно работать во всем диапазоне температур, при которых эксплуатируются радиоэлектронные устройства. В последнее время, для уменьшения амплитуды колебаний в момент резонанса, довольно часто применяются полиуретан с графитовыми включениями. Основным недостатком таких композиций является их недостаточная прочность и существенное увеличение веса конструкций. Однако, проблему можно устранить путем применения углеродных наноматериалов: углеродных волокон (УНВ); углеродных нанотрубок (УНТ). В настоящее время в мире в данном направлении работает несколько групп исследователей в том числе: *Rensselaer Polytechnic University* (США, Нью-Йорк) – под руководством проф. N. Koratrak; *Stanford University* (США, Калифорния), *University of Sheffield* (Великобритания); *University of Troyes* (Франция), *Martin-Luther-Universities Halle – Wittenberg* (Германия) и др. Все группы исследователей из перечисленных выше университетов сходятся во мнении, что применение полимеров с наночастицами и в первую очередь углеродных нанотрубок, приводит к значительному повышению демпфирующей способности материалов. В демпфирующих композиционных материалах основными центрами диссипации энергии, очевидно, являются основа композита и внедренные УНТ или УНВ. При этом ранее выполнено достаточно много исследований [49, 50] по влиянию состава матрицы на основные механические и демпфирующие характеристики полимеров. При введении в полимер УНТ необходимо учитывать как упругие свойства непосредственно самих трубок, так и взаимодействие между ними и полимерной основой, а также взаимодействие между трубками. Кроме того в случае многослойных трубок необходимо рассматривать рассеяние энергии при проскальзывании между отдельными слоями коаксиально расположенных трубок. В работе [51] был исследован механизм диссипации энергии в результате проскальзывания между УНТ и матрицей полимера и показано, что модуль потерь полимерной матрицы, со сравнительно малой долей (1 – 2 %) УНТ увеличивается до 1000 %. Сравнительный анализ влияния различных механизмов диссипации энергий проведен в исследованиях [52, 53]. Изучены демпфирующие свойства эпоксидной пленки с хорошо диспергированными по объему УНТ и показано, что механизм проскальзывания «нанотрубка-полимер» намного эффективней в рассеивании энергии, чем механизм «нанотрубка-нанотрубка». В работе [54] был создан нанокомпозит путем добавления бумаги с углеродными нановолокнами в традиционные смеси для упрочнения стеклотекстолита. Также установлено увеличение демпфирующих свойств композита от 200 до 700 %, в зависимости от температуры. В работе [55] с целью понимания реального механизма диссипации энергии в полимерном композите с УНТ было проведено компьютерное моделирование. Главной целью моделирования являлось определение того, как внедрение нанотрубок влияет на колебательные процессы материала. Модель композита в масштабе одной нанотрубки представляет собой соединение двух цилиндров, один из которых вставлен в другой. Для оценки демпфирования композит извне подвергался нагрузке, предполагающей следующую схему взаимодействия между нанотрубкой и матрицей. Оба цилиндра растягиваются, в результате чего происходит деформация материалов, и они испытывают напряжение деформации. Определенное критическое напряжение приводит к разрыву связи между нанотрубкой и основой, после чего данная нанотрубка перестает влиять на прочность композита. В данной работе прочность понималась как степень устойчивости материала к разрушающим воздействиям. При дальнейшем увели-

чениии внешнего давления растяжению подвергалась только матрица. В результате проведенных над моделью испытаний были деланы следующие выводы: внедрение в материал нанотрубок способно значительно понизить его колебания; демпфирование материала зависит от его деформации, критического напряжения и концентрации нанотрубок в нем; при использовании нанотрубок меньшего радиуса уровень демпфирования материала повышался.

В плане изменения поверхностных параметров материалов, для этого, в настоящее время, используются методы наноструктурирования поверхности, как за счёт изменения поверхности путём создания определенного рельефа, так и за счёт нанесения на поверхность материала различных наноструктур из класса одно- и многостенных нанотрубок.

Покрытия из УНТ/УНВ могут выполнять различные функции: придавать материалам электропроводность и теплопроводность; улучшать механические характеристики (например, стойкость к истиранию, демпфирующую способность), усиливать коррозионную стойкость, теплостойкость, придавать способность поглощать и рассеивать электромагнитное излучение. Они также могут служить в качестве носителей катализаторов, газовых мембран, использоваться в качестве чувствительных элементов различных сенсоров, применяться в конструкциях суперконденсаторов, литий-ионных аккумуляторов, в электронных приборах, эмиттерах электронов. Пленки с УНТ/УНВ перспективны в качестве заменителей оксидов индия и олова в фотонике.

Покрытия из УНТ/УНВ получают либо в процессе синтеза, либо после синтеза в ходе обработки уже синтезированных наноматериалов. Формирование покрытий из уже синтезированных материалов не требует высоких температур и повышенных или пониженных давлений. Для него характерно значительно большее разнообразие вариантов и возможность использования очищенных, активированных или функционализированных наноструктур [56, 57]. Как уже ранее отмечалось, углеродные нанотрубки не образуют истинных растворов. Однако под воздействием поверхностно-активных веществ (ПАВ) или при присоединении определенных поверхностных функциональных групп УНТ/УНВ способны давать устойчивые дисперсии, которые в дальнейшем могут использоваться при нанесении покрытий тем или иным способом: капельным, аэрографией, погружением и вытягиванием подложки, фильтрованием, спиннингованием, электрохимическими методами и др.

К числу наиболее изученных и перспективных способов получения покрытий из углеродных нанотрубок, а также композитов на их основе следует отнести электрохимические методы, в том числе электрофоретические. В работах [58 – 61] представлены результаты исследований покрытий из однослойных и многослойных углеродных нанотрубок полученных этим методом. Установлено, что на структуру покрытий в первую очередь существенное влияние оказывает состав раствора из которого происходит осаждение. В обзорах [62 – 64] обобщены результаты различных исследований и рассмотрены различные варианты применения такого рода покрытий. В работе [65] проведены исследования такого рода пленок, определены факторы оказывающие влияние на проводящие (оптические и электрические) свойства. Рассмотрены также физико-химические механизмы определяющие физические и механические свойства композитных пленок.

Как уже упоминалось, углеродные нанобъекты обладают необыкновенно высокими прочностными параметрами, например, модулем Юнга в диапазоне 0,32 – 1,47 ТПа [7], при этом, теоретический предел составляет 0,5 – 5,5 ТПа. Это позволяет исследователям активно использовать углеродные нанотрубки для модификации неор-

ганических материалов УФ-, видимого и ИК-диапазона спектра также и при использовании лазерного излучения. В этой связи наши исследования, доведённые до лабораторных разработок, по улучшению поверхностной механической прочности и снижению шероховатости, при условии сохранения, или даже улучшения, спектра пропускания «мягких» материалов УФ- и ИК-диапазона, при использовании углеродных нанотрубок, начатые в публикациях [66 – 68] – занимают свою нишу и обладают определёнными особенностями. В результате применения новой лазерной технологии структурирования поверхности материалов ориентированными в электрическом поле нанотрубками достигнуто:

- Увеличение в 2 – 10 раз поверхностной механической прочности на истирание «мягких» материалов УФ- и ИК-диапазона (BaF_2 , CaF_2 , LiF , MgF_2 , др.), а также ряда полупроводниковых материалов.
- Увеличение в 2 – 5 раз микротвердости полупроводниковых материалов, а также «мягких» материалов УФ- и ИК-диапазона.
- Уменьшение в 2 – 5 раз среднеквадратичной шероховатости поверхности «мягких» оптических материалов, а также ряда полупроводников и металлов (Ti , Ta , Al , Cu , др.).
- Увеличение лазерной прочности прозрачных проводящих покрытий на основе окислов индия и олова в 3 – 5 раз.
- Создание нового способа вертикального ориентирования молекул ЖК бесконтактным методом – за счёт структурирования поверхности подложки стекла, кварца, лейкосапфира, др. углеродными нанотрубками и обработки их поверхностной электромагнитной волной.
- Увеличение пропускания образцов в УФ-области на 10 – 12 %, в ИК-области – на 3 – 7 %.
- Увеличение на 3 – 5 % пропускания параллельной компоненты света и сохранение на уровне менее 0,1 пропускания ортогональной компоненты света.

Таким образом, оба аспекта влияния углерод-содержащих материалов, а именно, на объёмные и поверхностные свойства, заслуживает своего анализа и скрупулёзного изучения.

Влияние углерод-содержащих наноструктур на ограничение оптического излучения

В настоящее время в качестве новых перспективных сенсibilизаторов органических систем применяются фуллерены, углеродные одно- и многостенные нанотрубки, квантовые точки, комплексы с переносом заряда на основе указанных наноструктур, др. [69 – 81]. Заметим, что после открытия фуллеренов в 1985 г. и углеродных нанотрубок в 1991 г., стало возможно существенно расширить функциональные свойства органических и неорганических систем в плане изменения энергетического и спектрального диапазонов и найти ряд эффектов, не свойственных исходным матричным материалам [82 – 88]. При этом, при изучении нелинейных фоторефрактивных свойств органических материалов и механизмов, ответственных за данные процессы, основными преимуществами использования, например, фуллеренов для сенсibilизации органических материалов является уникальная схема энергетических уровней и довольно высокое сродство к электрону (2,65 – 2,7 эВ) [89 – 93], что выше, чем у традиционных внутримолекулярных акцепторов органических систем или красителей (0,4 – 1,7 эВ) [94]. Одним из часто изучаемых ныне процессов является процесс ограничения лазер-

ного излучения. Это связано с тем, что использование лазеров связано с определенной степенью опасности для биологических объектов. Наибольшую опасность лазерное излучение представляет для сетчатки глаза из-за фокусирующих свойств глазной линзы [95, 96], для роговой оболочки и кожного покрова. Кроме того, быстрое поглощение энергии излучения телом человека может приводить к возникновению фронта ударной волны, которая проходит через тело и может повредить внутренние органы, вызвав их смещение [95, 96]. Естественно, что кроме защиты биологических объектов существует проблема защиты технических датчиков и устройств, регистрирующих лазерное излучение в определенной области спектра и интенсивностей засветки. Исследование и использование фуллеренов актуальны и с этой, прикладной точки зрения.

Действительно, для видимого диапазона спектра, включая длину волны 532 нм, оптический эффект ограничения лазерного излучения объясняется созданием возбужденных состояний молекул фуллерена (или его комплекса с органическим донором) с сечением поглощения, превышающем сечение поглощения с основного состояния молекулы [78, 90, 97]. При этом, если длительность импульса излучения $\sim 10 - 20$ нс, то есть, больше времени синглет-триплетной интерконверсии (1,2 нс) у фуллереновых структур, то этот факт определяет проявление эффекта по схеме насыщения триплетных каналов возбуждения, в противном случае – работает синглетная схема уровней. Эксперименты на длинах волн 532 нм, 1064 нм, 1315 нм, 2094 нм, 3800 – 4200 нм, др. с чистыми фуллеренами и с разными выбранными фоточувствительными компонентами, при создании комплексов с переносом заряда, продемонстрировали возможность эффективного ограничения излучения в видимом диапазоне спектра и продвижение по спектру в ИК-диапазон, а также показали наличие и проявление различных физических механизмов, ответственных за процесс ограничения излучения и выявили концентрационную зависимость уровня ослабления излучения от вводимой фуллереновой добавки для многих тестируемых матриц, в том числе, и для наиболее перспективной по достижению высокой лазерной прочности и расширению спектрального диапазона – полиимидной структуры, выдерживающий нагрев без разрушения до 700 – 800 °С и более при высоких световых нагрузках [97, 98]. В табл. 1 [99 – 113] приведены выборочные результаты экспериментов по ограничению лазерного излучения в ИК-диапазоне спектра с учётом проявления разных физических механизмов и при использовании разных матричных систем, включая ЖК.

Анализируя данные табл. 1, можно сказать, что если в видимом диапазоне спектра основным механизмом ограничения является обратное насыщенное поглощение (за счёт увеличения сечения поглощения наноструктур в возбужденном состоянии), то в ИК-диапазоне спектра механизмами ограничения являются: светоиндуцированное рассеяние, тепловой нагрев, поглощение на свободных носителях, разворот ЖК-диполей в поле электрического вектора световой волны, комплексообразование, др. Как правило, поглощение комплексов с переносом заряда превалирует в большинстве матриц на основе сопряжённых полимеров и мономеров.

Например, заметим, что при продвижении в ИК-диапазон, проведенные эксперименты на длине волны 1315 нм с выбранными фоточувствительными компонентами на основе фуллеренсодержащего полиимида показали возможность работы в ИК-области при наличии в матричном материале эффективного процесса комплексообразования между внутримолекулярным акцепторным фрагментом и донором – фуллереном. Образование комплекса с переносом заряда между органическим донором и фуллереном позволяет изменять спектр нового композита, повышать его фотопроводниковые, фоторефрактивные свойства и лазерную прочность. Облучение лазером на длине волны

Таблица 1

**Сравнительные данные по ограничению оптического излучения
в ближнем ИК-диапазоне спектра для органических систем**

Система	Начальное пропускание, %	Длина волны, нм	Длительность импульса, нс	Порог ограничения, Дж·см ⁻²	Ссылка
Композит на основе наночастиц металлического серебра		3800 – 4200	250	0,005 – 0,025	[99]
2-(<i>n</i> -пропинол)-5-нитро-пиридин – C ₆₀	65 – 70	2940	500 мкс	0,9 – 1	[100]
Суспензия нанотрубок или плёнки из нанотрубок нанесённые на поверхность стекла	~80	1560	370 фс		[101]
Полиимид – C ₇₀	~80	1315	50	0,6 – 0,7	[102]
Полиимид – C ₇₀	~80	1315	50	0,08 – 0,1 (с учетом влияния лампы-вспышки иодного лазера)	[103]
ЖК-нанотрубки	~60	1080	10	0,03 – 0,5	[104]
ЖК – полианилин – C ₆₀	70	1080	10	0,1 – 0,3	[104]
Стабилизированный гель на основе ПВС с нанотрубками	50 – 70	1080	10	0,07	[105]
Раствор нанотрубок в тетрагидрофуране	50 – 70	1080	10	0,9 – 2	[105]
Суспензия углеродных частиц в воде и в CS ₂	~80	1064	10	0,12 – 0,7	[106]
ФцZn – C ₆₀	75 – 80	1064	Наносекунды		[107]
Суспензия углеродных нанотрубок в воде и в хлороформе	≥90	1064	6	0,15 – 0,35	[108]
C ₆₀ (раствор)	~85	1064	35 пс	~3	[109]
Полиимид – C ₇₀	~79 – 85	1047	8	0,6 – 0,7	[110]
ЖК – СОАНР – C ₇₀	65	805	70 фс		[111]
ЖК – полианилин – C ₆₀	67 – 88	805	30 фс		[112]
C ₆₀ (раствор)	84	710 – 740	10	2	[113]

1315 нм способно активировать светоиндуцированный перенос заряда между матричным донором в полиимиде – трифениламиноном и фуллереном при относительно небольших концентрациях последнего; эффект не проявляется при выборе полиимидной матрицы без изначального донорно-акцепторного взаимодействия. Уникальность сенсibilизаторов на основе фуллеренов для ближнего ИК-диапазона спектра, включая длину волны 1315 нм, позволяет сочетать процесс комплексообразования с процессом управления светоиндуцированным эффектом в нанокompозите маломощным световым

сигналом от ксеноновой лампы накачки йодного лазера [103]. Это позволяет выявить многоступенчатое управление ограничением излучения ИК-диапазона спектра.

Влияние углерод-содержащих наноструктур на запись тонких амплитудно-фазовых голограмм и изменение фоторефрактивных параметров органических материалов

В настоящее время системы с фуллеренами эффективно используются для записи голограмм [69, 114 – 120], удвоения и утроения частоты лазерного излучения [121, 122]. В публикации [69] изучено влияние концентрации молекул C_{60} и интенсивности записывающих пучков на дифракционную эффективность фоторефрактивных полимеров. Существенное увеличение отклика за счет переноса заряда при комплексообразовании в фуллеренсодержащих материалах продемонстрировано в пико- и фемтосекундном диапазонах записи в работе [115]. Запись голографических решеток в поливинилкарбазоле и в пленках полиметилметакрилата была проведена авторами работ [114, 116]. Показано [116], что при облучении тонких пленок полиметилметакрилата первые порядки дифракции возникали при плотности энергии записи $\sim 25 \dots 30$ мДж·см⁻², с увеличением плотности мощности до двух пороговых значений появлялись второй и третий порядки дифракции. Динамика стирания голографической решетки в фуллеренсодержащих композитных органических материалах изучена в публикации [118]. Первые эксперименты по динамической записи голограмм на пленках фуллеренсодержащих полиимидов и 2-циклооктиламин-5-нитропиридина (COANP), а также диспергированных жидкокристаллических структур на их основе были проведены в работах [119, 121].

Существенное значение наведенного изменения показателя преломления в фуллеренсодержащих наноматериалах в видимом и ИК-диапазоне спектра позволяют реализовать эффективную и более плотную запись информации в широком диапазоне пространственных частот, а также выявить дополнительный механизм ограничения на решетке показателя преломления за счет потерь энергии на дифракцию [98, 122 – 125]. Было показано применение комплексов с переносом заряда при использовании в качестве эффективного акцептора – фуллерена C_{60} или C_{70} – именно для данных целей. Модель формирования безбарьерного пути переноса заряда, повышенного дипольного момента и локальной поляризуемости единицы объема наноструктурированной органической среды при доминировании межмолекулярного комплексобразования (внутримолекулярный донор-молекула фуллерена) перед внутримолекулярным (внутримолекулярный донор-внутримолекулярный акцептор) была предложена в работе [126], а изучение для ряда органических матриц, включая ЖК, при их структурировании фуллеренсодержащим комплексом, проведено в работах [126 – 130]. Показано, что процесс наноструктурирования ЖК изменяет температуру фазового перехода, меняет подвижность носителей заряда, изменяет параметр порядка ЖК и укладку молекул в нём, а также существенно влияет на поляризуемость локального объёма среды. Таким образом, вполне понятно, что тонкопленочные органические наноматериалы на основе фуллеренов конкурентоспособны и могут заменить собой ряд объемных электрооптических структур, используемых традиционно для целей микро- и наноэлектроники.

В случае использования углеродных нанотрубок – для повышения фоторефрактивных свойств органической матрицы – не последнюю роль играет их высокая проводимость и разнообразие механизмов, ответственных за перенос заряда. В данном исследовании, при обращении к сенсibilизации органических материалов углеродными

нанотрубками, необходимо учитывать целый комплекс возможных механизмов переноса заряда: вдоль нанотрубки, поперёк нанотрубки, между нанотрубками, внутри нанотрубки, если она многослойная, между органической молекулой и нанотрубкой, а также между донором и акцептором самой матричной органической молекулы. Возможная схема такого переноса заряда была показана в публикациях [131, 132]. Введение углеродные нанотрубок в органические мономеры, полимеры, ЖК позволяло изменять светоиндуцированную добавку к показателю преломления на уровне 10^{-3} , что на порядок и более превышает термические наведённую добавку $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ [126]. Введение нанотрубок позволяет существенно изменять параметр порядка ЖК, например, с 0,3 до 0,9, как показано в работе [132], а также влияет на процессы переориентации ЖК-диполей в магнитном поле [133].

Выборочные сводные данные по изменению фоторефрактивных параметров (нелинейной рефракции, n_2 , и нелинейной восприимчивости третьего порядка, $\chi^{(3)}$, органических систем, включая ЖК, с фуллеренами и нанотрубками представлены в табл. 2 [134 – 148].

Таблица 2

Сравнительные данные по нелинейной рефракции и кубичной нелинейной восприимчивости ряда органических систем

Структура	$n_2, \text{см}^2 \text{Вт}^{-1}$	$\chi^{(3)}, \text{см}^3 \text{эоГ}^{-1} (\text{esu})$	Ссылка
CS ₂	$3 \cdot 10^{-14}$	10^{-12}	[134]
SiO ₂	$3 \cdot 10^{-16}$	10^{-14}	[134]
C ₆₀ плёнка		$0,7 \cdot 10^{-11}$	[135]
C ₆₀ плёнка		$8,7 \cdot 10^{-11}$	[136]
C ₆₀ плёнка		$2 \cdot 10^{-10}$	[137]
C ₇₀ плёнка		$1,2 \cdot 10^{-11}$	[138]
C ₇₀ плёнка		$2,6 \cdot 10^{-11}$	[139]
Cu – фталоцианин		$2,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-12}$	[140]
Pb – фталоцианин		$2 \cdot 10^{-11}$	[141]
α -TiO-фталоцианин		$1,59 \cdot 10^{-10}$	[142]
bis-фталоцианин	$-2,87 \cdot 10^{-9}$	$2-5 \cdot 10^{-9}$	[143]
Полиимид + квантовые точки на основе CdSe(ZnS)	$0,67 \cdot 10^{-11}$	$0,23 \cdot 10^{-9}$	Настоящая работа*
Полиимид – C ₇₀	$0,78 \cdot 10^{-10}$	$2,64 \cdot 10^{-9}$	[123, 144]
Полиимид – C ₇₀	$-1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	[144]
Полиимид + нанотрубки	$0,114 \cdot 10^{-10}$	$0,39 \cdot 10^{-9}$	[125]
Полиимид + нанотрубки (0,05 вес.% нанотрубок)	$0,15 \cdot 10^{-10}$	$0,51 \cdot 10^{-9}$	[145]
Полиимид + нанотрубки (0,07 вес.% нанотрубок)	$0,17 \cdot 10^{-10}$	$0,6 \cdot 10^{-9}$	[145]
Полиимид + нанотрубки (0,1 вес.% нанотрубок)	$0,18 \cdot 10^{-10}$	$0,62 \cdot 10^{-9}$	[145]
NPP+C ₆₀ (1,0 вес.% C ₆₀)	$0,3 \cdot 10^{-10}$		[145]
COANP – C ₆₀	$0,69 \cdot 10^{-10}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	[124]
COANP – C ₇₀	$0,77 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	[146]

Продолжение табл. 2

ПДЖК на основе COANP – C ₇₀	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$4,86 \cdot 10^{-8}$	[147]
ПДЖК на основе PANI – C ₆₀ (1,0 вес.% C ₆₀)	$0,04 \cdot 10^{-10}$		[148]
ПДЖК на основе PANI – C ₆₀ (6,0 вес.% C ₆₀)	$0,1 \cdot 10^{-10}$		[148]
Нанотрубки		$8,5 \cdot 10^{-8}$	[6]
Si	10^{-10}	10^{-8}	[148]
Жидкий кристалл	10^{-4}	10^{-3}	[148]

* Концентрация квантовых точек в полиимидной матрице составляла 0,003 вес.%, эксперимент по схеме четырёхволнового смешения был сделан на пространственной частоте 100 мм^{-1} .

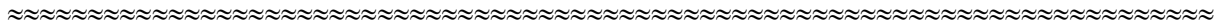
Анализируя данные таблицы, можно сказать, что наноструктурированные органические материалы обладают нелинейной рефракцией и нелинейной кубической восприимчивостью на уровне классических кристаллических материалов, а зачастую и превосходят таковые.

Стоит сказать, что приведённые в табл. 1 и 2 данные по нелинейным оптическим характеристикам ЖК с наноструктурами относятся к системам с нематическими жидкими кристаллами. Наноструктурирование смектических ЖК-составов было скрупулёзно изучено и показано, например, в работах [149 – 150].

Заключение

Анализируя рассмотренные в работе вопросы по оптическим, нелинейным оптическим, фотопроводниковым, механическим, др. физическим свойствам органических и неорганических систем с углерод-содержащими наноструктурами, можно сказать следующее.

- Фуллерен-, нанотрубки-содержащие наноматериалы, а также системы с фуллеренсодержащим комплексом с переносом заряда – структуры, в которых сечение поглощения с возбужденного состояния существенно превосходит таковое с основного состояния молекулы. Данное свойство позволяет применять эти материалы в оптоэлектронике, медицине, промышленности, лазерной технике, то есть в областях, где *проблема защиты глаз человека и технических датчиков*, регистрирующих мощные световые потоки, выходит на одно из первых мест. Используемые для подобной цели ослабители лазерного излучения на основе растворов с красителями имеют существенный недостаток, заключающийся в недостаточной светостойкости. *Органические наноматериалы на основе комплексов с переносом заряда: органический донор-фуллерен или органическая электрооптическая среда-углеродные нанотрубки – имеют преимущества* по простоте своего изготовления, дешевизне и светостойкости; более того эти структуры являются как объемными, так и тонкопленочными, что позволяет существенно упростить их совмещение с различными сложными лазерными регистрирующими и коррекционными схемами.
- Сенсibilизация фуллеренами стимулирует процесс комплексообразования в органических сопряженных материалах. Имея величину сродства к электрону на



уровне 2,65 – 2,7 эВ, что зачастую, превосходит аналогичный параметр для внутримолекулярного акцепторного фрагмента фоторефрактивного матричного материала, фуллерены выступают как эффективные акцепторы электронов, взаимодействуя с внутримолекулярным донором. Как следствие из этого свойства: наблюдение батохромного сдвига в спектрах поглощения новых органических наноматериалов и появление *дополнительных полос поглощения в ближней и средней ИК-областях*. Некоторые исследованные ранее наноматериалы имеют варьируемые, за счет введения фуллеренов, полосы поглощения на длинах волн 800, 1080, 1315, 2940 нм. Структуры, сенсibilизированные нанотрубками, обеспечивают функционирование сенсibilизированных материалов в широком спектральном диапазоне: от УФ- до среднего и дальнего ИК-; процесс ограничения излучения обусловлен в них светоиндуцированным рассеянием, а также поглощением на свободных носителях благодаря большому числу электронов с оттока нанотрубки.

- За счёт высоких значений кубической нелинейной восприимчивости в фуллерен- и нанотрубки-содержащих материалах реализуется высокочастотный эффект Керра. Происходит образование дополнительного полевого градиента при переходе электрона *не на внутримолекулярный акцепторный фрагмент, а на фуллерен или нанотрубку*. Как следствие, в этих структурах регистрируются большие значения нелинейной рефракции и нелинейной восприимчивости третьего порядка, существенно превышающие традиционные значения для хорошо изученного LiNbO_3 , KDP, DKDP, др. и находящиеся по значению на уровне таковых для кремниевых материалов. Светоиндуцированное изменение показателя преломления в данных материалах составляет величину 10^{-3} при интенсивностях засветки структуры на уровне нескольких десятков $\text{МВт}\cdot\text{см}^{-2}$, что существенно больше значений термических нелинейностей ($\sim 10^{-5}$) в данных системах. То есть, фуллерен-содержащие органические наноструктуры возможно использовать для *динамической записи амплитудно-фазовых голограмм, модуляции и преобразования по частоте лазерного излучения*. Новым перспективными сенсibilизаторами, в плане повышения плотности записи оптической информации, могут быть рассмотрены системы с полупроводниковыми квантовыми точками, проявляющими эффект изменения свойств матричных систем при малых концентрациях квантовых точек.
- Фуллерены, нанотрубки, квантовые точки вызывают структурирование органических материалов, стимулируют самоорганизацию систем, создают своеобразную сетку (*network*), заменяющую роль транспортного слоя в традиционно используемых композитных материалах, что применимо, например, для создания солнечных панелей и солнечных батарей, а также эффективных тестеров при определении содержания примесей, токсичных добавок в условиях, когда поглощение примеси ведет к калиброванному изменению параметров, например, проводимости органических материалов с нанообъектами. В системах с нанообъектами наблюдается корреляция фотопроводниковых и фоторефрактивных свойств. Таким образом, немаловажно применение новых сенсibilизаторов в органической солнечной энергетике, в топливной отрасли, медицине, биологии, др.
- В связи с изменением локальной и макрополяризации среды в системах с нанообъектами, а также проявлением в них существенных структурных изменений, связанных с изменением параметра порядка, например, в жидкокристаллических матрицах, введение указанных наноструктур в инерционную органическую ЖК-

среду может влиять на скорость переориентации ЖК-диполей из состояния с максимальным двулучепреломлением в состояние с минимальным двулучепреломлением, а также способствует увеличению подвижности носителей заряда в наноструктурированных ЖК. Таким образом, сенсibilизированные фуллеренами, нанотрубками, квантовыми точками ЖК-смеси могут быть эффективно используемы в электро- и светууправляемых модуляторах света, применяемых для коррекции фазовых aberrаций, разделения частот излучения записи и считывания, быстродействующих дисплейных системах, где частота преобразования должна превышать телевизионный стандарт 25 Гц.

- Фуллерены, нанотрубки, квантовые точки, в силу малости линейных размеров, легко заполняют свободное пространство между органическими молекулами, существенно уменьшая свободный объем систем, следовательно, и механическая, и термическая, и лазерная прочность подобных структур намного выше чистых органических соединений, что предопределяет использование нанокompозитных материалов в автомобилестроении, атомной энергетике, строительстве, где проблема упрочнения конструкций выходит на одно из первых мест.
- Структурирование поверхности материалов нанобъектами, например, углеродными нанотрубками, существенно увеличивает поверхностную механическую прочность, влияет на уменьшение шероховатости поверхности, увеличивает лазерную прочность материалов, их стойкость к перепаду температур, увеличивает прозрачность материалов. Процесс структурирования поверхности материалов нанобъектами может быть полезен для целей самолетостроения, космоса, гражданской авиации, при создании защитной амуниции обслуживающего персонала, др.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 10-03-00916, а также внутренних средств НПК «ГОИ им. С. И. Вавилова» (тема «Перспектива»).

Список литературы

1. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю. Д. Третьякова. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
2. Weber M. J. Handbook of Optical Materials. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2002. 536 p.
3. Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices / ed. Sam-Shajing Sun; L. R. Dalton. USA, University of Washington, 2008. 936 p.
4. Simmons J., Potter K. Optical materials. Academic Press, 1999. 391 p.
5. Xiaowen Jiang, Yuezhen Bin, Masaru Matsuo // J. Polymer. 2005. Vol. 46. Iss. 18. P. 7418 – 7424.
6. Satoshi Tatsuura, Makoto Furuki. Optical switching system. US PATENT № 6.806.996. B2. Oct. 19, 2004.
7. Namilae S., Chandra N., Shet C. // Chemical Physics Letters. 2004. Vol. 387. P. 247 – 252.
8. Treacy M. M. J., Ebbessen T. M., Gibson. J. M. // Nature. 1996. Vol. 381. P. 678 – 681.
9. Yakobson B. I., Brabec C. J., Bernholc J. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 2511 – 2514.
10. Lourie O., Cox D. M., Wagner H. D. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 81. P. 1638 – 1641.
11. Srivastava D., Menon M., Cho K. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83. P. 2973 – 2676.
12. Nardelli M. B., Yakobson B. I., Bernholc J. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 81. P. 4656 – 4659.

13. *Nardelli M. B., Yakobson B. I., Bernholc J.* // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 57. P. 4277 – 4280.
14. *Walters D. A., Ericson L. M., Casavant M. J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. P. 3803 – 3805.
15. *Yu M. F., Files B. S., Arepalli S., Ruoff R. S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. P. 5552 – 5555.
16. *Toru Kuzumaki, Yoshitaka Mitsuda.* // *Diamond and Related Materials.* 2008. Vol. 17. P. 615 – 619.
17. *Ranjbartoreh A. R., Wang G. X., Ghorbanpour Aran A. et al.* // *Physica. E.* 2008. Vol. 41. P. 202 – 208.
18. *Zhao C., Hu G., Justice R. et al.* // *Polymer.* 2005. Vol. 46. P. 5125 – 5132.
19. *Kim S., Pechar T. W., Marand E.* // *Desalination.* 2006. Vol. 192. P. 330 – 339.
20. *Cai H., Yan F., Xue Q.* // *Materials Science and Engineering. Part A: Structural Materials.* 2004. Vol. 364. P. 94 – 100.
21. *Ogasawara T., Ishida Y., Ishikawa T., Yokota R.* // *Composites. Part A: Science and Manufacturing.* 2004. Vol. 35. P. 67 – 74.
22. *Gojny F. H., Wichmann M. H. G., Fiedler B., Schulte K.* // *Composites Science and Technology.* 2005. Vol. 65. P. 2300 – 2313.
23. *Koerner H., Liu W., Alexander M. et al.* // *Polymer.* 2005. Vol. 46. P. 4405 – 4420.
24. *Kuan H. -C., Ma C.-C. M., Chang W. -P. et al.* // *Composites Science and Technology.* 2005. Vol. 65. P. 1703 – 1710.
25. *Seo M. -K., Park S. -J.* // *Chemical Physics Letters.* 2004. Vol. 395. P. 44 – 48.
26. *Li C., Liang T., Lu W. et al.* // *Composites Science and Technology.* 2004. Vol. 64. P. 2089 – 2096.
27. *Seo M. K., Lee J. R., Park S. J.* // *Materials Science and Engineering. A.* 2005. Vol. 404. P. 79 – 84.
28. *Tai N. H., Yeh M. K., Liu J. H.* // *Carbon.* 2004. Vol. 42. P. 2774 – 2777.
29. *Yeh M. K., Tai N. H., Liu J. H.* // *Carbon.* 2006. Vol. 44. P. 1 – 9.
30. *Qian D., Dickey E. C., Andrews R., Rantell T.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 76. P. 2868 – 2870.
31. *McNally T., Potschke P., Halley P. et al.* // *Polymer.* 2005. Vol. 46. P. 8222 – 8232.
32. *Bokobza L.* // *Polymer.* 2007. Vol. 48. P. 4907 – 4920.
33. *Xie XL., Mai Y. W., Zhou X. P.* // *Mater. Sci. Eng.* 2005. Vol. 49. № 4. P. 89 – 112.
34. *Sun L., Warren G. L., O'Reilly J. Y. et al.* // *Carbon.* 2008. Vol. 46. № 2. P. 320 – 328.
35. *Shofner M. L., Khabashesku V. N., Barrera E. V.* // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 906 – 913.
36. *Buffa F., Abraham G. A., Grady B. P., Resasco D.* // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2007. Vol. 45. P. 490–501.
37. *Cooper C. A., Cohen S. R., Barber A. H., Daniel Wagner H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81. № 20. P. 3873 – 3875.
38. *Barber A. H., Cohen S. R., Daniel Wagner H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. № 23. P. 4140 – 4142.
39. *Kuang Y. D., He X. Q., Kuang Y. D., He X. Q.* // *Composites Science and Technology.* 2009. Vol. 69. P. 169 – 175.
40. *Frankland S. J. V., Caglar A., Brenner D. W., Griebel M.* // *J. Phys. Chem.* 2002. Vol. 106. P. 3046 – 3048.
41. *Кирикова М. Н., Иванов А. С., Савилов С. В., Лунин В. В.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2008. № 2. С. 291 – 294.

42. Савилов С. В., Курикова М. Н., Зосимов Г. А. и др. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник трудов. Москва, 2007. Т. 2. С. 494.
43. Reynaud E., Gauthier C., Perez J. Nanophases in polymers. Review Metallurgie. 1999. Vol. 96. P. 169 – 176.
44. Gojny F. H., Wichmann M. H. G., Fiedler B. et al. // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2005. Vol. 36. P. 1525 – 1535.
45. Dong Ouk Kim, Min Hye Lee, Jun Ho Lee, Tae-Woo Lee. // Organic Electronics. 2008. Vol. 9. P. 1 – 13.
46. Shiren Wanga, Richard Liangb, Ben Wangb, Chuck Zhangb // Carbon. 2009. Vol. 47. P. 53 – 57.
47. Талицкий Е. Н., Ваганов В. Е., Цедерштрем А. А. // Проектирование и технология электронных средств. 2008. № 4. С. 29.
48. Талицкий Е. Н. // Проектирование и технология электронных средств. 2008. № 1. С. 18.
49. Koratkar N., Suhr J., Johsi A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 0632.
50. Zhou X., Shin E., Wang K. W., Bakis C. E. // Compos. Sci. Technol. 2004. Vol. 71. P. 1825 – 1831.
51. Liu L., Wagner H. D. // Compos. Sci. Technol. 2005. Vol. 65. P. 1861 – 1868.
52. Jihua Gou, Scott O'Briant, Haichang Gu, Gangbing Song. // Journal of nanomaterial article id. 2006. Vol. 32. P. 803.
53. Бочкарева Л. В., Санникович Д. М. // Доклады БГУИР. 2007. № 3. С. 68 – 73.
54. Нестерова Е. А., Нгуен Мань Тьонг, Раков Э. Г. // Успехи в химии и хим. технол. 2008. Т. 22. № 3. С. 81 – 85.
55. Нгуен Мань Тьонг, Миронова А. А., Миронова Ж. А. и др. // Материалы 2-й Международной конференции/молодежной школы-семинара. Владимир, 16 – 19 ноября 2009. С. 79 – 81.
56. Chunsheng Du, David Heldbrant, Ning Pan. // Materials Letters. 2002. Vol. 57. P. 434 – 438.
57. Johann Cho, Katarzyna Konopka, Krzysztof Rozniatowski et al. // Carbon. 2009. № 47. P. 58 – 67.
58. Hao-Jie Song, Zhao-Zhu Zhang, Xue-Hu Men. // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43. P. 4092 – 4102.
59. Vossaccini A. R., Johann Cho, Roether J. A. et al. // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 3149 – 3160.
60. Целуйкин В. Н. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287 – 301.
61. Вигдорovich В. И., Соцкая Н. В., Шель Н. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 2. С. 85 – 94.
62. Abdelaziz Rahy, Pooja Bajaj, Musselmana I. H. et al. // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. P. 7084 – 7089.
63. Каманина Н. В., Васильев П. Я., Студенов В. И., Усанов Ю. Е. // Оптический журнал. 2008. Т. 75. № 1. С. 83 – 84.
64. Каманина Н. В., Васильев П. Я., Студенов В. И. // Оптический журнал. 2008. Т. 75. № 12. С. 57 – 60.
65. Каманина Н. В., Богданов К. Ю., Васильев П. Я., Студенов В. И. // Оптический журнал. 2010. Т. 77. С. 84 – 86.
66. Silence S. M., Walsh C. A., Scott J. C., Moerner W. E. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61. № 25. P. 2967 – 2969.
67. Wang Y., Herron N., Casper J. // Mater. Sci. Eng., B. 1993. Vol. 19. P. 61 – 66.
68. Hosoya M., Ichimura K., Wang Z. H. et al. // Physical Review, B. 1994. Vol. 49. P. 4981 – 4986.

69. Wang Y., Holden J. M., Rao A. M. et al. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. P. 4547 – 4556.
70. Ouyang M., Wang K. Z., Zhang H. X., Xue Z. Q. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 2441 – 2443.
71. Wang Y., Suna A. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 5627 – 5638.
72. Konarev D. V., Shul'ga Yu. M., Roshchupkina O. S., Lyubovskaya R. N. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. Vol. 58. P. 1869 – 1872.
73. Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Pt. 2. Vol. 36. № 3B. P. L372 – L375.
74. Sizzuki I. I., Tsuboi Y., Miyasaaka H. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. № 26. P. 5118 – 5123.
75. Белоусов В. П., Белоусова И. М., Будтов В. П. и др. // Оптич. журнал. 1997. Т. 64. № 12. С. 3 – 37.
76. Александрова Е. Л., Каманина Н. В., Черкасов Ю. А. и др. // Оптич. журнал. 1998. Т. 65. № 8. С. 87 – 89.
77. Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. // Molecular Materials. 2000. Vol. 13. № 1/4. P. 275 – 280.
78. Robertson J. // Materialtoday. 2004. October, 2004. P. 46 – 52.
79. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162 – 163.
80. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. // УФН. 1991. Т. 161. № 7. С. 173 – 192.
81. Boltalina O. V., Sidorov L. N., Sukhanova E. V., Sorokin I. D. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 230. № 6. P. 567 – 570.
82. Мастеров В. Ф. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 1. С. 92 – 99.
83. Елецкий А. В. // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945 – 972.
84. Lin Y., Zhang J., Kumacheva E., Sargent E. H. // Journal of materials science. 2004. Vol. 39. P. 993 – 996.
85. Liu S. H., Qian X. F., Yin J., et al. // Materials Science and Engineering. B. 2003. Vol. 98. P. 99 – 103.
86. Kost A., Tutt L., Klein M. B. et al. // Opt. Lett. 1993. Vol. 18. № 5. P. 334 – 336.
87. Couris S., Koudoumas E., Ruth A. A., Leach S. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. Vol. 8. P. 4537 – 4554.
88. Белоусов В. П., Белоусова И. М., Гавронская Е. А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 87. № 5. С. 845 – 852.
89. Kamanina N. V. // Opt. Commun. 1999. Vol. 162. № 4 – 6. P. 228 – 232.
90. Kamanina N. V. // Synthetic Metals. 2002. Vol. 127. № 1 – 3. P. 121 – 128.
91. Gutman F., Lyons L. E. Organic Semiconductors. New York: J. Wiley & Sons, 1967. 858 p.
92. Реди Дж. Промышленные применения лазеров. М. : Мир, 1981. 638 с.
93. Иванов В. А., Привалов В. Е. Применение лазеров в приборах точной механики. СПб. : Политехника, 1993. 215 с.
94. Каманина Н. В., Плеханов А. И. // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 93. № 3. С. 443 – 452.
95. Kamanina N. V. // Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Organic Nanophotonics. 2003. Vol. II/100. P. 177 – 192.
96. Багров И. В., Жевлаков А. П., Мухеева О. П. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 13. С. 40 – 43.
97. Kamanina N. V., Iskandarov M. O., Nikitichev A. A. // Optics Communications. 2003. Vol. 225. № 4 – 6. P. 337 – 340.
98. Rozhin A. G., Youichi Sakakibara, Madoka Tokumoto et al. // Thin Solid Films. 2004. № 464–465. P. 368 – 372.

99. *Kamanina N. V., Vagrov I. V., Belousova I. M. et al.* // Opt. Commun. 2001. Vol. 194. № 4 – 6. P. 367 – 372.
100. *Каманина Н. В., Багров И. В., Белоусова И. М., Жевлаков А. П.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 91. № 1. С. 5 – 7.
101. *Шулев В. А., Филиппов А. К., Каманина Н. В.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 16. С. 10 – 17.
102. *Каманина Н. В., Студенов В. И., Филиппов А. К.* // Журнал «Интеграл». 2006. № 3 (29). С. 10 – 13.
103. *Riehl D., Fougeanet F.* // Nonlin. Opt. 1999. Vol. 21. P. 391 – 398.
104. *Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al.* // Abstract 2nd Intern. Symp. Optical Power Limiting. Italy, Venice, 2000. P. 69.
105. *Vivien L., Riehl D., Lancon P. et al.* // Opt. Lett. 2001. Vol. 26. P. 223 – 230.
106. *Ганеев Р. А., Кулагин И. А., Ряснянский А. И. и др.* // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. № 96. С. 781 – 788.
107. *Каманина Н. В., Искандаров М. О., Никитичев А. А.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 16. С. 29-38
108. *Kamanina N. V., Putilin S. E., Stasel'ko D. I.* // Synthetic Metals. 2002. Vol. 127. № 1–3. P. 129 – 133.
109. *Тен А. М., Сидоров И. С., Путилин С. Э. и др.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 127 – 131.
110. *Mishra S. R., Rawat H. S., Mehendale S. C.* // Applied Physics Letters. 1997. Vol. 71. № 1. P. 46 – 48.
111. *Orczyk M. E., Zieba J., Prasad P. N.* // Proceed. SPIE. 1993. Vol. 2025. P. 298 – 309.
112. *McBranch D. W., Maniloff E. S., Vacar D., Heeger A. J.* // Proc. SPIE. 1997. Vol. 3142. P. 161 – 173.
113. *Белоусов В. П., Белоусова И. М., Беспалов В. Г. и др.* // Оптич. журнал. 1997. Т. 64. № 9. С. 82 – 84.
114. *Ono H., Saito I., Kawatsuki N.* // Appl. Phys. B. 1998. Vol. B66. № 4. P. 527 – 529.
115. *Cui Y., Swedek B., Cheng N., Zieba J., Prasad P. N.* // Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 85. № 1. P. 38 – 43.
116. *Kamanina N. V., Kaporskii L. N., Sizov V. N., Stasel'ko D. I.* // Opt. Commun. 2000. Vol. 185. № 4 – 6. P. 363 – 367.
117. *Каманина Н. В., Сизов В. Н., Стаселько Д. И.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 1. С. 5 – 7.
118. *Hoshi H., Nakamura N., Maruyama Y. et al.* // Jap. J. Appl. Phys. Part 2. 1991. Vol. 30. P. L1397 – L1398.
119. *Ganeev R. A., Ryasnuansky A. I., Kamanina N. V. et al.* // J. Optics. B: Quantum and Semiclassical Optics. 2001. Vol. 3. № 3. P. 88 – 92.
120. *Каманина Н. В.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 6. С. 960 – 964.
121. *Kamanina N. V., Sheka E. F.* // Optics and Spectroscopy. 2004. Vol. 96. № 4. P. 599 – 612.
122. *Kamanina N. V., Emandi A., Kajzar F., Andre'-Jean Attias* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Vol. 486. P. 1043 – 1053.
123. *Kamanina N. V., Uskokovic D. P.* // Materials and Manufacturing Processes. 2008. Vol. 23. P. 552 – 556.
124. *Каманина Н. В.* // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 4. С. 445 – 454.
125. *Kamanina N. V.* // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5565. P. 377 – 382.
126. *Kamanina N. V., Zubtsova Yu. A., Shulev V. A. et al.* // Solid State Phenomena. 2005. Vol. 106. P. 145 – 148.

127. Каманина Н. В., Комолкин А. В., Евлампиева Н. П. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 11. С. 65 – 70.
128. Kamanina N. V., Voronin Yu. M., Kityk I. V., et al. // Spectrochimica Acta. Part A 66. 2007. P. 781 – 785.
129. Каманина Н. В., Серов С. В., Савинов В. П. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 1. С. 89 – 96.
130. Kamanina N. V., Serov S. V., Savinov V. P., Uskoković D. P. // International Journal of Modern Physics. B (IJMPB). 2010. Vol. 24. Issues 6/7. P. 695 – 702.
131. Dierking I., Scalia G., Morales P. // J. of Applied Physics. 2005. Vol. 97. P. 044309-1 – 044309-5.
132. Dierking I., Eren San S. // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87. P. 233507-1 – 233507-3.
133. Akhmanov S. A., Nikitin S. Yu. Physical Optics. Moscow, Moscow University Press, 1997. 655 p.
134. Huimin Liu, Taheri B., Jia Weiyi. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. № 15. P. 10166 – 10169.
135. Kaizar F., Taliani C., Muccini M. et al. // Proceed. SPIE. 1994. Vol. 2284. P. 58 – 68.
136. Li J., Feng J., Sun J. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 203. P. 560 – 564.
137. Krättschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354 – 358.
138. McBranch D. W., Maniloff E. S., Vacar D., Heeger A. J. // Proceed. SPIE. 1997. Vol. 3142. P. 161 – 173.
139. Chollet P. A., Kajzar F., Le Moigne J. // Proceed. SPIE. 1990. Vol. 1273. P. 87 – 98.
140. Shirk J. S., Lindle J. R., Bartoli F. J. et al. // Applied Physics Letters. 1989. Vol. 55. P. 1287 – 1288.
141. Nalwa Hari Singh, Saito Toshiro, Kakuta Atsushi, Iwayanagi Takao. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. № 41. P. 10515 – 10517.
142. Wen T. C., Lian I. D. // Synth. Metal. 1996. Vol. 83. P. 111 – 116.
143. Kamanina N. V. // Synthetic Metals. 2003. Vol. 139. P. 547 – 550.
144. Ganeev R. A., Ryasnyansky A. I., Kodirov M. K., Usmanov T. // Opt. Commun. 2000. Vol. 185. P. 473 – 478.
145. Kamanina N. V., Plekhanov A. I., Serov S. V. et al. // Nonlinear Optics and Quantum Optics. 2010. Vol. (in publishing), P. 1 – 11.
146. Kamanina N. V. // Journal of Optics. A: Pure and Applied Optics. 2001. № 3. P. 321 – 325.
147. Kamanina N. V. // Journal of Optics. A: Pure and Applied Optics. 2002. № 4. P. 571 – 574.
148. Kamanina N. V., Serov S. V., Savinov V. P., Uskoković D. P. // International Journal of Modern Physics. B (IJMPB). 2010. Vol. 24. Iss. 6/7. P. 695 – 702.
149. Michaël Even, Benoit Heinrich, Daniel Guillon et al. // Chem. Eur. J. 2001. Vol. 7. № 12. P. 2595 – 2604.
150. Stéphane Campidelli, Robert Deschenaux, Jean-François Eckert et al. // Chem. Commun. 2002. P. 656 – 657.

Поступила в редакцию 18.05.2010 г.