

КУДРЯШОВ МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**Морфология, оптические и электрофизические
свойства новых композиционных материалов на базе
полимеров, содержащих наночастицы серебра**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Нижний Новгород – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Машин Александр Иванович**

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий научно-исследовательской лабораторией Функциональных наноматериалов, отдела Фундаментальных и прикладных исследований Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

**Официальные
оппоненты:**

Барабаненков Михаил Юрьевич

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновской акустооптики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук

Ерохин Виктор Васильевич

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ OpenLab Генные и клеточные технологии Научно-клинического центра прецизионной и регенеративной медицины Института фундаментальной медицины и биологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Защита состоится «02» декабря 2020 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/1050>.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.166.01

кандидат физ.-мат. наук

Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Композитные среды на основе наночастиц металла, диспергированных в полимерной матрице, показывают необычные физические свойства и могут быть использованы в нанофотонике, оптоэлектронике, нелинейной оптике, медицине, для хранения информации, в низкотемпературных солнечных коллекторах и т.д. Так в работе [1] были изготовлены запоминающие устройства с нано-плавающим затвором, которые содержали полимерные слои с наночастицами золота. Эти слои увеличивали плотность ловушек заряда, что приводило к увеличению окна памяти устройства. На основе наночастиц серебра, диспергированных в поливинилом спирте, был продемонстрирован эффективный многоразовый «катализатор погружения» [2], который может мгновенно запускать и останавливать химическую реакцию простым введением и удалением, соответственно. Также металлополимерные нанокомпозиты могут применяться для создания газоанализаторов, представляющие собой тонкопленочные резисторы, чувствительные к парам [3]. Показана возможность использования нанокомпозитов металл/полимер в качестве антимикробного материала [4], а также датчиков давления на основе пьезорезистивного эффекта [5]. Для всех этих применений необходимы, как правило, именно твердые сплошные металлополимерные нанокомпозиты, а для снижения их стоимости условия приготовления должны включать в себя низкие температуры, достаточно высокие скорости синтеза, а сама технология, на которой основан метод получения, должна быть широко развита в промышленности. Размер, форма и структура наночастиц металла определяют свойства композитов, поэтому разработка новых способов синтеза таких наноматериалов с определенной морфологией является очень актуальной.

При практическом применении от нанокомпозитов требуется повышенная химическая стойкость и оптическая однородность. К сожалению, из-за высокой поверхностной реакционной способности наночастицы металла имеют тенденцию объединяться в кластеры больших размеров. Полимеры признаны превосходными связующими материалами для формирования устойчивой коллоидной дисперсии металлов и могут использоваться в качестве диэлектрической матрицы, которая стабилизирует рост частиц и позволяет получать структуры с заданным размером металлических нановключений. Существует достаточно много способов создания металлополимерных нанокомпозитов. Например, к ним относится механическое смешивание наночастиц металла с растворами и расплавами полимеров, а также с мономером с последующей его полимеризацией. Такой способ приводит обычно к сильно неоднородной структуре. Для получения таких материалов может использоваться одновременное испарение или распыление металлов и полимеров, при которых, к сожалению, теряется молекулярная масса полимера. В случае

имплантации ионов металла в полимерную матрицу наблюдается разрыв большого числа химических связей в полимере, приводящий к освобождению и выделению из него водорода и низкомолекулярных углеводородов. При формировании наночастиц металла в растворах полимеров впоследствии необходимо удалять растворитель. Среди этих подходов важно упомянуть метод, который заключается в растворении металлосодержащего прекурсора в мономере и восстановлении металла одновременно с полимеризацией этого мономера без дополнительных растворителей и восстановителей (*in situ*). При этом большое внимание следует уделить случаю, когда полимеризация индуцируется ультрафиолетом (УФ). Такой способ позволяет получать нанокомпозиты при низких температурах, характеризуется высокими скоростями полимеризации и приводит к формированию однородно диспергированных наночастиц металла с небольшим разбросом по размеру в процессе роста полимерной сетки. При этом получение пленок становится проще, а размер частиц хорошо контролируется в пределах требуемого режима. Сама УФ полимеризация широко распространена в промышленности и наиболее подходит по параметрам получения дешевых нанокомпозитов большой площади и в огромном количестве. Нам известна только одна работа [6], где получали нанокомпозиты таким способом, но сами нанокомпозиты представляли собой полимерные «хлопья», а не сплошной материал.

К сожалению, на данный момент большинство методов, как правило, позволяют получить твердые композиты с наночастицами металла только сферической формы, что ограничивает область их возможного применения на практике. Когда форма наночастиц отличается от тривиальной сферической, полученные нанокомпозитные материалы проявляют новые свойства. За счет изменения формы можно добиться увеличения чувствительности датчиков давления, создать более эффективные селективные катализаторы, а положение полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) можно изменять в достаточно широком диапазоне длин волн, как это показано на примере коллоидных растворов. Поэтому, на наш взгляд, огромный интерес представляет разработка способа получения твердых нанокомпозитов с различными формами металлических нановключений, таких как нанокубы, нанопроволоки, треугольные нанопластинки и т.д. Контроль формы наночастиц позволит получать нанокомпозиты с заранее заданными оптическими свойствами.

В данной диссертационной работе представлены результаты по двум системам нанокомпозитных пленок. В первом случае предлагается простой метод получения нанокомпозитных пленок серебро/полиакрилонитрил (Ag/ПАН) со сферическими наночастицами путем УФ-полимеризации смеси акрилонитрила (АН), нитрата серебра и фотоинициатора (ФИ), а также исследование их структуры, оптических и электрофизических свойств. На втором этапе работы впервые представлен способ

синтеза твердых нанокомпозитов серебро/поливинилпирролидон/полиакрилонитрил (Ag/ПВП/ПАН), где присутствуют наночастицы серебра в виде треугольных нанопризм, и изучены их морфология и оптические свойства.

Цели и задачи работы

Цель настоящей работы заключалась в изучении особенностей формирования наночастиц серебра в полимерной матрице, в получении нанокомпозитных пленок с несферическими включениями металла, в исследовании влияния геометрии нановключений на оптические и электрические свойства полученных структур. В соответствии с поставленными целями решались следующие задачи:

- получить нанокомпозиты Ag/ПАН с помощью УФ-полимеризации смеси АН, AgNO_3 и ФИ с варьированием концентрации исходных компонентов;
- исследовать влияние условий получения нанокомпозитов Ag/ПАН на их морфологию, оптические и электрофизические свойства;
- разработать способ получения твердых нанокомпозитных пленок Ag/полимер, содержащие наночастицы серебра несферической формы;
- изучить изменение спектров оптической плотности нанокомпозитов Ag/полимер от формы получаемых наночастиц серебра.

Научная новизна работы

Впервые методом УФ-полимеризации получены твердые нанокомпозитные пленки Ag/ПАН, содержащие сферические наночастицы серебра. Объяснен механизм формирования сферических наночастиц серебра в нанокомпозитах Ag/ПАН. Впервые проведено комплексное исследование влияния размера и плотности сферических наночастиц серебра в полимерной матрице на оптические и электрофизические свойства нанокомпозитов Ag/ПАН. Представлена возможность управления размером и плотностью наночастиц серебра, а значит, и получения нанокомпозитов Ag/ПАН с определенными оптическими и электрическими свойствами.

Впервые предложен способ и получены твердые нанокомпозитные пленки Ag/ПВП/ПАН, содержащие кроме сферических наночастиц серебра включения в форме треугольных нанопризм. Показана возможность контроля формы наночастиц серебра, диспергированных в твердом полимере. Изучена корреляция спектров оптической плотности с формой наночастиц серебра, образуемых в твердой полимерной матрице пленок Ag/ПВП/ПАН.

Практическая значимость

В последние годы нанокомпозиты металл/полимер представляют большой интерес, т.к. являются новыми функциональными наноматериалами с широкой областью возможных применений в катализе, детектировании, оптоэлектронике, нелинейной оптике и т.д. Проведенные исследования показали, что, изменяя

условия получения нанокомпозитов Ag/полимер, можно управлять плотностью, размером и формой синтезируемых наночастиц. Задавая геометрию наночастиц металла и их плотность можно создавать оптические устройства со специфическими спектрами поглощения, а также придать пластичным покрытиям уникальные электрические свойства. Исследования спектров оптической плотности в УФ-видимом-ближнем ИК диапазоне нанокомпозитов Ag/полимер наглядно показали зависимость положения пика поглощения, связанного с поверхностным плазмонным резонансом, от геометрических характеристик наночастиц серебра. Полученные данные по частотной зависимости электропроводности и «электрического модуля» позволяют объяснить механизмы переноса заряда и поляризации в нанокомпозитах Ag/ПАН, соответственно. Обнаруженное усиление фотолюминесценции ПАН в присутствии наночастиц серебра может быть использовано для создания новых эффективных солнечных концентраторов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Способ формирования нанокомпозитных пленок Ag/ПАН с наночастицами серебра сферической формы, размером 2-13 нм и плотностью $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$.
2. Нанокомпозиты Ag/ПАН характеризуются прыжковым механизмом переноса заряда и межфазной поляризацией. С ростом размера наночастиц серебра полоса ППР на спектрах оптической плотности в области 420-450 нм сдвигается в длинноволновую область, а ее интенсивность коррелирует с плотностью нановключений.
3. Способ получения твердых нанокомпозитных пленок Ag/ПВП/ПАН со сферическими наночастицами (размером 10-60 нм) и треугольными нанопризмами серебра (со стороной основания ~ 40 нм и высотой ~ 15 нм).
4. Формирование треугольных нанопризм серебра в пленках Ag/ПВП/ПАН обуславливает появление полос поглощения при 340 и 585-650 нм, характерных для поперечной квадрупольной и продольной дипольной мод ППР, соответственно.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность результатов, представленных в настоящей работе, обеспечиваются использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню. Основные научные результаты прошли проверку рецензентов при опубликовании статей в ведущих журналах из списка ВАК.

Публикации и апробация результатов работы

По материалам диссертации опубликовано 23 научных работ, в том числе 6 статей, входящих в перечень ВАК, 17 публикаций в материалах российских и международных конференций.

Результаты диссертационной работы были представлены на XIII - XIX Международных симпозиумах «Нанозифика и нанозлектроника» (2009 – 2015 гг., Н. Новгород), 15 - 17 Всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых ученых (2009 – 2011 гг., Кемерово-Томск, Волгоград, Екатеринбург), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009» и «Ломоносов-2010» (2009 – 2010 гг., Москва), Третьей Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО 2009 (20-24 апреля 2009 г., Екатеринбург), XI Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нанозлектронике (30 ноября - 4 декабря 2009 г., Санкт-Петербург), XIV и XV Нижегородских сессиях молодых ученых. Естественнаучные дисциплины (2009 – 2010 гг., Нижний Новгород), XVII и XIV Всероссийских школах-семинарах по проблемам физики конденсированного состояния вещества (20-26 ноября 2013 г. и 15-22 ноября 2016 г., Екатеринбург).

Личный вклад соискателя

Автор непосредственно получал металлополимерные нанокмполитные пленки по методам, разработанным совместно с итальянскими коллегами из Калабрийского университета PhD Дж. Кидикимо и PhD Дж. Де Фильпо, а также с к.х.н. А.А. Логуновым. Основные экспериментальные исследования, а именно, измерение и анализ спектров пропускания и отражения, частотной зависимости электрических свойств при различных температурах проведены лично соискателем. Исследования просвечивающей электронной микроскопии были выполнены совместно с д.б.н. М.Л. Бугровой (НижГМА), а также с д.ф.-м.н., проф. Д.А. Павловым и к.ф.-м.н. А.И. Бобровым. Измерение и изучение спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света проведены вместе с с.н.с. А.В. Неждановым. Направление исследований и постановка задач ставились вместе с научным руководителем д.ф.-м.н., проф. А.И. Машиным. Интерпретация основных результатов работы проведена лично автором.

Гранты

Исследования проводились при поддержке государственного задания (НИР «Создание и исследование свойств и структуры композитных полимерных сред с нановключениями», 2012-2013 гг. и НИР «Создание и исследование структуры и свойств новых гетерогенных наноматериалов для фотовольтаики», 2014-2016 гг.).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитированной литературы. Объем работы составляет 149 страниц, включая 56 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 207 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** аргументирована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава представляет собой литературный обзор по получению, оптическим и электрическим свойствам композиционных материалов на основе металлических наночастиц, внедренных в полимерную матрицу.

Во **второй главе** описаны методики получения и исследования свойств нанокомпозитных пленок Ag/ПАН и Ag/ПВП/ПАН. Пленки Ag/ПАН получали одностадийным методом, в котором одновременно происходила полимеризация акрилонитрила и восстановление ионов серебра под действием УФ. В качестве прекурсора металла применялся нитрат серебра (AgNO_3). Для получения нанокомпозитов Ag/ПВП/ПАН использовали двухстадийный способ. Сначала получали раствор AgNO_3 , поливинилпирролидона (ПВП), гидрохинона и фотоинициатора в акрилонитриле, где формировались наночастицы серебра. Смесь выдерживали при комнатной температуре в темноте. Затем раствор при определенных временах хранения подвергали УФ-полимеризации. В обоих способах для формирования твердых нанокомпозитных пленок растворы на основе акрилонитрила помещали, используя капиллярный эффект, между предметных стекол с зазором 20 мкм и полимеризовали под УФ.

В **третьей главе** представлены результаты по изучению морфологических, оптических и электрических свойств твердых нанокомпозитных пленок Ag/ПАН, содержащих сферические наночастицы серебра.

В разделе **3.1** приведены результаты по исследованию геометрических характеристик формирующихся наночастиц серебра в матрице полиакрилонитрила в зависимости от концентрации исходных компонентов в реакционной смеси [А2, Б8, Б9]. На рисунке 1 представлены изображения ПЭМ, отображающие зависимость размера и плотности формируемых наночастиц серебра (НЧ Ag) от содержания AgNO_3 в стартовой смеси.

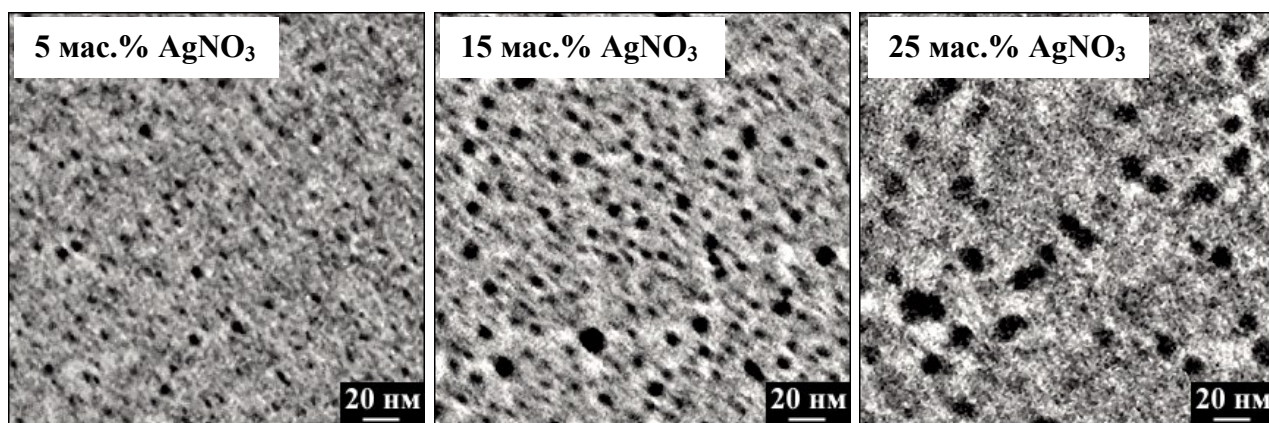


Рисунок 1. Изображения ПЭМ нанокомпозитных пленок Ag/ПАН, полученных при различных концентрациях AgNO_3 . Содержание ФИ = 15 мас.%.

Наночастицы вполне однородно распределены в объеме полимерной матрицы, а их форма близка к сферической. Размер НЧ Ag растет при увеличении содержания нитрата серебра и постоянном количестве фотоинициатора (ФИ) в исходной смеси. В случае 5 мас.% AgNO_3 (содержание ФИ = 15 мас.%) средний диаметр наночастиц составляет приблизительно 3.5 нм и возрастает примерно до 13 нм при 30 мас.%. Плотность наночастиц немонотонно зависит от содержания AgNO_3 в исходной реакционной смеси. При небольших концентрациях прекурсора серебра (~ 5 мас.%) формируется относительно немного зародышей, вероятность слияния которых в более крупные включения мала. Поэтому с ростом содержания соли металла до 10 мас.% увеличивается и размер НЧ Ag, и их плотность. По мере увеличения содержания AgNO_3 роль коалесценции НЧ Ag возрастала, а их плотность, соответственно, падала. Встраивание NO_3^- в полимерную цепь ведет к снижению вязкости полиакрилонитрила и, следовательно, росту диффузии серебра. В этом случае роль коалесценции наночастиц становится еще более существенной. При концентрации соли металла более чем 25 мас.%, в пленках наблюдаются агломераты серебра.

Повышая концентрацию фотоинициатора в исходной смеси при фиксированном количестве AgNO_3 , мы наблюдали снижение размера наночастиц. На рисунке 2 представлены изображения ПЭМ нанокompозитных пленок Ag/ПАН в зависимости от содержания ФИ при 10 мас.% AgNO_3 . НЧ Ag, как и при варьировании концентрации соли металла в реакционной смеси, также однородно распределены в объеме полиакрилонитриловой матрицы, а их форма близка к сферической.

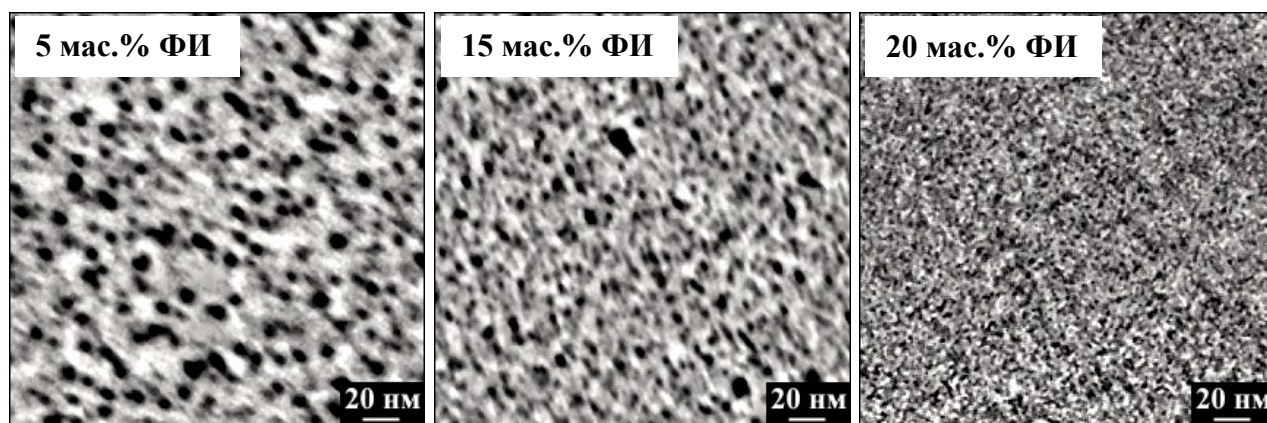


Рисунок 2. Изображения ПЭМ нанокompозитных пленок Ag/ПАН, полученных при различных концентрациях ФИ. Содержание AgNO_3 10 мас.%.

При малых концентрациях фотоинициатора (2 мас.%) размер нановключений серебра составлял примерно 10 нм, который уменьшался до 1-2 нм при большом содержании ФИ (20 и 25 мас.%). Одновременно с уменьшением размера металлических нановключений также наблюдается увеличение их плотности, что

является ожидаемым. Действительно, рост концентрации ФИ дает более высокую скорость фотополимеризации, а, следовательно, более стремительное повышение вязкости полиакрилонитрила и снижение диффузии серебра. В конечном итоге это приводит к большему количеству маленьких НЧ Ag.

На основе данных по размеру и плотности наночастиц была вычислена объемная доля серебра в полимере. Как и ожидалось увеличение количества соли металла в стартовой смеси приводит к росту объемной доли серебра в полиакрилонитриле (ПАН), вследствие образования большего числа зародышей. В случае высоких концентраций ФИ имеет место быть «зашивание» катионов серебра в полимерную сетку без дальнейшего восстановления до металла. В связи с этим, мы наблюдали уменьшение фактора заполнения с ростом содержания фотоинициатора.

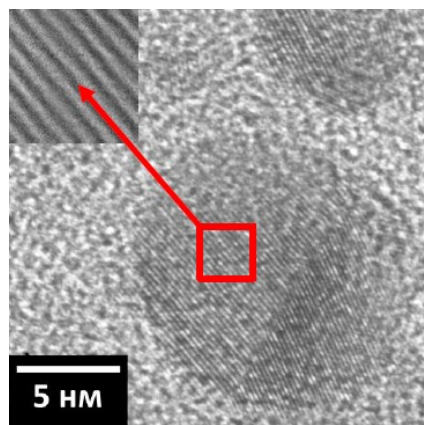


Рисунок 3. Характерное изображение ВПЭМ нанокompозитной пленки Ag/ПАН.

Детальное изучение нанокompозитных пленок Ag/ПАН на высокоразрешающем просвечивающем микроскопе (ВПЭМ) выявило, что наночастицы серебра имеют кристаллическое строение (рисунок 3). На изображении четко видны параллельные полосы, соответствующие атомным плоскостям.

Таким образом, одновременный процесс полимеризации и восстановления непосредственно распределяет получающие наночастицы серебра в матрице ПАН. С другой стороны, образующийся полимер играет роль стабилизатора частиц, что предотвращает их агломерацию. Это приводит к получению нанокompозитов Ag/ПАН, содержащих наночастицы серебра с относительно небольшим разбросом по размеру для таких систем. Варьируя содержание соли металла и фотоинициатора в стартовой смеси, можно контролировать размер и плотность формирующихся нановключений металла.

В разделе 3.2 представлены результаты по оптическим свойствам нанокompозитных пленок Ag/ПАН. На рисунке 4 показаны спектры оптической плотности пленок в зависимости от массового содержания нитрата серебра и фотоинициатора в исходной смеси. На спектрах отчетливо виден максимум в области 420-450 нм, связанный с поверхностным плазмонным резонансом от сферических наночастиц серебра. Сравнительно узкие и симметричные пики указывают на однородное распределение частиц в объеме полимерной матрицы и небольшой разброс по размерам. Рост концентрации нитрата серебра в стартовой смеси (увеличение размера наночастиц в полученных нанокompозитных пленках Ag/ПАН) приводит к красному сдвигу полосы поглощения от 417 до 453 нм

(рисунок 4а), что хорошо согласуется с результатами работы [7] по аналогичной системе. При этом интенсивность полосы ППР изменяется немонотонно, как и в случае плотности нановключений серебра при исследовании морфологии. Напротив, с повышением количества ФИ в исходной смеси наблюдается явный рост высоты максимума (рисунок 4б), вследствие увеличения количества наночастиц в полимере, дающих общий вклад в поверхностный плазмонный резонанс. В дополнение к росту высоты пика поглощения наблюдается его явное синее смещение от 449 до 419 нм, вызванное уменьшением размера НЧ Ag, диспергированных в матрице ПАН.

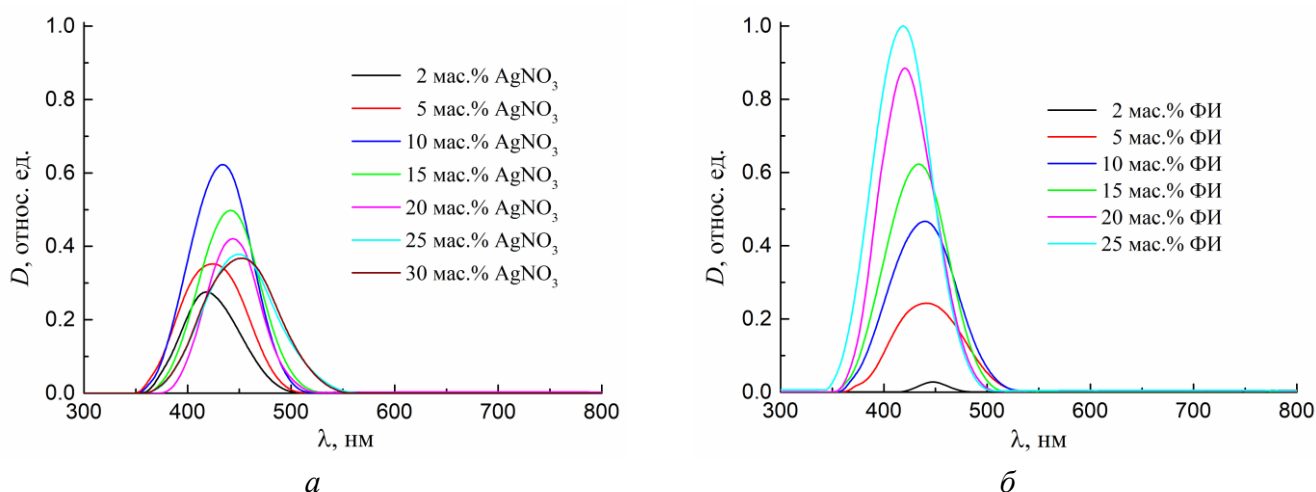


Рисунок 4. Спектры оптической плотности нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных при 15 мас.% ФИ с разной концентрацией AgNO_3 (а) и при 10 мас.% AgNO_3 с разной концентрацией ФИ (б) без учета спектра полимера.

На рисунке 5а представлена экспериментальная зависимость положения полосы ППР от размера наночастиц серебра. Явно видно, что увеличение размера приводит к сдвигу максимума плазмонного поглощения в длинноволновую область. При этом сама зависимость близка к линейной (коэффициент корреляции примерно равен 0.933), что наблюдалось для случая золотых наночастиц [8]. Разброс экспериментальных точек от аппроксимирующей прямой можно объяснить тем, что в ПЭМ средний размер определяется по дискретным выборкам, а при снятии спектров пропускания мы получаем интегральную информацию, усредненную по объему нанокомпозитной пленки, который определяется используемой апертурой (5 мм) в спектрофотометре. Таким образом это доказывает, что оптическая спектроскопия может использоваться как экспресс методика определения размера нановключений металла, распределенных в объеме известной диэлектрической матрицы.

В связи с тем, что бензольные кольца фотоинициатора сильно поглощают свет в области 250–400 нм, нами были проведены исследования спектров пропускания нанокомпозитных пленок Ag/ПАН, полученных при малой концентрации ФИ (рисунок 5б). Для сравнения на этом же рисунке представлен спектр пропускания

нанокompозита, синтезируемого из смеси, содержащей 10 мас.% ФИ. Минимумы в области 440 нм относятся к ППР от сферических наночастиц серебра. К тому же на кривой 1, соответствующей 40 мас.% AgNO_3 и 0.5 мас.% ФИ в исходной смеси можно заметить слабые минимумы в области 280 и 325 нм. Данные минимумы согласно работе [9] можно отнести к кластерам Ag_8^{2+} , которые могут образовываться в нашей системе. При этом кластер Ag_4^{2+} , дающий пик поглощения при 265 нм, который, возможно, скрыт за существенным поглощением света самой полимерной матрицей в этой области длин волн, так же может существовать в пленках Ag/ПАН.

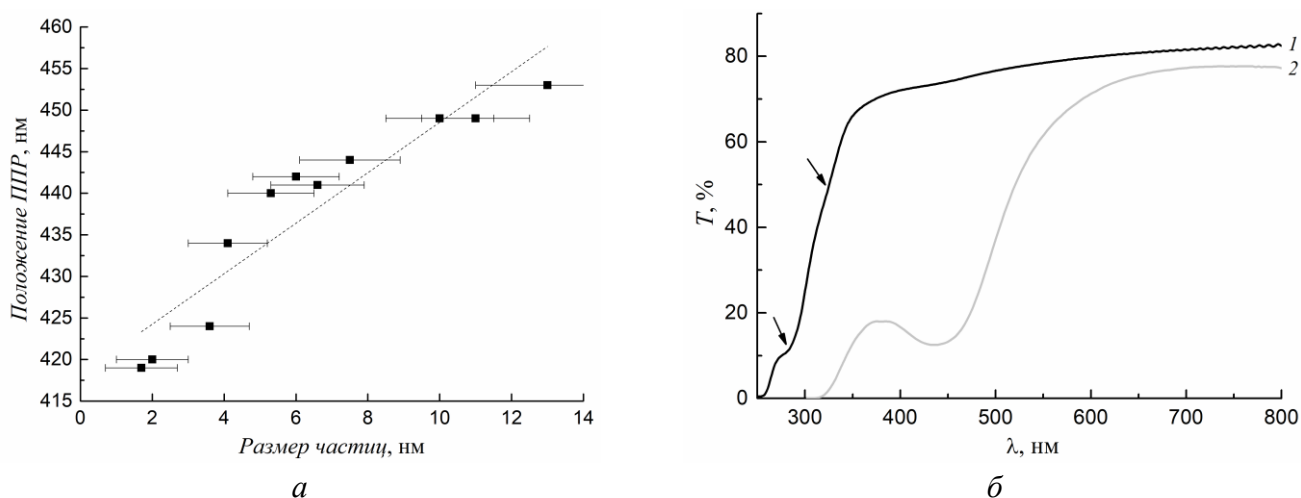


Рисунок 5. Зависимость положения ППР от размера наночастиц серебра (а) и спектры пропускания от нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных при: 1 – 40 мас.% AgNO_3 и 0.5 мас.% ФИ, 2 – 20 мас.% AgNO_3 и 10 мас.% ФИ (б).

Для изучения функционального состава нанокомпозитных пленок Ag/ПАН были измерены и изучены их ИК-спектры [A5], которые указывают на образование полиакрилонитрила в процессе полимеризации мономера. Однако в нанокомпозитах присутствует не вступивший в реакцию полимеризации акрилонитрил, играющий роль пластификатора, который влияет на размер и плотность формирующихся наночастиц Ag.

При изучении спектров ФЛ [A5] (рисунок 6а) нанокомпозитных пленок Ag/ПАН обнаружен широкий максимум в области 560 нм, связанный с «универсальной» флуоресценцией полиакрилонитрила, подверженного деструкции [10]. При добавлении в исходную смесь 2 мас.% AgNO_3 происходит резкий скачок (примерно в 41 раз) интегральной интенсивности фотолюминесценции полимера, вследствие образования наночастиц серебра в матрице ПАН. С дальнейшим повышением содержания нитрата серебра в стартовой смеси высота максимума ФЛ увеличивается, как результат роста объемной доли металла в полимере (центров локального усиления поля).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) снимали с использованием лазера на длине волны 632.8 нм, чтобы нивелировать влияние фотолюминесценции [А5, Б16]. Спектры КРС (рисунок 6б) по наличию полос согласовались с ИК-спектрами. Когда в матрице ПАН содержатся наночастицы серебра, интенсивность всех пиков на спектрах КРС резко возрастает (примерно в 8 раз), как и в случае с ФЛ. Наблюдаемое усиление сигнала спектров КРС мы связываем с явлением гигантского комбинационного рассеяния света (поверхностно-усиленного рамановского рассеяния). Не настолько значительный рост интенсивности по сравнению с литературными данными можно объяснить малыми значениями объемной доли металлических нановключений в полимерной матрице (до 1 %).

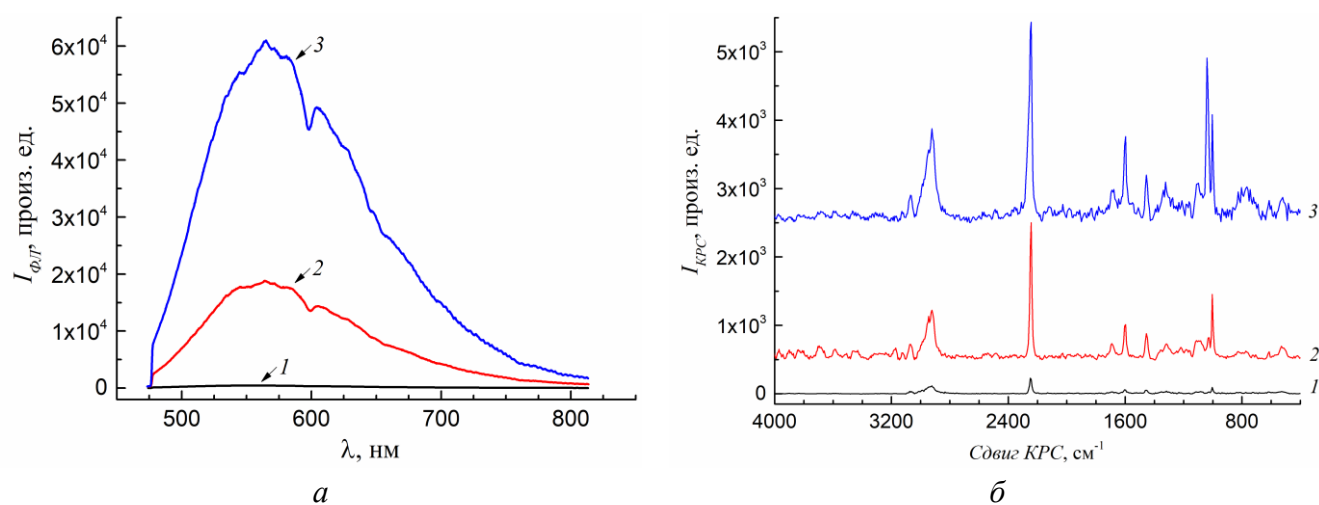


Рисунок 6. Спектры ФЛ (а) и КРС (б) нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при разной концентрации AgNO_3 , мас.‰: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 25. Содержание ФИ = 15 мас.‰.

Таким образом наглядно показано, что формирование наночастиц серебра в полиакрилонитриле приводит к усилению интенсивности его фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света.

В разделе 3.3 приведены результаты по электрическим свойствам нанокompозитных пленок Ag/ПАН [А3, А4, Б12, Б13]. В этом случае образец представлял из себя плоский конденсатор, где в качестве диэлектрика выступали нанокompозитные пленки. Известно, что в металлополимерных нанокompозитах релаксации скрыты на частотной зависимости диэлектрической проницаемости. Поэтому для их обнаружения в наших пленках, где диэлектрическая проницаемость при низких частотах достигает значений более 1000, мы, по аналогии с другими работами, использовали понятие «электрический модуль», обратную величину комплексной диэлектрической проницаемости. На рисунке 7 показаны частотные зависимости мнимой части электрического модуля нанокompозитных пленок Ag/ПАН, где отображено релаксационное поведение наличием явного максимума потерь. С ростом температуры измерения релаксационный пик смещается в сторону высоких частот, а с возрастанием объемной доли наночастиц в

полиакрилонитриловой матрице интенсивность максимума стремится к снижению. Такая частотная зависимость электрического модуля говорит о проявлении межфазной поляризации, что хорошо согласуется как с теорией [11], так и другими работами по изучению диэлектрических свойств подобных материалов [12, 13]. Сдвиг пика к высоким частотам с ростом содержания прекурсора серебра в стартовой смеси можно отнести к вероятному увеличению собственной проводимости металлических наночастиц [11] при повышении их размеров.

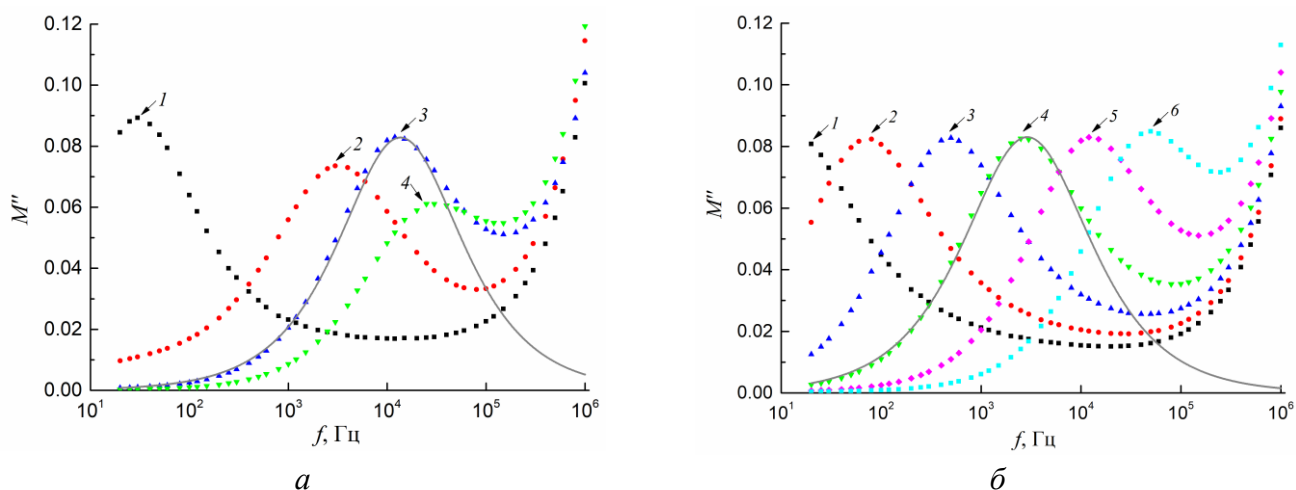


Рисунок 7. Зависимости мнимой части электрического модуля от частоты переменного тока нанокompозитов Ag/ПАН, полученных из смеси с разной концентрацией AgNO_3 , мас. %: 1 – 2, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30 при температуре измерения 323 К (а) и нанокompозита Ag/ПАН, полученного из смеси с 20 мас. % AgNO_3 и 15 мас. % ФИ при различных температурах измерения, К: 1 – 285, 2 – 293, 3 – 303, 4 – 313, 5 – 323, 6 – 333 (б). Сплошными линиями изображены аппроксимирующие кривые согласно модели Коула-Дэвидсона.

Наблюдаемые максимумы потерь шире и интенсивнее, чем при дебаевском процессе релаксации. Для объяснения дисперсии электрического модуля нами была использована модель Коула-Дэвидсона, которая подразумевает некоторое распределение времени релаксации. Эта модель хорошо описывает экспериментальные кривые (рисунок 7). Из аппроксимации экспериментальных точек было определено, что в наших пленках релаксации имеют весьма узкое распределение времени. При этом рост температуры измерения вызывал снижение времени релаксации для всех образцов. Это очевидно, т.к. тепловая энергия помогает движению образовавшихся диполей на поверхности наночастиц серебра в переменном электрическом поле. На высоких частотах экспериментальные точки расходятся с теоретическими кривыми, полученными согласно модели Коула-Дэвидсона, что можно объяснить вероятным появлением другого процесса релаксации.

На рисунке 8 показаны частотные зависимости проводимости пленок Ag/ПАН. В диапазоне высоких частот характер проводимости нанокompозитных пленок

Ag/ПАН близок к σ полиакрилонитрила без наночастиц серебра. Напротив, в низкочастотной области с увеличением объемной доли серебра (рисунок 8а) в полимерной матрице (содержания AgNO_3 в стартовой смеси) наблюдается слабая зависимость проводимости от частоты приложенного электрического поля. В области 10^3 - 10^6 Гц проводимость хорошо описывается степенным законом $f^{0.8}$, что характерно для прыжкового механизма переноса заряда [14]. Участок слабой зависимости проводимости от частоты объясняется существенным влиянием проводимости на постоянном токе в этом диапазоне частот. Измеренные значения σ_{dc} повышаются от $5.68 \cdot 10^{-13}$ до $4.07 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с ростом объемной доли серебра в полиакрилонитриле от приблизительно 0.08 до 0.7 % (содержания AgNO_3 в стартовой реакционной смеси от 2 до 30 мас.%).

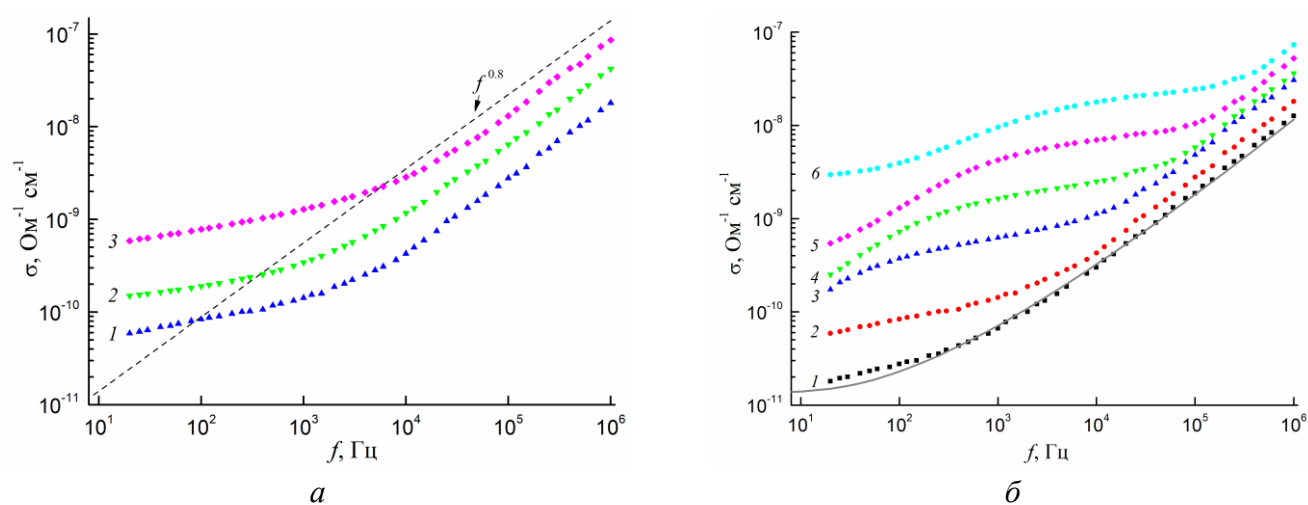


Рисунок 8. Частотная зависимость проводимости нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных из смеси с 15 мас.% ФИ и разной концентрацией AgNO_3 , мас. %: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 (а) при температуре измерения 293 К и нанокомпозита Ag/ПАН, полученного из смеси с 10 мас.% AgNO_3 и 15 мас.% ФИ при различных температурах измерения, К: 1 – 285, 2 – 293, 3 – 303, 4 – 313, 5 – 323, 6 – 333. Пунктиром изображена зависимость $Af^{0.8}$ при произвольном значении коэффициента A . Сплошной линией изображена теоретическая кривая согласно модели Дуге.

При изучении проводимости нанокомпозитных пленок Ag/ПАН при различных температурах измерения (рисунок 8б) обнаружено, что на частотных зависимостях с ростом температуры в диапазоне низких и средних частот наблюдается некоторая «аномальная» область, которая не подчиняется выражению 3.13. Согласно работе [12] и исследованиям дисперсии диэлектрической проницаемости, представленным выше, данная область связана с межфазной поляризацией. С увеличением температуры от 285 до 333 К также повышается проводимость на постоянном токе от $1.35 \cdot 10^{-11}$ до $2.38 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что приводит, как и при росте объемной доли серебра в полиакрилонитриле, к уменьшению области степенной зависимости $f^{0.8}$.

В нанокompозитных пленках Ag/ПАН, где объемная доля металла не превышает 1%, проводимость электрического тока может осуществляться только за счет туннелирования электронов между изолированными наночастицами серебра (прыжковая проводимость), что и обнаружено на частотных зависимостях. Для описания проводимости на переменном токе металлополимерных композитов применяют модель случайных потенциальных барьеров (также называемую симметричной прыжковой моделью), предложенную Dyre [15]. Частотные зависимости проводимости нанокompозитных пленок Ag/ПАН хорошо аппроксимируются этой моделью (рисунок 8б). В качестве подгоночного параметра выступало время релаксации. Полученные времена релаксации от температуры измерения хорошо аппроксимируются прямой в координатах Аррениуса. Из линейной аппроксимации были найдены значения энергий активации релаксационного процесса, которые составили порядка 1 эВ. На рисунке 9 представлены зависимости dc -проводимости нанокompозитных пленок Ag/ПАН, полученных при 20 и 30 мас.% $AgNO_3$ в стартовой смеси, от температуры измерения в координатах Аррениуса. Явно видно, что экспериментальные точки также хорошо аппроксимируются прямыми, как и для случая времени релаксации. Найденные значения энергий активаций для σ_{dc} (1.28 и 1.15 эВ для образцов, изготовленных при 20 и 30 мас.% нитрата серебра, соответственно), как и ожидалось, несильно отличаются от энергий для времени релаксации, что подтверждает идею о термоактивированной dc -проводимости, предложенную в модели Dyre.

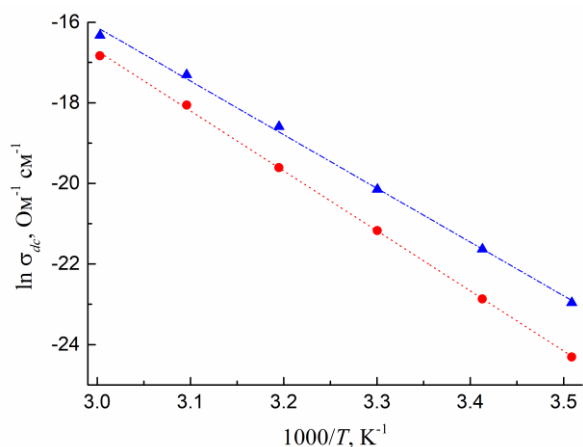


Рисунок 9. Зависимость логарифма проводимости на постоянном токе от $1/T$ для нанокompозитных пленок Ag/ПАН, полученных при 20 (●) и 30 (▲) мас.% $AgNO_3$.

Полученные частотные зависимости ac -проводимости говорят в пользу прыжкового механизма переноса заряда. Тем не менее, среднее расстояние между частицами, оцененное из результатов ПЭМ, оказалось равным примерно 30-40 нм. Энергетическая щель полиакрилонитрила составляет около 7.2 эВ, а работа выхода из серебра ≈ 4.3 эВ. С учетом данных по энергетическим спектрам пиролизованного полиакрилонитрила [16] оцененная высота барьера без учета изгиба зон составит примерно 3.6 эВ. Вероятность туннелирования электрона между наночастицами металла через такой

потенциальный барьер шириной 30-40 нм очень низкая. Тем не менее, в низкочастотной области проводимость ПАН без металлических нановключений на порядки меньше проводимости нанокompозитных пленок Ag/ПАН. Такое существенное расхождение в значениях σ обнаружено при всех температурах

измерения. Согласно исследованиям оптических спектров пропускания нанокompозитов Ag/ПАН при малой концентрации ФИ в наших пленках следует ожидать существования «магических» кластеров Ag_4^{2+} и Ag_8^{2+} . Оцененное расстояние между ними ~ 5 нм, что приемлемо для осуществления процесса туннелирования электронов между такими кластерами серебра. Поэтому мы связываем наблюдаемую частотную зависимость проводимости с прыжковым механизмом, где перенос заряда осуществляется за счет непрямого туннелирования электронов между наночастицами через заряженные кластеры серебра Ag_4^{2+} и Ag_8^{2+} , которые являются промежуточными локализованными состояниями.

Проводимость нанокompозитных пленок Ag/ПАН растет с увеличением объемной доли серебра в матрице ПАН (содержания AgNO_3 в стартовой смеси), что хорошо согласуется с различными теориями эффективных сред. При этом повышая концентрацию нитрата серебра в реакционной смеси, мы, по-видимому, в конечных пленках Ag/ПАН увеличиваем не только объемную долю металла, но и плотность кластеров Ag_4^{2+} и Ag_8^{2+} , которые являются промежуточными локализованными состояниями для электронов. Тогда такое предположение объясняет уменьшение значения энергии активации с ростом содержания прекурсора серебра в исходной смеси.

В четвертой главе представлены результаты по морфологии и оптическим свойствам твердых нанокompозитных пленок Ag/ПВП/ПАН, в которых обнаружены треугольные нанопризмы серебра [А6, Б14, Б15]. На рисунке 11 показаны изображения ПЭМ, на которых явно видна зависимость формы и размера металлических нановключений от времени хранения исходной смеси.

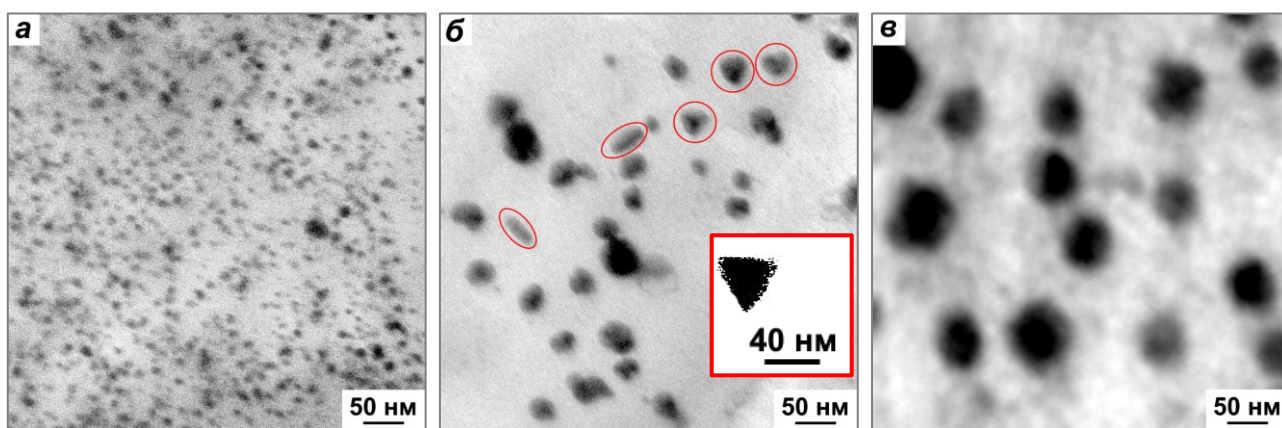


Рисунок. 10. Изображения ПЭМ нанокompозитных пленок Ag/ПВП/ПАН, полученных из свежеприготовленного раствора (а), а также из смеси, хранившейся 120 минут (б) и сутки (в).

На вставке детальное изображение нанопризмы. Смесь содержала 15 мас.% AgNO_3 , 10 мас.% ПВП и 0.3 мас.% гидрохинона.

В нанокompозитной пленке Ag/ПВП/ПАН, полученной УФ-полимеризацией свежеприготовленного раствора, наблюдаются сферические НЧ с размером 10-

15 нм. При времени хранения смеси 120 минут в нанокompозите помимо сферических частиц со средним диаметром ~ 30 нм обнаружены нановключения с формой близкой к треугольной призме (в литературе можно также встретить название треугольной нанопластины) со стороной треугольного основания ~ 40 нм и высотой ~ 15 нм. Наблюдаемые на изображении ПЭМ (рисунок 10б) два включения, похожие на наностержни длиной порядка 40 нм, являются всего лишь проекцией боковой грани этих нанопризм на плоскость, перпендикулярную электронному лучу. Доказательство этой гипотезы представлено в диссертации. В нанокompозитной пленке, полученной при хранении смеси в течение суток (1440 минут), обнаружены только крупные сферические наночастицы со средним размером ~ 60 нм (рисунок 10в).

На рисунке 11 представлены спектры оптической плотности полученных нанокompозитных пленок в зависимости от времени хранения исходной смеси, содержащей 15 мас.% нитрата серебра, 10 мас.% ПВП и 0.3 мас.% гидрохинона. Пленкам, синтезированным УФ-полимеризацией смеси, хранившейся вплоть до 30 минут, соответствуют спектры с характерным максимумом в области 420-450 нм, свидетельствующим о присутствии в полимерной матрице сферических НЧ серебра, что согласуется с данными ПЭМ. Далее данный максимум расширяется и после 60 минут у него появляется плечо около 540 нм. Когда смесь хранится 90 минут, на спектрах оптической плотности твердых нанокompозитов наблюдаются три полосы поглощения в области 340, 450 и 585 нм, что соответствует зеленому цвету исходного раствора. Затем пик при 585 нм смещается в длинноволновую сторону в зависимости от времени хранения исходной смеси и достигает 650 нм при 120 минут. Из соотнесения результатов ПЭМ и оптических спектров можно

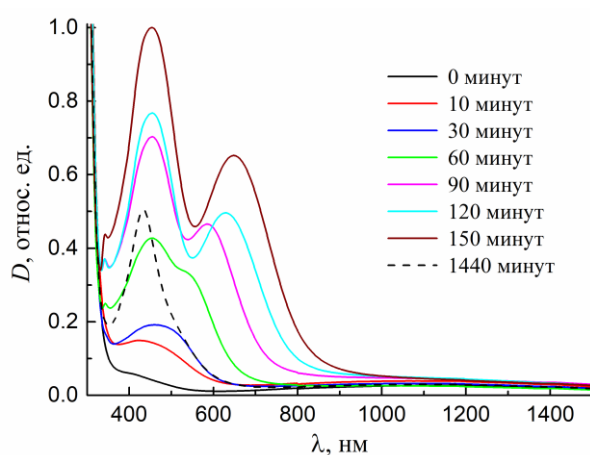


Рисунок 11. Спектры оптической плотности нанокompозитных пленок Ag/ПВП/ПАН, полученных при разных временах хранения исходной смеси. Смесь содержала 15 мас.% AgNO_3 , 10 мас.% ПВП и 0.3 мас.% гидрохинона.

предположить, что максимумы вблизи 340 и 585-650 нм связаны с несферическими включениями металла в виде треугольных нанопризм в пленках Ag/ПВП/ПАН. Установлено, что такие наночастицы сохраняются в нанокompозитной пленке не менее 8 лет.

Согласно теоретическим расчетам методом дискретных диполей [17] небольшой пик вблизи 340 нм, наблюдаемый на наших спектрах, соответствует поперечному квадрупольному резонансу от треугольных нанопризм серебра (вектор поляризации перпендикулярен плоскости нанопризмы). При этом полосы при 410 и 470 нм,

относящиеся к поперечному дипольному и продольному квадрупольному резонансам, скрыты за очень интенсивным поглощением от сферических наночастиц, которые также присутствуют в полимерной матрице. Наблюдаемый явный максимум в области 585-650 нм можно отнести только к продольному дипольному резонансу от нанопризм. Теория [18] и эксперименты [19, 20] показывают, что эта плазменная полоса очень чувствительна к длине стороны треугольного основания, высоте и усечению углов треугольных нанопризм. При увеличении длины или уменьшении высоты она смещается в длинноволновую область, а усечение всегда смещает ее в коротковолновую область. Таким образом, в нашем случае появление плеча при 540 нм, а затем смещение пика от 585 до 650 нм, возможно, связано с ростом стороны треугольного основания нанопризм в зависимости от хранения исходной реакционной смеси.

Спектр оптической плотности нанокompозитной пленки, полученной из смеси, хранившейся сутки (1440 мин.), показывает только один узкий максимум при 430 нм, что говорит о наличии крупных сферических НЧ Ag в полимерной матрице с малым разбросом по размеру.

Точная роль ПВП в формировании нановключений серебра до сих пор неясна. ПВП, содержащий группу $\text{N}-\text{C}=\text{O}$, легко связывается с поверхностью нанокристаллов серебра и подавляет скорость роста кристаллических граней [21, 22]. Предполагается, что кинетика адсорбции и десорбции ПВП на разных кристаллографических плоскостях наночастиц различна, что приводит к возможному развитию несферической геометрии [23]. Многочисленные результаты экспериментальных работ по коллоидным растворам указывают на то, что треугольные основания нанопризм серебра всегда соответствуют кристаллической плоскости с ориентацией (111), а боковые грани являются плоскостями (100). Мы можем предложить следующие механизмы образования наночастиц серебра в наших образцах. В свежеприготовленном растворе восстанавливающая способность гидрохинона высока, поэтому скорость восстановления металла и, соответственно, скорость роста нанокристаллов, большая. В этом случае ПВП не успевает адсорбироваться на гранях, вследствие чего, скорость роста граней нанокристаллов серебра примерно одинакова. В итоге за очень короткий промежуток времени формируются именно маленькие квазисферические наночастицы (строго говоря, это усеченные октаэдры). Далее концентрация активного гидрохинона, способного к восстановлению, резко падает, и возникает случай медленного роста нанокристаллов (восстановления серебра), где ПВП начинает играть важную роль в образовании треугольных нанопризм. Свободные энергии поверхностей наночастиц серебра, связанных с различными кристаллографическими плоскостями, обычно различны, и имеет место общая последовательность $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)}$. Отсюда следует ожидать, что ПВП лучше адсорбируется на кристаллическую плоскость

(111), а эволюция формы нановключений может идти по двум путям. В первом случае имеет место слипание маленьких квазисферических наночастиц гранями (100), образуя треугольную нанопризму с атомарно-шероховатой поверхностью граней из-за отсутствия «недостающих» атомов. О таком механизме образования НЧ Ag треугольной формы за счет коалесценции небольших наносфер говорится в работе [24]. Во втором случае нанопризмы образуются не из сферических наночастиц, а из только что восстановившихся атомов серебра. Сам механизм формирования можно представить с помощью сборки атомов серебра в плотнейшую упаковку. На рисунке 12 представлено расположение атомов в плоскости (111) для ГЦК решетки, где боковые стороны соответствуют плоскостям (100). Молекулы ПВП, лучше адсорбируясь на гранях (111), сильно снижают рост нанокристалла в этом направлении и приводят, в конечном итоге, к образованию треугольных нанопризм. Однако, чтобы быть более уверенными в предложенных механизмах, нам необходимы дополнительные исследования по электронной дифракции на формирующихся нанопризмах, что требует достаточно сложного предварительного препарирования нанокompозитных пленок путем избирательного травления, предотвращая слипание НЧ Ag.

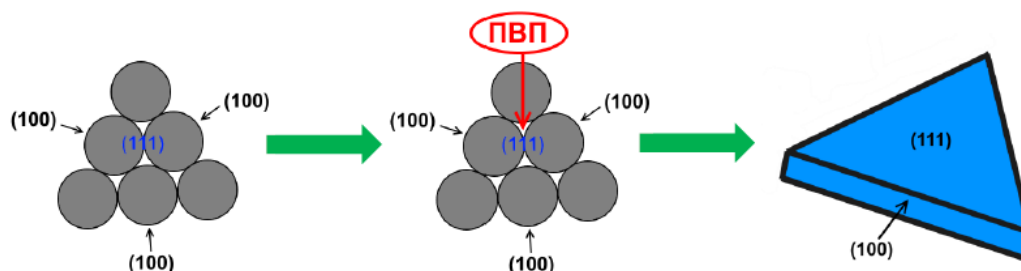


Рисунок 12. Возможный механизм формирования треугольных нанопризм серебра.

В реакционной смеси с течением времени происходит постоянное увеличение объемной доли металла за счет избытка ионов серебра при фиксированном содержании ПВП (10 мас.%). Таким образом, ПВП начинает не хватать для стабилизации и анизотропного роста металлических наночастиц. Поэтому уже сформированные и вновь возникшие нановключения преобразуются в очень крупные сферические наночастицы (рисунок 10в).

ВЫВОДЫ

Согласно полученным результатам можно сделать следующие выводы:

1. Повышение концентрации AgNO_3 в исходной смеси при получении нанокompозитных пленок Ag/ПАН приводит к увеличению размера сферических наночастиц серебра от 3.6 до 13 нм, формирующихся в полимерной матрице. При этом изменение плотности наночастиц порядка 10^{16} см^{-3} носит

немонотонный характер. С повышением концентрации фотоинициатора размер нановключений падает от 6.5 до 2 нм, а их плотность монотонно растет от $\sim 10^{16}$ до 10^{17} см^{-3} .

2. Рост размера наночастиц серебра от 2 до 13 нм в пленках Ag/ПАН ведет к красному смещению полосы ППР на спектрах оптической плотности от 419 до 453 нм, а увеличение плотности металлических нановключений к повышению ее интенсивности.
3. В полученных нанокompозитных пленках Ag/ПАН возможно образование так называемых «магических» кластеров Ag_4^{2+} и Ag_8^{2+} .
4. Обнаруженное усиление интенсивности фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света полиакрилонитрила в 41 и 8 раз, соответственно, обусловлено с существованием поверхностных плазмонов в наночастицах серебра.
5. Формирование наночастиц серебра в пленках Ag/ПАН приводит к межфазной поляризации (эффекту Максвелла-Вагнера), что подтверждается частотными зависимостями электрического модуля.
6. Установлено, что в нанокompозитных пленках Ag/ПАН наблюдается прыжковый механизм проводимости. Перенос заряда осуществляется за счет непрямого туннелирования электронов между «крупными» наночастицами серебра через промежуточные локализованные состояния, которые могут быть связаны с присутствием в полимере кластеров серебра Ag_4^{2+} и Ag_8^{2+} .
7. Впервые получены и исследованы образцы твердых нанокompозитных пленок Ag/ПВП/ПАН, в которых помимо сферических нановключений присутствуют треугольные нанопризмы серебра. Согласно проведенным исследованиям ПЭМ нанопризмы имеют длину стороны треугольного основания ~ 40 нм и высоту ~ 15 нм.
8. Пик в области 420-450 нм, обнаруженный на спектрах оптической плотности пленок Ag/ПВП/ПАН, обусловлен дипольным плазмонным резонансом от сферических наночастиц, в то время как пики при 340 и 585-650 нм относятся к поперечной квадрупольной и продольной дипольной модам ППР треугольных нанопризм, соответственно.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах ВАК

- A1. Металлополимерные композитные пленки на основе полиакрилонитрила и наночастиц серебра. Получение и свойства / М. А. Кудряшов, А. И. Машин, А. С. Тюрин, Дж. Кидикимо, Дж. Де Фильпо // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 5. – С. 84–88.

- A2.** Исследование морфологии нанокомпозита серебро/полиакрилонитрил / М. А. Кудряшов, А. И. Машин, А. С. Тюрин, А. Е. Федосов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, вып. 1. – С. 95–100.
- A3.** Частотная зависимость проводимости в нанокомпозитах Ag/PAN / М. А. Кудряшов, А. И. Машин, А. А. Логунов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, вып. 7. – С. 69–74.
- A4.** Диэлектрические свойства нанокомпозитов Ag/ПАН / М. А. Кудряшов, А. И. Машин, А. А. Логунов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, вып. 7. – С. 67–71.
- A5.** Структура и оптические свойства нанокомпозитов серебро/полиакрилонитрил / М. А. Кудряшов, А. И. Машин, А. В. Нежданов, А. А. Логунов, Т. А. Грачева, Т. А. Кузьмичева, G. Chidichimo, G. De Filpo // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86, вып. 11. – С. 80–85.
- A6.** Ag/PVP/PAN nanocomposites with triangular nanoprisms of silver synthesized by UV-induced polymerization: Morphology manipulation and optical properties tuning / M. Kudryashov, A. Logunov, D. Gogova, A. Mashin, G. De Filpo // Optical Materials. – 2020. – V. 101. – P. 109746.

Статьи в сборниках трудов и тезисы конференций

- Б1.** Получение композитных сред на основе полиакрилонитрила и наночастиц серебра / М. А. Кудряшов, А. С. Тюрин, А. И. Машин, Дж. Кидикимо, Дж. Де Фильпо // Труды XIII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». (Нижний Новгород, 16-20 марта 2009 г.). – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2009. – Т. 2. – С. 372–373.
- Б2.** Оптические свойства и морфология гетерогенных сред на основе полиакрилонитрила и наночастиц серебра / М. А. Кудряшов, А. И. Машин, Дж. Кидикимо, Дж. Де Фильпо // Сборник тезисов, материалы Пятнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. (ВНКСФ-15, Кемерово – Томск, 26 марта – 2 апреля 2009 г.). – Екатеринбург – Кемерово: издательство АСФ России, 2009. – С. 129–130.
- Б3.** Кудряшов М. А. Исследование свойств наночастиц серебра, диспергированных в полимере / М. А. Кудряшов // Сборник тезисов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2009. Секция «Физика». (Москва, 14-17апреля 2009 г.). – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009. – С. 114–115.
- Б4.** Исследование композитных систем наночастицы серебра/полиакрилонитрил, полученных методом полимеризации / М. А. Кудряшов, А. С. Тюрин, А. И. Машин, Дж. Кидикимо, Дж. Де Фильпо // Тезисы докладов Третьей

- Всероссийской конференции по наноматериалам. (НАНО-2009, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009 г.). – Екатеринбург: Уральское изд-во, 2009. – С. 661–663.
- Б5.** Оптические свойства металлополимерных нанокомпозитов / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, Дж. Кидикимо, Дж. Де Фильпо // Тезисы XIV Нижегородской сессии молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины. (Ниж. обл., Кадницы (Дзержинец), 19-23 апреля 2009 г.). – Нижний Новгород, 2009. – С. 9–10.
- Б6.** Кудряшов М. А. Структурные и оптические свойства наночастиц серебра, диспергированных в полиакрилонитриле / М. А. Кудряшов, А. И. Машин // Тезисы докладов Одиннадцатой Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. (Санкт-Петербург, 30 ноября – 4 декабря 2009 г.). – Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2009. С. 56.
- Б7.** Изучение морфологии и оптических свойств структур «наночастицы серебра в полиакрилонитриле» / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, А. С. Тюрин, Дж. Кидикимо, Дж. Де Фильпо // Труды XIV Международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника». (Нижний Новгород, 15-19 марта). – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2010. – Т. 2. – С. 561–562.
- Б8.** Формирование в полимерной матрице наночастиц серебра с контролируемой морфологией методом фотополимеризации / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, G. Chidichimo, G. De Filpo, А. Е. Федосов, А. В. Коробков // XV Нижегородская сессия молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины. (Ниж. обл., Хахалы (Красный плес), 19-23 апреля 2010 г.). – Нижний Новгород, 2010. – С. 78–79.
- Б9.** Контроль размера и плотности частиц в нанокомпозитах серебро/полиакрилонитрил / М. А. Кудряшов, А. И. Машин, А. Е. Федосов, Дж. Кидикимо, Дж. Де Фильпо // Сборник тезисов, материалы Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-16, Волгоград, 22-29 апреля 2010 г.). – Екатеринбург – Волгоград: издательство АСФ России, 2010. – С. 734–735.
- Б10.** Получение, морфология и оптические свойства нанокомпозитов «серебро/полимер» / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, А. Е. Федосов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Труды XV Международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника». (Нижний Новгород, 14-18 марта 2011 г.). – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2011. – Т. 2. – С. 564–565.
- Б11.** Морфология и оптические свойства нанокомпозитов «серебро/полиакриловая кислота» / М. А. Кудряшов, А. И. Машин, А. Е. Федосов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Сборник тезисов, материалы Семнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-17,

Екатеринбург, 25 марта - 1 апреля 2011 г.). – Екатеринбург: издательство АСФ России, 2011. – С. 121-122.

- Б12.** Электрические и оптические свойства нанокompозитов Ag/ПАН / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, А. А. Логунов, А. В. Швецов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Труды XVI международного симпозиума «нанofизика и наноэлектроника». (Нижний Новгород, 12-16 марта 2012 г.). – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2012. – Т. 1. – С. 295–296.
- Б13.** Диэлектрическая проницаемость нанокompозитов Ag/ПАН / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, А. А. Логунов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Труды XVII Международного симпозиума «Нанofизика и наноэлектроника». (Нижний Новгород, 11-15 марта 2013 г.). – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2013. – Т. 2. – С. 494–495.
- Б14.** Машин А. И. Влияние формы частиц металла на оптические свойства нанокompозитов Ag/ПАН, синтезированных в присутствии поливинилпирролидона / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, А. А. Логунов // Тезисы докладов XIV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. (Екатеринбург, 20-26 ноября 2013 г.). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2013. – С. 216.
- Б15.** Зависимость оптических свойств нанокompозитов Ag/ПВП/ПАН от формы металлических частиц / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, А. А. Логунов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Труды XVIII Международного симпозиума «Нанofизика и наноэлектроника». (Нижний Новгород, 10-14 марта 2014 г.). – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2014. – Т. 2. – С. 519–520.
- Б16.** Комбинационное рассеяние света нанокompозитов Ag/ПАН / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, А. В. Нежданов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Труды XIX Международного симпозиума «Нанofизика и наноэлектроника». (Нижний Новгород, 10-14 марта 2015 г.). – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2015. – Т. 2. – С. 555–556.
- Б17.** Структурные и оптические свойства нанокompозитов Ag/ПАН / М. А. Кудряшов, А. В. Нежданов, А. А. Логунов, Т. А. Грачева, Т. А. Кузьмичева, А. И. Машин // Тезисы докладов XVII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. (Екатеринбург, 15-22 ноября 2016 г.). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2016. – С. 199.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Multi-layered nanocomposite dielectrics for high density organic memory devices / M. Kang, K. Chung, K.-J. Baeg, D. H. Kim, C. Kim // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 106, № 4. – P. 043302.

2. Hariprasad, E. A Highly Efficient and Extensively Reusable “Dip Catalyst” Based on a Silver-Nanoparticle-Embedded Polymer Thin Film / E. Hariprasad, T. P. Radhakrishnan // *Chemistry - A European Journal*. – 2010. – V. 16, № 48. – P. 14378–14384.
3. Self-Assembled Gold Nanoparticle/Dendrimer Composite Films for Vapor Sensing Applications / N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R.E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, T. Vossmeier // *Nano Letters*. – 2002. – V. 2, № 5. – P. 551–555.
4. Palza, H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles / H. Palza // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2015. – V. 16, № 1. – P. 2099–2116.
5. Stretchable and conformable metal-polymer piezoresistive hybrid system / G. Canavese, S. Stassi, M. Stralla, C. Bignardi, C.F. Pirri // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2012. – V. 186. – P. 191–197.
6. A convenient route to polyacrylonitrile/silver nanoparticle composite by simultaneous polymerization–reduction approach / Z Zhang, L. Zhang, S. Wang, W. Chen, Y. Lei // *Polymer*. – 2001. – V. 42, № 19. – P. 8315–8318.
7. Zhang, Z. One-step preparation of size-selected and well-dispersed silver nanocrystals in polyacrylonitrile by simultaneous reduction and polymerization / Z. Zhang, M. Han // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – V. 13, № 4. – P. 641–643.
8. Комплексная диагностика размерных характеристик наночастиц золота, формирующихся при УФ-восстановлении HAuCl_4 в растворах хитозана / Е. В. Саломатина, Т. А. Кузьмичева, А. Е. Мочалова, Т. А. Грачева, Л. А. Смирнова, А. А. Бобров, М. Л. Бугрова // *Российские нанотехнологии*. – 2013. – Т. 8, № 11–12. – С. 53–57.
9. Ершов, Б. Г. Кластеры серебра: расчеты оптических переходов, образование и свойства «магических» положительно заряженных кластеров / Б. Г. Ершов // *Журнал физической химии*. – 1995. – Т. 69, № 2. – С. 260–270.
10. Гачковский, В. Ф. О превращениях полиакрилонитрила при пиролизе в атмосфере воздуха / В. Ф. Гачковский // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1970. – Т. 12, № 6. – С. 411–413.
11. Блайт, Э. Р. Электрические свойства полимеров / Э. Р. Блайт, Д. Блур ; [перевод с английского языка под ред. В. Г. Шевченко]. – М. : Физматлит, 2008. – 376 с.
12. Psarras, G. C. Dielectric dispersion and ac conductivity in—Iron particles loaded—polymer composites / G. C. Psarras, E. Manolakaki, G. M. Tsangaris // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2003. – V. 34, № 12. – P. 1187–1198.
13. Tsangaris, G. M. Interfacial relaxation phenomena in particulate composites of epoxy resin with copper or iron particles / G. M. Tsangaris, N. Kouloumbi, S. Kyvelidis // *Materials Chemistry and Physics*. – 1996. – V. 44, № 3. – P. 245–250.

14. Мустафаева, С. Н. Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов слоистых монокристаллов TiGaS_2 / С. Н. Мустафаева // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, вып. 6. – С. 979–981.
15. Dyre, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids / J. C. Dyre // Journal of Applied Physics. – 1988. – V. 64, № 5. – P. 2456–2468.
16. Аникеев, Н. А. Модифицированный пиролизированный полиакрилонитрил в твердотельной электронике: особенности строения и свойств : специальность 05.27.01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано- электроника, приборы на квантовых эффектах» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Аникеев Никита Андреевич ; Волгоградский государственный университет. – Волгоград, 2016. – 24 с. – Место защиты: Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского.
17. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms, R. Jin, Y.-W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng // Science. – 2001. – V. 294, № 5548. – P. 1901–1903.
18. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment / K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107, № 3. – P. 668–677.
19. Métraux, G. S. Rapid Thermal Synthesis of Silver Nanoprisms with Chemically Tailorable Thickness / G. S. Métraux, C. A. Mirkin // Advanced Materials. – 2005. – V. 17, № 4. – P. 412–415.
20. Callegari, A. Photochemically Grown Silver Nanoparticles with Wavelength-Controlled Size and Shape / A. Callegari, D. Tonti, M. Chergui // Nano Letters. – 2003. – V. 3, № 11. – P. 1565–1568.
21. Bonet, F. Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process / F. Bonet, K. Tekaiia-Elhsissen, K. V. Sarathy // Bulletin of Materials Science. – 2000. – V. 23, № 3. – P. 165–168.
22. Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N -vinylpyrrolidone) / H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, G. Q. Xu // Langmuir. – 1996. – V. 12, № 4. – P. 909–912.
23. Deivaraj, T. C. Solvent-induced shape evolution of PVP protected spherical silver nanoparticles into triangular nanoplates and nanorods / T. C. Deivaraj, N. L. Lala, J. Y. Lee // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 289, № 2. – P. 402–409.
24. Sun, Y. Transformation of Silver Nanospheres into Nanobelts and Triangular Nanoplates through a Thermal Process / Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia // Nano Letters. – 2003. – V. 3, № 5. – P. 675–679.