

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»**

На правах рукописи

**КУДРЯШОВ МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

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

*01.04.07 – Физика конденсированного состояния*

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

**Научный руководитель:**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, А.И. Машин

Нижний Новгород – 2020

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Обзор литературы)</b> .....	11
<b>1.1. Методы получения металлополимерных наноконпозитов</b> .....	11
1.1.1. Механическое смешивание наночастиц металла с матрицей .....	12
1.1.2. Вакуумное напыление (PVD) .....	13
1.1.3. Ионная имплантация .....	15
1.1.4. Формирование наночастиц металла в растворах полимеров .....	16
1.1.5. Наноконпозиты, получаеые на стадии восстановления и полимеризации .....	17
<b>1.2. Оптические свойства металлополимерных наноконпозитов</b> .....	18
<b>1.3. Электрические свойства металлополимерных наноконпозитов</b> .....	30
1.3.1. Электропроводность металлополимерных наноконпозитов в рамках теорий эффективных сред.....	31
1.3.2. Температурные и частотные зависимости электрической проводимости наноконпозитов металл/диэлектрик .....	35
<b>1.4. Выводы и постановка задачи</b> .....	41
<b>ГЛАВА 2. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ, И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	44
<b>2.1. Получение наноконпозитных пленок Ag/ПАН</b> .....	44
<b>2.2. Получение наноконпозитных пленок Ag/ПВП/ПАН</b> .....	46
<b>2.3. Методы исследования наноконпозитных пленок</b> .....	48
2.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия .....	48
2.3.2. Оптическая спектроскопия .....	48
2.3.3. ИК-спектроскопия .....	48
2.3.4. Спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции .....	49
2.3.5. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами .....	49
2.3.6. Частотные электрические измерения.....	50

<b>ГЛАВА 3. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ Ag/ПАН: СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА</b> .....	51
<b>3.1. Морфология нанокompозитов Ag/ПАН</b> .....	51
<b>3.2. Оптические свойства нанокompозитов Ag/ПАН</b> .....	61
3.2.1. Изучение оптических спектров нанокompозитных пленок .....	61
3.2.2. Анализ ИК-спектров нанокompозитных пленок Ag/ПАН.....	71
3.2.3. Исследование спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света нанокompозитных пленок .....	73
<b>3.3. Электрические свойства нанокompозитов Ag/ПАН</b> .....	77
3.3.1. Диэлектрическая спектроскопия нанокompозитов Ag/ПАН.....	77
3.3.2. АС-проводимость в нанокompозитах Ag/ПАН.....	87
<b>ГЛАВА 4. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ Ag/ПВП/ПАН: МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА</b> .....	100
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	119
<b>БЛАГОДАРНОСТИ</b> .....	121
<b>ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ</b> .....	122
<b>СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	127

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Композитные среды на основе наночастиц металла, диспергированных в полимерной матрице, показывают необычные физические свойства и могут быть использованы в нанопотонике, 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 поливиниловом спирте, был продемонстрирован эффективный многократный «катализатор погружения» [2], который может мгновенно запускать и останавливать химическую реакцию простым введением и удалением, соответственно. Также металлополимерные нанокompозиты могут применяться для создания газоанализаторов, представляющие собой тонкопленочные резисторы, чувствительные к парам [3]. Показана возможность использования нанокompозитов 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 нанокompозиты, 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 нанокompозитов 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

наноккомпозиты 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 наноккомпозитные 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 наноккомпозитов с различными формами металлических нановключений, таких как нанокубы, нанопроволоки, треугольные нанопластинки и т.д. Контроль формы наночастиц позволит получать наноккомпозиты с заранее заданными оптическими свойствами.

В диссертационной работе представлены результаты по двум системам наноккомпозитных пленок. В первом случае предлагается простой метод получения наноккомпозитных 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 наноккомпозитов 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

нанокompозитных 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 нанокompозиты Ag/ПАН с помощью УФ-полимеризации смеси АН,  $\text{AgNO}_3$  и ФИ с варьированием концентрации исходных компонентов;
- исследовать влияние условий получения нанокompозитов Ag/ПАН на их морфологию, оптические и электрофизические свойства;
- разработать способ получения твердых нанокompозитных пленок Ag/полимер, содержащие наночастицы серебра несферической формы;
- изучить изменение спектров оптической плотности нанокompозитов Ag/полимер от формы получаемых наночастиц серебра.

### **Научная новизна работы**

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

Впервые предложен способ и получены твердые нанокompозитные 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 нанокompозиты 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 нанокompозитов 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 нанокompозитов 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 нанокompозитах 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 нанокompозитных пленок Ag/ПАН с наночастицами серебра сферической формы, размером 2-13 нм и плотностью  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .
2. Нанокompозиты 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 нанокompозитных 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 «Нанofизика и нанoeлектроника» (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 нанoeлектронике (30 ноября - 4 декабря 2009 г., Санкт-Петербург), XIV и XV Нижегородских сессиях молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины (2009

– 2010 г., 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 нанокомпозитные 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.

# **ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Обзор литературы)**

Металлополимерные нанокомпозиты (нанокомпозиты металл/полимер) представляют из себя двухфазную смесь металл-полимер, при этом металл распределен в виде наночастиц в полимерной матрице. С фундаментальной точки зрения такие наноматериалы являются очень интересным объектом исследования и относятся к проблемам физики малых частиц. Взаимодействие электромагнитного поля оптического диапазона с такими двухфазными системами приводит к специфическим резонансным эффектам, ответственным за поглощение падающего света и усиления локального поля. Особенности электрических свойств таких материалов связаны с диэлектрическими постоянными и удельными проводимостями их составных частей, а также формой, объемной долей и плотностью распределения в полимерной матрице наночастиц металла.

## **1.1. Методы получения металлополимерных нанокомпозитов**

В настоящее время хорошо известно, что полимеры являются превосходной матрицей для наночастиц металлов [7, 8, 9, 10, 11]. Они, как правило, являются недорогими, универсальными материалами и могут быть легко получены в виде тонких пленок. Когда наночастицы внедрены или инкапсулированы в полимерную матрицу, полимер работает в качестве «защитной оболочки» их поверхности, что предотвращает объединение нановключений в кластеры больших размеров. Кроме того, синтез металлополимерных нанокомпозитов легко реализуется в промышленной технологии производства, что значительно удешевляет их изготовление. Существует целый ряд методов, позволяющий получать такие наноматериалы. Далее рассмотрены основные способы их синтеза.

### 1.1.1. Механическое смешивание наночастиц металла с матрицей

Традиционно, металлополимерные нанокомпозиты получали с помощью механического смешивания металлических наночастиц с расплавленным или растворенным полимером. В работе [12] нанокомпозиты «серебро/полиэтилен» были изготовлены в два этапа. На первом этапе синтезировали сами наночастицы серебра, покрытые слоем додекантиола путем модификации методов, описанных в литературе [13, 14, 15]. На второй стадии в ультразвуковой ванне перемешивали различные количества наночастиц металла с ксилолом при комнатной температуре с последующим добавлением полиэтилена низкого давления. Далее дисперсная система дегазировалась при давлении около 10 мбар в течение 30 мин. Затем смесь нагревали до 130°C и перемешивали в течение 15 мин до получения однородной, темно-коричневой смеси. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показала, что наночастицы серебра без полимерной матрицы имели сферическую форму с относительно узким распределением по размеру и средним диаметром  $\sim 4.5$  нм. Однако в готовых нанокомпозитах частицы слипались и образовывали агломераты.

Существует вариация данного метода, где сначала отдельно получают коллоидный раствор с металлическими наночастицами, а затем его смешивают с раствором полимера [11, 16, 17].

В работе [18] порошок серебра смешивали с расплавом изотактического полипропилена при  $433 \pm 5$  К в течение 15 мин и получали композиты с содержанием Ag 0-70 мас.%. Размер исходных частиц Ag в порошке составлял 6.3 мкм. Тем не менее, такой способ получения также приводил к агломерации частиц.

В литературе также можно встретить похожие методы приготовления металлополимерных композитов с разницей лишь в том, что готовые металлические наночастицы смешивают не с полимером, а с мономером, который впоследствии подвергается полимеризации [19]. В статье [20] заранее приготовленные наночастицы золота смешивали с метилметакрилатом или стиролом. После этого проводилась термическая полимеризация смеси в течение

125 мин при 65 °С для стабилизации нановключений металла. Варьирование концентрации наночастиц в полимеризованной смеси осуществлялось разбавлением ее чистым мономером. Затем в смеси с разным количеством золотых частиц добавлялся фотоинициатор, и центрифугированием формировали пленки на кварцевых подложках, которые окончательно полимеризовали под видимым светом. Высокорастворяющая просвечивающая электронная микроскопия (ВПЭМ) наночастиц золота без полимерной матрицы показала, что размеры частиц охватывают значительный диапазон. Существует несколько маленьких сферических частиц с диаметром менее 5 нм. Тем не менее, размер большинства из наночастиц золота находится приблизительно в диапазоне от 7 нм до 10.5 нм. При исследовании морфологии ультратонких поперечных срезов нанокompозитных пленок обнаружено отсутствие агломерации частиц. Это подтверждается тем, что размер и распределение по размеру частиц в полимере практически не меняется (по сравнению с исходными золотыми наночастицами) в процессе получения нанокompозита. Однако в данном методе синтеза можно варьировать только концентрацию наночастиц в полимерной матрице, но отсутствует возможность управлять их размерами.

### **1.1.2. Вакуумное напыление (PVD)**

Металлополимерные нанокompозиты также можно получать с помощью вакуумного осаждения, включающее одновременное распыление или испарение металла и полимера, а также комбинацию испарения и распыления металла с плазменной полимеризацией паров мономера. Методы вакуумного напыления являются перспективными способами получения нанокompозитных пленок в «сухой» технологии. В отличие от «мокрого» химического синтеза, методы вакуумного напыления не имеют примесей и не требуют растворителей.

Рассмотрим метод совместного магнетронного распыления. Преимущество данного способа синтеза заключается в реализации высоких скоростей осаждения. В работах [21, 22] нанокompозитные пленки серебро/политетрафторэтилен (Ag/ПТФЭ) были изготовлены путем магнетронного распыления из двух

независимых источников. Фактор заполнения (объемная доля металла) и скорость напыления регулировались путем изменения подводимой мощности и давления распыляющего газа (аргона). Из исследований морфологии обнаружено, что в нанокompозите Ag/ПТФЭ с фактором заполнения 0.2, присутствуют сферические наночастицы серебра размером 5-10 нм, отделенные друг от друга. При факторе заполнения 0.4 средний размер частиц увеличивался до 13.9 нм. Подобным образом [23] были получены пленки с наночастицами золота, внедренными в промышленный полимер Эконол. Нановключения металла в пленках с фактором заполнения 0.25-0.34 имели размер от 2 до 8 нм. При более низком содержании золота большинство частиц были размером 2 нм и меньше. Агломерация наночастиц не наблюдалась в пленках с фактором заполнения вплоть до 0.4.

Одновременное испарение металла и полимера также позволяет изготовить различные металлополимерные нанокompозиты, такие как Ag/Teflon AF, Ag/ПММА, Ag/Nylon 6 [24, 25], Au/Teflon AF, Au/Nylon 6 [26], Ni/Teflon AF [27] и др. Варьируя скорость осаждения исходных компонентов, можно управлять фактором заполнения от 0.01 до 0.4, что ведет к изменению размера наночастиц от ~ 5 до ~ 20 нм.

В методах совместного распыления и испарения изолированные металлические и органические частицы попадают одновременно на поверхность и такой процесс осаждения далек от условий термодинамического равновесия. Поэтому, чтобы понять механизм формирования наночастиц в полимерной матрице нужно учитывать различные конкурирующие процессы, такие как адсорбция и повторная эмиссия атомов, молекул и молекулярных фрагментов, поверхностная диффузия, зарождение и агломерация. На образование и рост наночастиц металла в одновременно растущей полимерной матрице сильно влияет коэффициент прилипания атомов металла при осаждении.

Важно отметить, что в таких методах синтеза молекулярная масса полученной полимерной матрицы сильно уменьшается по сравнению с объемным полимером, что может являться критическим для некоторых функциональных применений. К тому же возможность распылять и испарять широкий класс

полимеров сильно ограничена из-за возможной деструкции большинства известных его представителей. Поэтому часто используют комбинацию испарения и распыления металла с плазменной полимеризацией паров мономера. В работе [28] путем испарения серебра, либо золота, с одновременной плазменной полимеризацией бензола синтезировали наночастицы Ag или Au, внедренные в полимерную матрицу. В зависимости от условий получения размеры нановключений варьировались в диапазоне 40 - 120 и 10 - 50 нм для случая серебра и золота, соответственно. Схожая картина наблюдалась и при синтезе нанокompозита золото/полихлортрифторэтилен [29], где металл распыляли одновременно с плазменной полимеризацией хлортрифторэтилена на магнетронной установке. Размер наночастиц золота изменялся от 10 до более 100 нм. При этом в каждом конкретном случае наблюдался широкий разброс по размеру.

### 1.1.3. Ионная имплантация

Другим методом формирования металлических наночастиц в полимерной матрице является ионная имплантация. Преимуществом данного метода является возможность введения неограниченной доли примеси в полимерную матрицу на различную глубину. В литературе можно встретить достаточно много работ по получению металлополимерных нанокompозитов таким способом. Например, в работе [30] имплантировали ионы Ag, Cu, Pd, Fe, W и K в полиимид с дозами облучения от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. В результате в полимере формировались наночастицы металла различного размера. Для случая серебра их размеры изменялись от 5 до 10 нм в зависимости от дозы облучения. Имплантация ионов Ag и Cr в полиэтилентетрафтолат с дозами  $1 \cdot 10^{16}$  -  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> [31] приводит к образованию макрочастиц, которые состоят из наночастиц размером 20 - 100 нм и 30 - 150 нм для серебра и хрома, соответственно. Металлополимерные нанокompозиты Ag/ПММА, полученные ионной имплантацией [32] с дозой  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, содержат сферические нановключения размером менее 15 нм. Особенностью имплантации полимеров является то, что по мере роста доз облучения происходит

разрыв большого числа химических связей, приводящий к освобождению в матрице и выделению из нее водорода и низкомолекулярных углеводородов [33]. Данный факт приводит к образованию оболочки из аморфного гидrogenизированного углерода вокруг металлической наночастицы и, как следствие, получению нанокомпозита с оптическими и электрическими свойствами, отличными от прогнозируемых. К тому же толщина получаемого нанокомпозита ограничена глубиной залегания ионов, которая находится в диапазоне 25-300 нм в зависимости от типа металла и ускоряющего напряжения. Однако данный метод хорошо подходит для формирования тонких слоев металлических наночастиц в твердых диэлектрических матрицах  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и т.д. [34, 35, 36, 37]. Более подробное описание получения металлополимерных нанокомпозитов методом ионной имплантации можно найти в обзоре Степанова А.Л. [38].

#### **1.1.4. Формирование наночастиц металла в растворах полимеров**

Этот метод синтеза заключается в восстановлении соединений металлов в растворах полимеров и представляет собой сложный двух- и более стадийный путь образования нанокомпозитов. На первой ступени синтеза смешивают компоненты и добиваются равномерного распределения металлсодержащего прекурсора в растворе. Вторая стадия заключается в восстановлении металла и формировании наночастиц. На заключительном этапе удаляют растворитель до его остаточного содержания 5-10 %. В работах [39,40] сферические наночастицы золота размером от 2 до 20 нм получали путем восстановления под УФ  $Au^{3+}$  золотохлористоводородной кислоты в воднокислотных растворах хитозана с последующей термообработкой. Таким же способом изготавливали металлополимерные нанокомпозиты Au/МЭГ-Ti, золото/хитозан [41] и Au/ПММА [42]. Размер нановключений золота существенно зависел от природы полимерной матрицы. В растворах хитозана формировались наночастицы с размером  $\sim 3$  нм, в матрице полиметилметакрилата  $\sim 9$  нм, а в сополимере на основе титанооксида и монометилакрилат этиленгликоля средний размер достигал 30 нм.

Данный метод получения в принципе позволяет выбрать достаточно широкий класс полимеров, в которых восстановление металла инициируется либо УФ, либо температурой [43], либо введением дополнительного компонента-восстановителя. В работе [44] изготавливали наночастицы Pd восстановлением металла из соединений палладия в 10%-х растворах полиамидоимина (в ТГФ или в N-метилпирролидоне) с помощью  $\text{NaBH}_4$ . В результате получались нанокомпозиты с однородным распределением металлических нанокластеров сферической формы размером 1 - 3 нм, наряду с которыми наблюдалось небольшое количество более крупных агрегатов с размерами до 30 нм.

### **1.1.5. Нанокомпозиты, получаемые на стадии восстановления и полимеризации**

Среди всех подходов важно упомянуть метод, в котором одновременно протекают синтез полимерной матрицы и процесс зарождения и роста наночастиц (метод *in situ*). Такой способ включает растворение солей/или комплексов металлов в мономере и восстановление металла одновременно с полимеризацией исходного мономера. В работе [45] изготавливали нанокомпозиты металл/полиакриламид, где в качестве металла выступали серебро, платина и медь. Для этого прекурсор металла и акриламид растворяли в этиленгликоле, который выступал также в качестве восстановителя. Смесь подвергали СВЧ воздействию для полимеризации акриламида. На конечной стадии продукт высушивали при 70 °С в течение 8 часов. Такой метод синтеза позволил получить металлические наночастицы с небольшим разбросом по размеру, однородно распределенных в объеме полимера. При этом в зависимости от типа металла образовывались нановключения различного размера (1 - 2, 10 - 25 и 100 - 250 нм для Pt, Ag и Cu, соответственно). Для формирования наночастиц серебра в полиакриламиде также можно использовать воду вместо этиленгликоля, а для полимеризации мономера и восстановления металла раствор необходимо нагревать до 150 °С [46].

Следует отметить, что данным методом можно получать металлополимерные нанокомпозиты из смеси мономера, соли металла и, как правило, инициатора без каких-либо дополнительных растворителей. Например, подобным образом были синтезированы такие наноматериалы, как Ag/полиакриламид, Ag/эпоксидная смола и Ag/ПАН, где реакции восстановления и полимеризации инициировали видимым светом [47],  $\gamma$ -лучами [48, 49], либо нагреванием [50]. В результате такого способа получения нанокомпозитов полимерная матрица содержала сферические наночастицы металла. При этом увеличивая содержание металлосодержащего прекурсора в исходной смеси можно изменять размер и плотность формирующихся нановключений. Таким образом, данный метод представляет собой достаточно легкое и быстрое решение для стабилизации наночастиц полимерами.

## **1.2. Оптические свойства металлополимерных нанокомпозитов**

Композитные материалы, состоящие из полимеров с внедренными в них металлическими наночастицами, как правило, демонстрируют уникальные оптические свойства. Эти свойства возникают за счет сильного взаимодействия между падающим светом и коллективными колебаниями электронных облаков, так называемыми поверхностными плазмонами, на поверхности раздела металлических нановключений и диэлектрической матрицы. Резонансная частота такого взаимодействия сильно зависит от природы металла, окружающей диэлектрической среды, а также распределения по размеру и форме наночастиц.

Металлические наночастицы используются в оптических покрытиях, которые поглощают или рассеивают свет на определенных длинах волн в зависимости от морфологии частиц. При разработке таких покрытий, важно иметь точные модели описания их оптических свойств. Поскольку оптика наночастиц является сложной, в различных ситуациях необходимы различные виды моделей. Был разработан набор рабочих моделей оптических свойств субмикронных частиц, внедренных в соответствующую среду, для солнечных поглощающих

покрытий, наноструктурированных прозрачных проводников, пигментированных полимеров и лакокрасочных покрытий [51, 52, 53]. Оптические свойства материалов на основе наночастиц металла можно описать с помощью трех различных моделей, в зависимости от размера частиц и их плотности. На рисунке 1.1 представлена качественная картина областей применимости этих моделей: области эффективной среды, области независимого рассеяния и области зависимого рассеяния. Предполагается, что частицы находятся в простой кубической структуре, а размерный параметр определяется как  $2\pi R/\lambda$ , где  $R$  - радиус частицы, а  $\lambda$  - длина волны света.

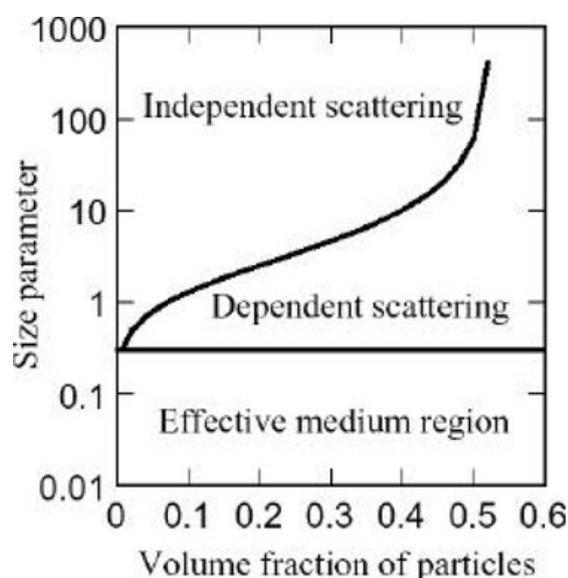


Рисунок 1.1. Области применимости трех моделей оптических свойств наночастиц [54].

Оптические свойства диэлектрической матрицы, которая содержит частицы металла, размером намного меньше длины волны света, могут быть смоделированы с помощью теорий эффективных сред [51]. В этом случае композитный материал рассматривается как однородная «эффективная среда» с эффективными оптическими свойствами.

Для более крупных частиц важно как рассеяние, так и поглощение, а также необходимо учитывать многократное рассеяние [55]. В приближении независимого рассеяния композит характеризуется эффективными коэффициентами рассеяния и поглощения, которые получаются путем

суммирования вкладов от каждой частицы. Это приближение применимо для разреженной среды, когда каждая частица рассеивает свет независимо от других.

Третья область лежит между двумя выше упомянутыми. В плотных средах становятся важными эффекты зависящего рассеяния и в этом случае необходимо полное решение уравнений Максвелла для соответствующей структуры [56]. Зависимое рассеяние происходит, когда расстояние между соседними частицами меньше чем примерно 0.3 длины волны. Как показано на рисунке 1.1 это происходит для однородно распределенных частиц при больших объемных долях (факторах заполнения) металла. Модели зависящего рассеяния также необходимы, когда наночастицы слипаются друг с другом и образуют большое скопление. В этом случае необходимо строгое решение для электромагнитного поля, которые учитывают интерференцию между полями, рассеянными различными частицами.

Теории эффективных сред (ТЭС) можно использовать для видимого света, когда размер частиц примерно равен 10-20 нм или меньше. Более строгие границы применимости для определенных комбинаций материалов и диапазонов длин волн можно получить с помощью вычислений [51]. ТЭС ощутимо зависят от детального расположения наночастиц, поэтому единственного решения не существует. Хотя во многих случаях ТЭС обеспечивают хорошие приближения. Двумя самыми простыми являются модель Максвелла-Гарнетта [57] для частиц, беспорядочно внедренных в материал однородной матрицы и модель Брюггемана [58] для хаотичной смеси двух видов частиц. Эти случаи часто обеспечивают хорошие рабочие модели для практической работы. Однако данные модели предсказывают различное поведение оптических свойств с увеличением объемной доли металла [59]. Для низких факторов заполнения зависимости почти идентичны. При средних факторах заполнения теория Максвелла-Гарнетта демонстрирует отчетливый пик в коэффициенте затухания, вследствие резонансного поглощения маленьких частиц. Теория Брюггемана показывает намного шире спектр поглощения с максимумом при более больших длинах волн. В случае высокой объемной доли металла теория Максвелла-Гарнетта не

применима, а теория Брюггемана предсказывает увеличение коэффициента затухания в длинноволновой области.

При небольших объемных долях металла чаще применяют модель Максвелла-Гарнетта, в которой развита теория оптических свойств островковой металлической пленки, рассмотренной как тонкий слой взвеси в диэлектрике взаимодействующих сферических частиц. Основная идея состоит в том, что достаточно малые коллоидные частицы металла, вкрапленные в диэлектрик, можно, подобно молекулам самого диэлектрика, рассматривать как диполи. Поэтому коллоидная среда должна вести себя как обыкновенный диэлектрик, но с измененными оптическими постоянными. В этом случае эффективные оптические параметры такого «искусственного» диэлектрика обладают резонансным характером в отношении фактора заполнения (объемной доли металла в коллоиде). Теория Максвелла - Гарнетта полностью сохраняет свое значение, во всяком случае в той мере, в какой можно пренебрегать индуцируемыми у металлических частиц электрическими и магнитными моментами высшей мультипольности.

Учет высших мультиполей может быть осуществлен на основе теории дифракции на шаре, первоначально развитой Ми [60]. В этой модели аналитически решается задача взаимодействия плоской волны и отдельной сферической металлической частицы, внедренной в прозрачную диэлектрическую среду. С помощью нее можно определять положение максимумов плазмонного поглощения света в металлодиэлектрических нанокомпозитах. Электромагнитная теория Ми не позволяет судить о реальных физических процессах и причинах, вызывающих появление у частиц оптических максимумов. Однако она приводит к так называемым полосам Ми резонанса [61], которые обусловлены именно эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР) и хорошо согласуются экспериментом.

И модель Максвелла - Гарнетта, и теория Ми в своем первоначальном виде относятся к поведению сферических наночастиц металла в прозрачной диэлектрической среде. Однако на практике мы иногда имеем дело с частицами

более сложной формы, например, цилиндры, эллипсоиды, кубы и т.д. В литературе можно встретить модификацию теории Ми, где рассматриваются наночастицы в виде эллипсоидов вращения [62]. В этом случае резонансные пики поглощения зависят от отношения осей эллипсоида (рисунок 1.2). Видно, что при продольном направлении внешнего поля относительно оси эллипсоида увеличение эксцентриситета ведет к значительному смещению положения резонанса в сторону более длинных волн. Напротив, при поперечном направлении с ростом эксцентриситета максимум поглощения незначительно сдвигается в сторону более коротких длин волн. В работах [63, 64, 65] на основе уравнений Максвелла решается задача взаимодействия электромагнитного излучения с металлической частицей цилиндрической формы, где поглощение сильно зависит от соотношения радиуса цилиндра к его длине.

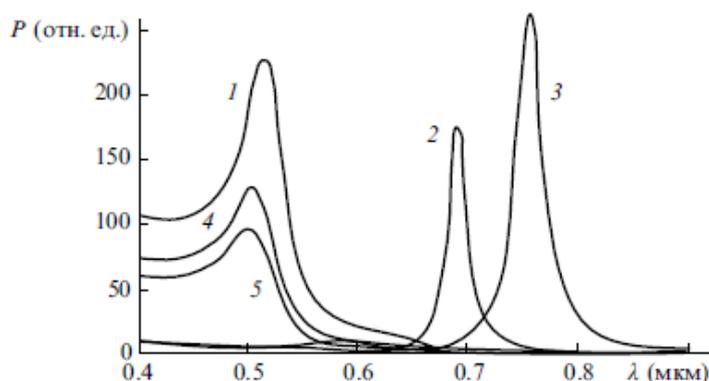


Рисунок 1.2. Зависимости поглощаемой мощности для шара ( $\xi = 1$ ) (1) и вытянутого эллипсоида вращения при  $\xi = 3$  (2,4) и  $\xi = 4$  (3,5), когда внешнее поле направлено вдоль оси эллипсоида (2,3) и перпендикулярно оси эллипсоида (4,5) [62].

Влияние формы наночастиц также можно рассматривать на примере модифицированной модели Максвелла – Гарнетта [66], в которой вводится коэффициент деполяризации  $L_j$ , где для эллипсоидов  $0 < L_j < 1/3$ , для сфер  $L_j = 1/3$  и для цилиндров  $1/3 < L_j < 1$ .

Для частиц сложной формы, которые не позволяют решать уравнения Максвелла аналитически, используются численные методы, такие как метод дискретных диполей (или дискретное дипольное приближение (DDA)) [67], метод

множественных мультиполей [68] и метод конечных разностей во временной области [69]. У каждого из них есть свои преимущества и недостатки. Для изолированных наночастиц произвольной формы в сложной окружающей среде особенно эффективным является метод DDA.

Рассмотрев теоретические модели, перейдем к обзору практических результатов по оптическим свойствам металлополимерных нанокомпозитов. Как уже говорилось выше, положение полос ППП сильно зависит от природы металла и диэлектрической матрицы, размера и формы наночастиц, а также их объемной доли. Таким образом, меняя эти параметры, можно производить настройку необходимых нам оптических свойств. Пример этого можно найти в работе [50], где были получены нанокомпозиты Ag/ПАН на стадии восстановления серебра и термической полимеризации акрилонитрила, и изучены их оптические свойства в зависимости от концентрации  $\text{AgNO}_3$  в исходной смеси. С ростом концентрации  $\text{AgNO}_3$  от 1 до 4.5 масс.% средний размер сферических наночастиц увеличивался от 6.8 до 13.6 нм. Узкое распределение частиц по размеру и хорошая дисперсия их в объеме полимера приводят к относительно узким и симметричным полосам плазмонного резонанса (рисунок 1.3).

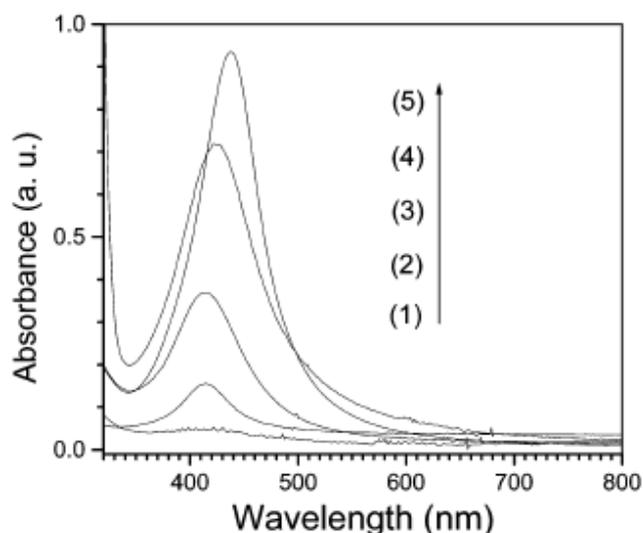


Рисунок 1.3. Спектры поглощения нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных с 0 (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 3.0 (4) и 4.5 (5) масс.%  $\text{AgNO}_3$  в исходной смеси [50].

С увеличением содержания серебра в полимерной матрице повышалась интенсивность максимума поглощения. Красный сдвиг полосы ППП от 413 до 439 нм указывал, что размер частиц увеличился. Таким образом, авторы на практике показали возможность контроля над оптическими свойствами нанокомпозитов с помощью изменения размера металлических наночастиц.

В работе [21] исследовано влияние объемной доли серебра на спектры поглощения нанокомпозитов Ag/ПТФЭ, полученных магнетронным распылением (рисунок 1.4). Обнаружен красный сдвиг максимума поглощения от 405 нм для небольших факторов заполнения до более 500 нм для объемной доли серебра порядка 0.45. Вблизи порога перколяции ( $f \approx 0.35$ ) наблюдалась более сильная зависимость резонансной частоты от фактора заполнения. В этом случае с увеличением концентрации металла в композитной пленке расстояние между одиночными нановключениями становится меньше, а размер и форма частиц могут измениться из-за их коалесценции. Существенный красный сдвиг максимума поглощения хорошо согласуется с теоретическими моделями [61]. Кроме того, с увеличением фактора заполнения происходит уширение максимума поглощения из-за более широкого распределения частиц по размерам и более сильного отклонения их формы от сферической.

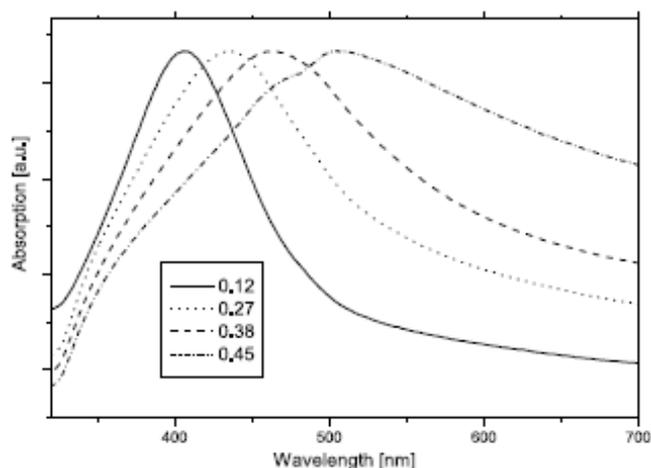


Рисунок 1.4. Спектры поглощения нанокомпозитов Ag/ПТФЭ с разной объемной долей серебра [21].

Замечательный пример зависимости положения полосы ППР от типа полимерной матрицы (ее диэлектрической проницаемости) представлен в работе [24], где металлополимерные нанокомпозиты получали одновременным испарением металла и полимера. На рисунке 1.5 наглядно показано это влияние. В области низких факторов заполнения (ниже 0.1) изменение размера наночастиц и расстояния между ними не оказывает существенного влияния на красный сдвиг полосы поглощения при постоянной концентрации металла в композитах [70]. Поэтому смещение положения ППР с 426 нм (для Ag/Teflon AF) до 432 нм (Ag/Nylon) при той же объемной доли серебра обусловлено увеличением диэлектрической проницаемости окружающей среды. Однако в соответствии с теорией Ми [60] увеличение диэлектрической проницаемости с 1.7 до 4.0 должно вызывать больший сдвиг положения плазмонного максимума. Это несоответствие авторы объясняют компенсацией синего смещения в результате эффекта меньшего размера.

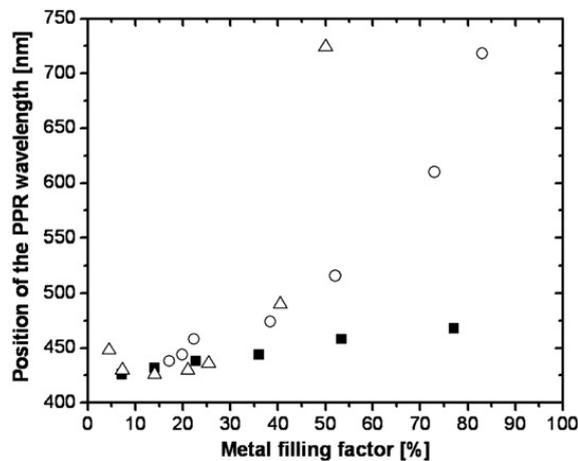


Рисунок 1.5. Положение полосы поглощения ППР в зависимости от объемной доли металла для нанокомпозитов Ag/Teflon AF (■), Ag/ПММА (○) и Ag/Nylon (Δ) [24].

Для объемной доли металла в диапазоне 0.1 - 0.4 размер наночастиц и расстояние между ними играют доминирующую роль над диэлектрической проницаемостью окружающей среды [71, 72]. В этой области размер металлических включений в нанокомпозитных пленках Ag/ПММА больше, чем в Ag/Teflon AF и Ag/Nylon. В результате, больший красный сдвиг положения

полосы ППР наблюдается в случае ППМА. Для фактора заполнения 0.4 и выше влияние морфологии нанокompозита и окружающей диэлектрической среды играет существенную роль в положении максимума поглощения. В случае Ag/Nylon наблюдался самый большой сдвиг полосы ППР в ближнюю инфракрасную область.

Иногда изменяют не окружающую полимерную матрицу, а сам металл, и изучают оптические свойства мультикомпонентных нанокompозитов, полученных одновременным испарением металлов и полимера, состоящих из комбинаций слоев Ag/Teflon AF, Au/Teflon AF и Cu/Teflon AF [73]. На рис 1.6 представлены спектры поглощения в результате наложения полос ППР от каждого типа металлических наночастиц.

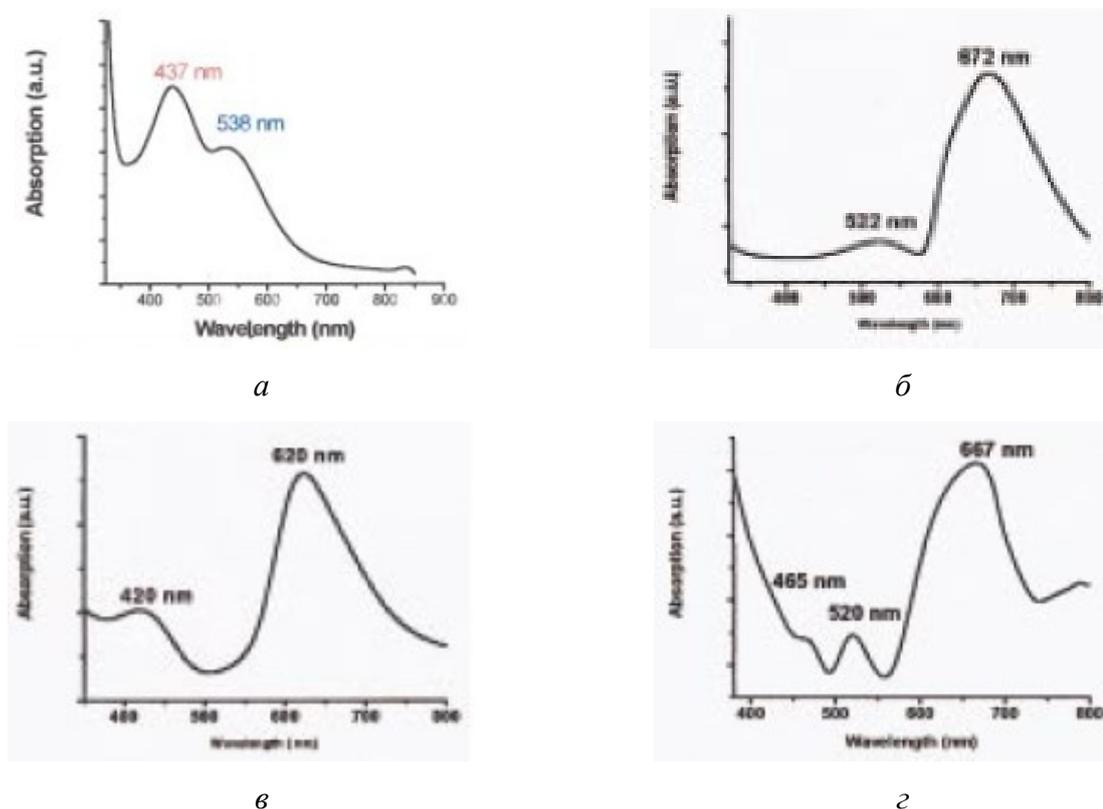


Рисунок 1.6. Спектры поглощения мультикомпонентных нанокompозитов, состоящих из Ag/Teflon AF и Au/Teflon AF (*a*), Au/Teflon AF и Cu/Teflon AF (*б*), Ag/Teflon AF и Cu/Teflon AF (*в*) и Ag/Teflon AF, Au/Teflon AF и Cu/Teflon AF (*г*) [73].

Очевидно, что с помощью такой комбинации возможна управляемая настройка плазмонным резонансом в диапазоне длин волн 420 - 672 нм. Более того, стоит отметить, что относительные интенсивности спектра могут быть изменены в этих многокомпонентных системах путем изменения соотношения концентраций металлов.

Наилучший эффект смещения положения полосы ППР без комбинации различных типов металлов наблюдался при изменении формы нановключений. Это наглядно показано в работе [74], где коллоидный раствор сферических наночастиц серебра облучали флуоресцентной лампой мощностью 40 Вт. Первоначально раствор был желтым, характерным для сферических нановключений, но через 70 часов раствор становился зеленым, а затем синим. При этом на спектрах экстинкции (рисунок 1.7) наблюдалось уменьшение интенсивности полосы ППР вблизи 400 нм, характерной для сферических частиц, с одновременным ростом трех новых полос при 335 (слабая), 470 (средняя), и 670 нм (сильная). Через 70 часов максимум на 400 нм полностью исчезал.

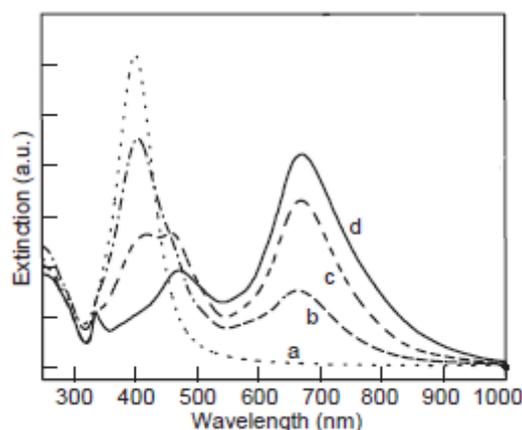


Рисунок 1.7. Временная эволюция спектров экстинкции, показывающая превращение сферических наночастиц серебра в нанопризмы при облучении флуоресцентной лампой: до облучения (a), после 40 (b), 55 (c) и 70 (d) часов облучения [74].

На начальных этапах роста были видны как сферические частицы, так и треугольные призмы размером стороны основания от 10 до 60 нм. Со временем облучения и размер, и концентрация призм Ag увеличивалась наряду с

уменьшением числа сферических нановключений. Через 70 часов почти все исходные сферы превращались в призмы со стороной основания 100 нм. Эти данные ясно показывают, что максимумы на спектрах экстинкции при 335, 470 и 670 нм связаны с образованием нанопризм серебра и относятся к дипольным и квадрупольным плазмонным резонансам от этих нановключений. В работе [75] было подробно изучено положение этих полос в зависимости от длины стороны треугольного основания нанопризм.

Помимо треугольных нанопризм в коллоидных растворах получают также такие формы наночастиц как нанопроволоки [76], нанокубы [77], нанодиски [78], гексагональные нанопластины [79], наностержни и нановключения в форме «риса» [80] и т.д. На рисунке 1.8 представлено влияние формы наночастиц серебра на положение полос ППР.

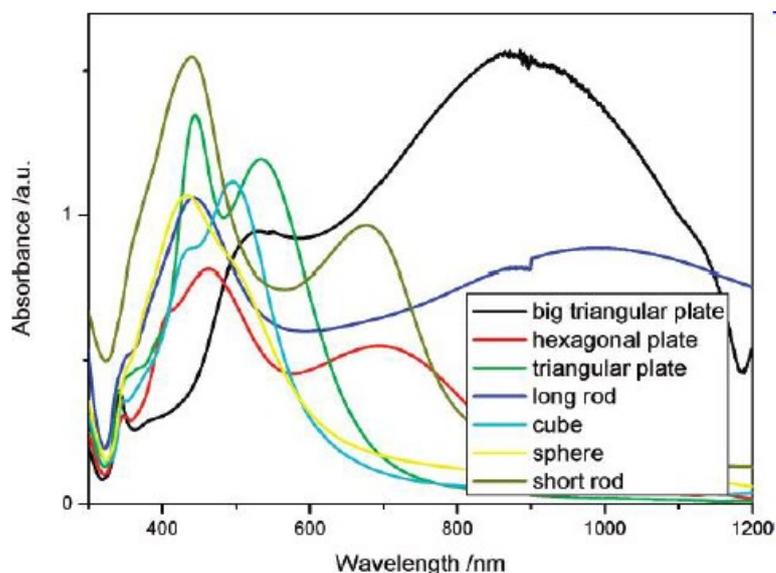


Рисунок 1.8. Спектры поглощения наночастиц серебра различной формы [81].

Сферические наночастицы серебра имеют только одну полосу поглощения в области 430 нм. В случае наностержней присутствуют две полосы ППР: одна вблизи 440 нм, приписанная поперечной моде, а другая широкая полоса поглощения в длинноволновой области соответствует продольной моде ППР. Максимумы продольной моды ППР для коротких (длиной 40 нм) и длинных (более 100 нм) наностержней Ag расположены на 675 и 1000 нм, соответственно.

Таким образом, положение данных полос может быть настроено с помощью изменения соотношения сторон наностержней. Когда длина наностержня становится много больше поперечного размера мы имеем дело с нанопроволоками, у которых наблюдается только поперечная мода ППР [82]. Нанокубы серебра демонстрируют три максимума, расположенные вблизи 345, 432 и 497 нм, которые связаны с резонансами, присущими кубической геометрии [83]. Полоса поглощения при 432 нм соответствует дипольному резонансу, тогда как полосы при 345 и 497 нм обусловлены возбуждением более высокого порядка [84]. Маленькие треугольные нанопластины (длина грани до 50 нм) показывают три полосы ППР при 350, 445 и 535 нм, соответственно. Эти полосы можно отнести к поперечному квадрупольному (вектор поляризации возбуждающего поля перпендикулярен плоскости нанопластины), продольным квадрупольному и дипольному плазмонным резонансам, соответственно [67, 75, 85]. Большие треугольные пластины (длина грани 100 нм и более) демонстрируют четыре полосы ППР при 340, 400, 525 и 860 нм, которые связаны с поперечными квадрупольной и дипольной, продольными квадрупольной и дипольной модами, соответственно. Из-за большей длины ребер продольные квадрупольный (525 нм) и дипольный (860 нм) плазмонные резонансы больших треугольных пластин имеют красный сдвиг по сравнению с маленькими треугольными нанопластинами. В случае гексагональных нанопластин также наблюдаются четыре полосы ППР при 350, 408, 464 и 700 нм, которые относятся к поперечным квадрупольному и дипольному, продольным квадрупольному и дипольному резонансам, соответственно. Стоит заметить, что длинноволновый резонанс для больших треугольных пластин находится вблизи 860 нм, для гексагональных пластин – около 700 нм. Это указывает на сильную зависимость положения продольного дипольного плазмонного резонанса от остроты углов в треугольных нанопластинах. Таким образом, изменяя форму наночастиц серебра, можно управлять положением полос ППР в довольно большом диапазоне длин волн от 400 нм до ближней ИК области.

На основании выше изложенного можно заключить, что внедрение металлических наночастиц в полимерную матрицу очень сильно изменяет ее оптические свойства из-за эффекта поверхностного плазмонного резонанса. Теоретические модели и практические результаты показывают значительное влияние размера, формы, объемной доли, а также природы металла и полимера на положение, ширину и форму полосы ППР. Поэтому изучая оптические спектры таких нанокомпозитов, мы можем косвенно определять параметры формирующихся нановключений металла и, впоследствии, получать структуры с необходимыми нам свойствами.

### **1.3. Электрические свойства металлополимерных нанокомпозитов**

Материалы, состоящие из диспергированных проводящих частиц в диэлектрической матрице, привлекают большой научный интерес из-за их возможных электрических и электромагнитных применений [86]. Некоторые из самых общих областей применения относятся к экранировке электромагнитных помех, радиопомех [87] и электростатическому рассеянию зарядов [88]. Металлополимерные нанокомпозиты могут использоваться в качестве электрически проводящих клеев и элементов схем в микроэлектронике [89], датчиков деформации и давления [90], гибкого тактильного устройства [91], а также обладают антикоррозионными свойствами, как покрытие металлических контактов [92]. Производство микроэлектронных компонентов включает в себя воздействие высоких температур, которые могут привести к образованию трещин, сколов или диффузии даже очень малых количеств металла через полимер в полупроводник. Поэтому много усилий было сделано в области управления микроструктурой и термической стабильностью металлополимерных интерфейсов с целью предотвращения их деградации и улучшения адгезии [93, 94, 95].

Электрические свойства таких материалов непосредственно связаны с диэлектрическими постоянными и удельными проводимостями их составных частей, объемной долей, размером и формой металлических частиц.

### **1.3.1. Электропроводность металлополимерных нанокомпозитов в рамках теорий эффективных сред**

Для описания электрических и оптических свойств металлополимерных нанокомпозитов часто применяют теории эффективных сред (ТЭС). Среди этих теоретических подходов очень хорошо известны модели Максвелла-Гарнетта [57], Брюггемана [58], Шенга [96], Ланндау-Лифшица/Луиенги [97, 98] и Монеке [99], которые связывают электропроводность (диэлектрическую проницаемость) композитных материалов с электрическими (оптическими) свойствами компонентов и их объемной долей (фактором заполнения). Практическая возможность использования этих моделей можно найти в работе [100], в которой исследовалась электрическая проводимость нанометровых пленок титана, которые можно рассматривать как металлодиэлектрический композит, где отдельные металлические гранулы разделены слоем диэлектрика (воздухом). Проводимость пленки резко возрастала, когда ее толщина увеличивалась от 5 до 20 нм, и оставалась относительно постоянной, когда толщина пленки была больше 37 нм. Также наблюдалось заметное снижение проводимости на несколько порядков при уменьшении толщины пленки ниже 3.5 нм, что можно рассматривать как порог протекания тока (порог перколяции) для титановых пленок. Для пленки толщиной больше 3.5 нм электропроводность определялась переносом заряда вдоль основной цепочки сплошной среды с червеподобными включениями. Напротив, когда толщина пленки меньше 3.5 нм электропроводность осуществлялась за счет туннелирования термически активированного заряда. К тому же объемная доля титана увеличивалась с ростом толщины пленки. Сопоставляя объемную долю и толщину пленок, была получена зависимость эффективной проводимости от объемной доли металла, которая была объяснена, исходя из моделей ТЭС (рисунок 1.9).

Все модели предсказывают повышение эффективной проводимости с увеличением объемной доли металла, но их поведение различно. Для низких факторов заполнения предсказания почти идентичны. Модель Максвелла-Гарнетта дает лучшее согласование с экспериментальными данными, чем другие, особенно когда объемная доля металла не больше, чем 0.4. Однако эта модель не может предсказать порог протекания тока. Модель Шенга лучше, когда объемная доля больше, чем 0.7. Модели Брюггемана и Шенга предсказывают порог протекания тока, который до некоторой степени согласуется с экспериментальными данными. Другие две модели дают плохое согласование с экспериментальными данными. Однако ни одна из указанных выше моделей не дает полного описания экспериментальных результатов. Нужно упомянуть, что распределением частиц по размеру и влиянием размера частицы на ее проводимость пренебрегается при моделировании. Кроме того, размер титановых наночастиц увеличивается во время роста пленки, что также не учитывалось. Эти упрощения приводят к отклонению теоретических предсказаний от экспериментальных данных.

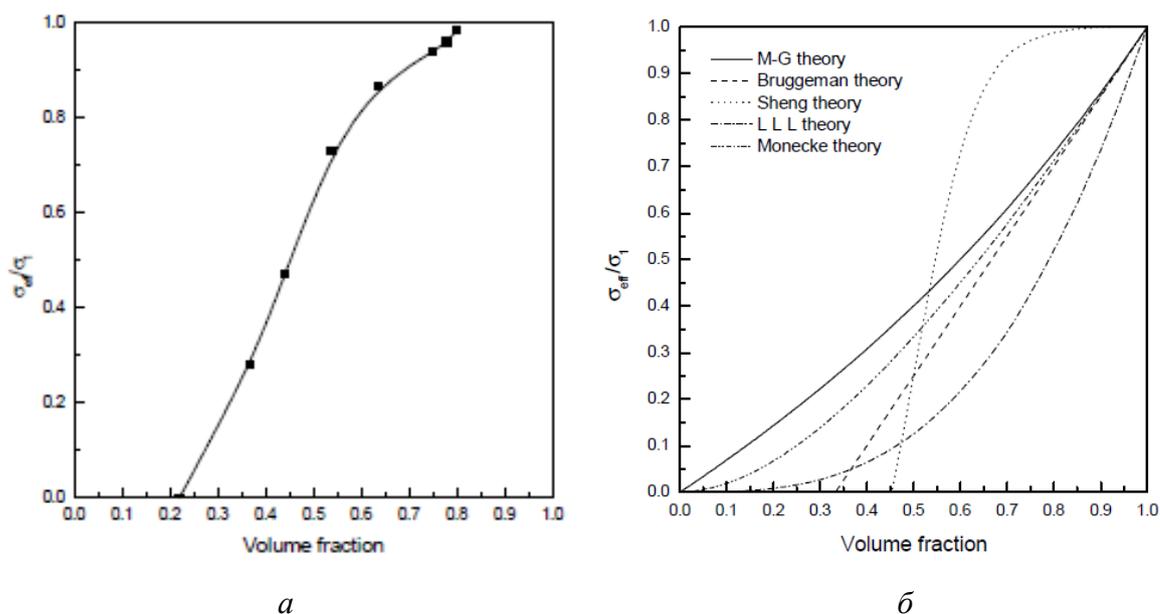


Рисунок 1.9. Экспериментальная (а) и теоретические (б) зависимости эффективной проводимости от объемной доли металла [100].

К тому же в моделях ТЭС изотропный композит рассматривается как диэлектрическая матрица с внедренными сферическими частицами. Так как форма наночастиц металла изменяется во время роста пленки, и она может быть анизотропной, нужно также рассматривать два крайних предела отклонения от сферы, которые моделируются или как эллипсоиды, или как цилиндры. Этот подход охватывает все возможные степени анизотропии. Влияние формы наночастиц можно рассмотреть на примере модифицированной модели Максвелла-Гарнетта [66], о которой упоминалось в разделе по оптическим свойствам металлополимерных нанокомпозитов. Рисунок 1.10 показывает хорошее согласование теоретической зависимости эффективной проводимости от объемной доли с экспериментом при подборе значений коэффициента деполяризации  $L_j$ . В этом случае порог перколяции наступает при факторе заполнения 0.26. Данный факт подтверждает существенную роль микроструктуры в электрических свойствах наноразмерных пленок титана.

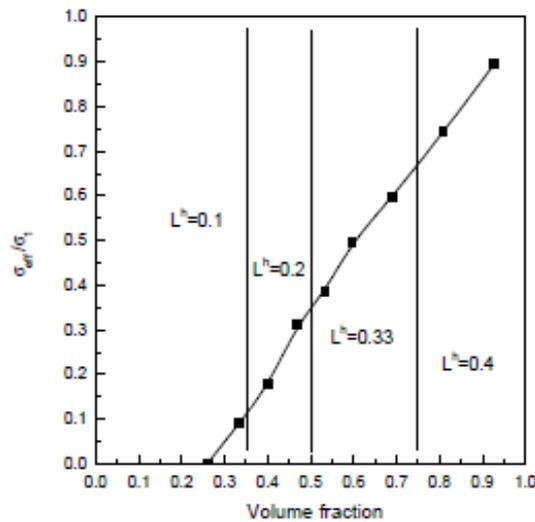


Рисунок 1.10. Зависимость эффективной проводимости от объемной доли металла согласно модифицированной модели Максвелла-Гарнетта с различными значениями  $L_j$  [100].

В работах [21, 22] исследовалась зависимость сопротивления нанокомпозитов серебро/политетрафторэтилен, полученных магнетронным распылением, от объемной доли металла. Электрические свойства изменялись от полимероподобного до металлоподобного материала с увеличением фактора

заполнения. Переход является резким и происходит в относительно узком диапазоне вблизи порога перколяции, где формируется канал соприкасающихся частиц. Сопротивление изменялось на несколько порядков при изменении количества металла всего на нескольких процентов. Были подготовлены образцы с плавным изменением фактора заполнения. На этих образцах наблюдалось снижение сопротивления от  $5 \cdot 10^6$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  Ом·см. Порог перколяции наступал при объемной доле серебра около 0.35, что согласуется с результатами других работ. Например, теоретическая модель для сферических кластеров дает порог перколяции при 0.29 [101]. В экспериментах с золотыми нанокластерами в различных полимерных матрицах порог перколяции наступал вблизи 0.43 и 0.20 для случая Тефлона AF и поли( $\alpha$ -метилстирола), соответственно [102].

Следует отметить, что при объемных долях металла сравнимых или выше ожидаемого порога протекания не всегда наблюдается резкое увеличение проводимости металлополимерного композита. Такой случай возникает, когда полимерная матрица плотно покрывает поверхность металлических частиц, за счет чего они не вступают в прямой физический контакт. Это предотвращает образование цепочек частиц при увеличении его содержания. В результате композит имеет чрезвычайно высокое сопротивление даже при концентрациях наполнителя выше теоретического порога перколяции. Однако его проводимость резко увеличивается при механических деформациях, что позволяет использовать такой композит в качестве пьезорезистивного материала [5, 103, 104, 105].

Концентрация проводящих частиц, при которой наступает порог перколяции, очень чувствительна к их форме. Порог протекания наблюдается при  $< 1\%$  для иглоподобных частиц и при  $> 10\%$  для сферических частиц. Низкие пороги перколяции возникают в анизотропных композитах, когда образуются цепочки выстроенных частиц наполнителя при внешнем воздействии, обычно путем приложения электрических или магнитных полей [88]. В целом в режиме перколяции проводящие цепи могут содержать промежутки, через которые возможно туннелирование электронов.

Использование остроконечных частиц в металлополимерных композитах существенно улучшает электропроводность, поскольку заряды, накопленные на кончиках этих частиц, генерируют очень большое локальное электрическое поле [103], которое увеличивает вероятность туннелирования через изолирующий барьер. При этом между острыми кончиками электроны туннелируют на более больших расстояниях, чем в случае сферических частиц, что приводит к большему снижению электрического сопротивления. В работах [90, 106] продемонстрировано влияние морфологических параметров таких остроконечных частиц (радиуса кривизны, высоты кончика и т.д.) на сопротивление пьезорезистивных композитов. Обнаружено, что иглоподобные частицы с небольшим размером ядра и малым радиусом кривизны кончиков обеспечивают сильное усиление туннельной проводимости, а синтезированные нанозвезды золота показывают очень хорошие характеристики с точки зрения туннельной проводимости при низкой их концентрации в композитах.

Случай малых объемных долей, далеких от порога перколяции рассмотрен в работе [16], где проводимость нанокompозитных пленок Ag/поливиниловый спирт увеличивается почти на порядок (до  $\sim 9 \cdot 10^{-11}$  См/см) с ростом концентрации металла от 0 до 1.32 мас.%. Авторы это объясняют формированием комплексов переноса заряда внутри сетки полимерной цепи после внедрения наночастиц Ag, за счет чего снижается высота потенциального барьера и, как следствие, уменьшается энергия активации носителя, увеличивается его подвижность и, таким образом, повышается вероятность прыжка электрона через барьер. Кроме того, образование комплексов переноса заряда возрастает с ростом объемной доли серебра. В результате, плотность носителей заряда и проводимость нанокompозитных пленок увеличиваются.

### **1.3.2. Температурные и частотные зависимости электрической проводимости нанокompозитов металл/диэлектрик**

Для композитов с малой объемной долей металла, когда частицы изолированы друг от друга в матрице, электропроводность определяется

туннелированием электронов между металлическими включениями через изолирующий барьер. Однако вопрос о формировании температурной и частотной зависимости остается открытым.

### *Температурная зависимость*

Многочисленные эксперименты по исследованию электрических свойств металлодиэлектрических композитов при объемных долях металла ниже порога перколяции показывают, что температурная зависимость проводимости таких систем описывается в соответствии с законом:

$$\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/2}], \quad (1.1)$$

где  $T_0$  – некий температурный параметр, зависящий от объемной доли металла в матрице. На данный момент существует несколько моделей, объясняющие такое поведение проводимости. В модели активированного туннелирования (модель Шенга и Абелеса) [107] предполагается, что  $E_c s = \text{const}$ , где  $E_c$  – энергия, требуемая для переноса электрона с одной нейтральной частицы на другую (зарядовая энергия) и  $s$  – среднее расстояние между этими частицами. Таким образом, перенос заряда реализуется посредством туннелирования электронов с частицы на частицу через диэлектрические барьеры. Данная модель хорошо описывает температурные зависимости проводимости различных металлодиэлектрических систем [108, 109]. Однако условие  $E_c s = \text{const}$  вытекает из предположения постоянства структуры  $s/d = \text{const}$ , где  $d$  – средний размер металлических включений, что является недостатком данной модели в силу отсутствия весоных доказательств существования такой корреляции между размерами частиц и расстояниями между ними.

Как упоминалось выше гранулированные металлы можно рассматривать как металлодиэлектрический композит, где отдельные металлические гранулы разделены слоем диэлектрика (воздухом). Температурную зависимость проводимости гранулированных металлов иногда трактуют как проявление кулоновской щели в плотности состояний электронов на примесях [110]. Тем не

менее, такая модель применима только при низких температурах, когда кулоновская щель не размывается тепловыми возбуждениями. В других работах [111, 112] «закон  $1/2$ » выводится на основании теоретической модели неупругого резонансного туннелирования через цепочку локализованных состояний. Источниками локализованных состояний в этой модели принимают структурные дефекты диэлектрической матрицы, а также границы раздела металл-диэлектрик. В этом случае реализуется прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка [113]. В модели термоактивированной прыжковой проводимости [114] соотношение (1.1) объясняется разбросом металлических наночастиц по размеру, что справедливо для реальных композитов.

Температурная зависимость проводимости металлополимерных нанокompозитов может служить ценной информацией о механизме переноса заряда в таких системах. Объяснение температурной зависимости электрических свойств требует детального знания локальной электронной структуры. Теоретическое моделирование затрудняется тем фактом, что существует несколько различных транспортных механизмов, демонстрирующих отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления; среди которых прыжковая проводимость. В общем случае прыжковая проводимость в зависимости от температуры может быть представлена уравнением вида [115]:

$$\sigma(T) = B_1 \exp \left[ - \left( \frac{B_2}{T} \right)^{1/q} \right], \quad (1.2)$$

где  $q$ ,  $B_1$  и  $B_2$  - постоянные. Механизм проводимости, в котором преобладают прыжки между локализованными состояниями, случайно распределенными в материале, дает температурную зависимость с  $q = 4$ . Другой механизм, характеризуемый  $q = 1$ , представляет локализованные состояния, распределенные в периодической решетке (то есть, прыжок до ближайшего соседа). Гранулярно-металлическая система характеризуется распределением мелких металлических зерен, разделенных тонкими изоляционными слоями. В таких системах удельное сопротивление определяется зарядовой энергией  $E_c$ , которая обратно пропорциональна емкости  $C$ :

$$E_c = \frac{\eta e^2}{2c}, \quad (1.3)$$

где  $\eta$  - константа, и  $e$  - заряд электрона. Частицы маленького размера дают небольшую емкость, которая ведет к большой  $E_c$ . В этом случае проводимость определяется прыжками электронов между металлическими гранулами. Соответствующая модель дается уравнением (1.2) с  $q = 2$ . Стоит отметить, что параметр  $B_1$  может не являться константой и зависеть от температуры измерения как  $T^{1/2}$  [116, 117, 118].

Другая температурная зависимость проводимости появляется, если металлические области рассматриваются как большие внутренне связанные кластеры, разделенные тонкими изолирующими слоями. Это дает более высокую полную емкость, которая приводит к небольшой  $E_c$ , являющейся незначительной по сравнению с тепловой энергией  $k_B T$ , где  $k_B$  - постоянная Больцмана. В таких образцах проводимость определяется флуктуацией, вызванной туннелированием между металлическими областями, и выражается как [119]:

$$\sigma(T) = B_3 \exp\left(-\frac{T_1}{T+T_0}\right), \quad (1.4)$$

где  $B_3$  - константа, а  $T_0$ , и  $T_1$  связаны со свойствами изолирующих барьеров между металлическими кластерами и определяются согласно работе [120] следующим образом:

$$T_0 = \frac{16\varepsilon_0 \hbar A V_0^{3/2}}{\pi(2m)^{1/2} w^2 e^2 k_B} \quad \text{и} \quad T_1 = \frac{8\varepsilon_0 A V_0^2}{e^2 k_B w}, \quad (1.5)$$

где  $A$  - площадь барьера,  $V_0$  - высота барьера,  $m$  - масса носителя заряда,  $w$  - ширина барьера,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая постоянная и  $\hbar$  - постоянная Планка.

### *Частотная зависимость*

Композиционные материалы, состоящие из диэлектрической (полимерной) матрицы с диспергированными металлическими частицами, рассматриваются как гетерогенные неупорядоченные системы, и частотная зависимость проводимости таких структур описывается «универсальным законом»,

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + Af^p, \quad (1.6)$$

где  $\sigma_{dc}$  – проводимость на постоянном токе,  $A$  и  $p$  – коэффициенты, зависящие от температуры и фактора заполнения. Данный закон характерен для прыжковой проводимости в различных видах неупорядоченных материалов, таких как аморфные полупроводники [115], ионопроводящие стекла [121, 122], проводящие полимеры [123] и композиты «проводник/полимер» [124]. Подобная частотная зависимость наблюдается и для случая полимера с диспергированными наночастицами металла [125].

Одна из интересных моделей, доступных в литературе, для  $ac$ -проводимости в неупорядоченных твердых телах является модель случайных потенциальных барьеров (также называемая симметричная прыжковая модель), предложенная Dyre [126]. Эта модель предполагает, что имеет место прыжковая проводимость, где прыжки носителей заряда происходят через пространственно случайно изменяющиеся энергетические барьеры. Модель основана на представлении о том, что проводимость на постоянном и переменном токе термически активированы ( $\sigma_{dc} \sim \exp(-\Delta E_{dc}/kT)$ ), но  $ac$ -проводимость слабее зависит от температуры. Последнее предполагает, что  $ac$ -проводимость преобладает над  $\sigma_{dc}$  с энергиями активации, более малыми, чем  $\Delta E_{dc}$ . Согласно этой модели комплексную величину  $ac$ -проводимости можно выразить как:

$$\sigma_{ac}^*(\omega) = \sigma_{dc} \left[ \frac{j\omega\tau}{\ln(1+j\omega\tau)} \right], \quad (1.7)$$

где  $\sigma_{dc}$ ,  $\omega$  и  $\tau$  - проводимость на постоянном токе, угловая частота и время релаксации, соответственно. Модель случайных потенциальных барьеров предсказывает «универсальный закон»  $ac$ -проводимости и хорошо согласуется с экспериментом для большого количества неупорядоченных твердых тел [127]. Для  $\omega\tau \gg 1$  - показатель степени  $p$  определяется выражением:

$$p = 1 - 2/\ln(\omega\tau). \quad (1.8)$$

В общем случае, модель прогнозирует показатели в диапазоне от 0.7 до 1.0, что в точности соответствует интервалу, в котором находится подавляющее

большинство экспериментальных результатов [128]. Также согласуется с экспериментами тот факт, что  $p(\omega)$  является слабо возрастающей функцией частоты.

Наряду с этим для описания проводимости на переменном токе в неупорядоченных материалах часто применяют модель Остина и Мотта [129], выведенную из идей Поллака и Джебалла [130]. Эта модель предполагает, что проводимость на переменном токе обусловлена туннелированием между парами локализованных состояний. Она также предсказывает степенную зависимость  $ac$ -проводимости, выраженную формулой (1.6), а показатель  $p$  слабо зависит от температуры и определяется как:

$$p = 1 + 4/\ln(\omega\tau_{ph}), \quad (1.9)$$

где  $\tau_{ph}$  - типичное время фононов. На практике для типичных частот уравнение 1.9 дает  $p \approx 0.8$ . Несмотря на это, модель Остина и Мотта предсказывает, что  $p$  является слабо убывающей функцией частоты, тогда как ее экспериментальные значения, если они и изменяются, то слабо возрастают с частотой.

Таким образом, в металлополимерных нанокompозитах могут существовать три определенных структурных режима: металлический, диэлектрический и переходный. Металлический режим имеет место, когда объемная доля металла большая и металлические частицы касаются друг друга, формируя металлическую сплошную среду с диэлектрическими включениями. Диэлектрический режим является противоположным случаем металлического режима, когда маленькие изолированные металлические частицы распределены в диэлектрической среде, а проводимость определяется туннелированием заряда с одной металлической частицы на другую через изолирующий барьер. В этом случае форма и размер частиц являются такими же важными параметрами, как их природа и концентрация. В частности, композиты, приготовленные с проводящими частицами, имеющими острые и наноразмерные кончики на поверхности, дают большую проводимость за счет увеличения вероятности туннелирования. В

переходном режиме происходит преобразование структуры нанокompозита от диэлектрического режима к металлическому, а именно, формируется своеобразная металлическая «сетка» во всей диэлектрической матрице, изменяя полимер от изолирующего до проводящего. Такое явление принято называть перколяцией, а объемную долю, при которой проводимость композита испытывает значительный скачок, называют концентрацией перколяции, либо порогом перколяции (порогом протекания тока). При этом порог перколяции также сильно зависит от формы частиц. При концентрации металла выше, чем значение перколяции (металлический режим), «сетка» проводящих частиц становится более плотной, и, таким образом, проводимость полимера продолжает расти, но более медленно. В этом случае реализуется металлическая проводимость, величина которой определяется фрактальной структурой проводящих каналов металлической фазы.

Следует отметить, что при получении металлополимерных композитов в полимерной матрице возможно также присутствие ионов металлов, которые могут вносить вклад в проводимость [131].

#### **1.4. Выводы и постановка задачи**

Проведенный литературный обзор наглядно показывает, что металлополимерные нанокompозиты с присущими им удивительными физическими свойствами могут быть использованы в достаточно широкой области применения, начиная с обычных светофильтров, проводящих клеев и заканчивая тактильными датчиками и газоанализаторами. Для получения таких наноматериалов применяется довольно много различных подходов, каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками, упомянутыми выше. Среди всех этих методов синтеза заслуживает особое внимание метод, в котором одновременно протекает формирование полимерной матрицы с зарождением и ростом металлических наночастиц из смеси мономера, соли металла и, как правило, инициатора полимеризации без каких-либо дополнительных

растворителей и восстановителей (метод *in situ*). При таком способе получения в процессе роста полимерной сетки формируются однородно диспергированные по объему матрицы наночастицы металла без каких-либо агломератов. При этом в качестве прекурсора металла лучше выбирать соли/комплексы серебра, т.к. именно наночастицы серебра, в отличие от меди и золота, позволяют регулировать полосу ППР во всем видимом диапазоне и ближней ИК области. ППР малых частиц серебра (начиная с примерно 3-5 нм) находится около 395 нм. Сдвинуть его в длинноволновую область спектра можно, изменяя размер и форму частиц. А вот у золота и меди ППР начинается где-то с 510 нм и 580, соответственно. К тому же наночастицы серебра рассеивают свет и усиливают ближние поля на порядок сильнее, чем в случае золота [132, 133] и имеют лучшую каталитическую активность. Именно на основе нанокompозитов серебро/полимер создают эффективные антибактериальные материалы и устройства [134, 135, 136, 137].

К сожалению, в литературе нам удалось найти только одну работу, в которой получают твердые нанокompозитные пленки Ag/полимер без каких-либо дополнительных растворителей посредством термического инициирования [50]. Главной целью авторов этой статьи было показать, что размер наночастиц, полученных в полимерной пленке, строго коррелирует с концентрацией нитрата серебра в исходном растворе. Проведенный анализ этой химически активной методики подчеркнул много ее недостатков относительно возможности получить нанокompозитную пленку Ag/полимер большой площади. Главные недостатки были связаны с использованием технологии термической полимеризации при 110°C. При таких условиях взаимодействие должно быть выполнено в автоклаве, чтобы предотвратить парообразование мономера, который является действительно очень летучим (точка кипения равна 77 °C (350K)). В этих экспериментальных условиях из-за парообразования мономера очень трудно контролировать толщину пленки и размер металлических частиц. Чтобы избежать высоких температурных условий в настоящей диссертации внимание было уделено более перспективному, на наш взгляд, механизму УФ полимеризации.

Попытка получить нанокompозиты таким способом была предпринята в работе [6], где формировались наночастицы серебра размером 5-10 нм, которые достаточно хорошо распределены в объеме матрицы ПАН. Однако сами нанокompозиты представляли собой полимерные «хлопья», а не сплошной материал, что сильно затрудняет их использование. Поэтому нами была поставлена задача - получить УФ полимеризацией нанокompозитные пленки Ag/полимер.

Следует отметить, что в литературных источниках редко встречаются комплексные исследования оптических и электрических свойств нанокompозитов металл/полимер. Особенно достаточно слабо изучена частотная зависимость электрических свойств композитов, имеющих именно нановключения металла (найденно всего две работы по нанокompозитам Ag/поливиниловый спирт). Вследствие чего в диссертационной работе были подробно исследованы оптические и электрические свойства пленок металлополимерных нанокompозитов на примере системы Ag/ПАН.

К тому же было показано, что существенное изменение положения полосы ППР можно добиться, изменяя именно форму нановключений металла в полимере, а не размер. В литературе приводится достаточно много работ по синтезу несферических металлических наночастиц. Тем не менее, существующие на момент начала выполнения данной диссертационной работы методы получения давали лишь жидкую форму нанокompозитов (коллоидные растворы), что сильно ограничивает их применение. Как правило, это водный раствор, раствор диметилформаида или этиленгликоля, в котором формируются нановключения металла различной формы. Все эти суспензии имеют существенные недостатки, такие как, нестабильность и агломерация наночастиц. Поэтому в настоящей диссертации была также поставлена задача – разработать метод синтеза наночастиц серебра с несферической формой, диспергированных в твердой полимерной матрице, получить пленки таких нанокompозитов и изучить их морфологию и оптические свойства.

## ГЛАВА 2. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ, И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе представлены методики получения и исследования свойств нанокомпозитов Ag/ПАН и Ag/ПВП/ПАН. Образцы представляли собой твердые полимерные пленки на основе полиакрилонитрила, содержащие наночастицы серебра. Полиакрилонитрил (ПАН) представляет собой синтетический полукристаллический полимер с молекулярной формулой  $(C_3H_3N)_n$ . Он не плавится при нормальных условиях, поскольку распадается перед плавлением при температуре выше 300 °С. Его показатель преломления составляет 1.519, а температура стеклования 80 - 90 °С. ПАН является важным полимером, используемым преимущественно в производстве искусственных волокон, а также для производства ультрафильтрационных мембран. Серебро, как хорошо известный металл, характеризуется высокой электропроводностью, удивительными оптическими свойствами и интересными окислительными особенностями в катализе. К тому же, как показала практика, наночастицы серебра позволяют регулировать полосу плазмонного резонанса во всем видимом диапазоне и ближней ИК области.

### 2.1. Получение нанокомпозитных пленок Ag/ПАН

Нанокомпозитные пленки Ag/ПАН получали одностадийным методом, в котором одновременно происходила полимеризация мономера и восстановление ионов серебра под действием УФ. Для получения полимерной матрицы использовался акрилонитрил (АН)  $(CH_2=CH-CN)$ . В качестве соли металла применялся нитрат серебра  $(AgNO_3)$ . Для инициирования полимеризации мономера использовали фотоинициатор (ФИ) 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон. В пробирках растворяли  $AgNO_3$  и ФИ в АН, смешивая соответствующие массы компонентов. Концентрация  $AgNO_3$  и ФИ в смеси изменялась в диапазоне от 2 до

30 мас.% и от 0 до 25 мас.%, соответственно. Затем небольшое количество раствора помещали за счет капиллярного эффекта в ячейки, собранные из двух предметных стекол размером  $3 \times 1.5 \text{ см}^2$  с зазором между ними в 20 мкм (рисунок 2.1). Заполненные ячейки подвергали воздействию УФ излучения на фотолитографической установке СТ-301 с  $\lambda = 365 \text{ нм}$  и мощностью порядка  $0.155 \text{ мВт/см}^2$  в течение 90 минут при комнатной температуре, чтобы создать свободные радикалы ФИ в образцах и вызвать одновременные процессы полимеризации АН в ПАН и восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  в металлическое серебро.

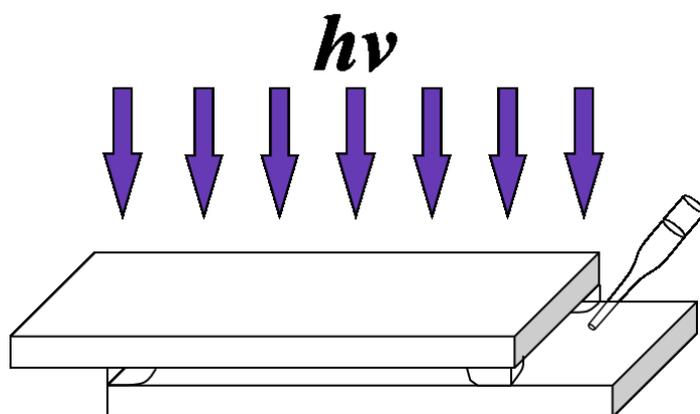


Рисунок 2.1. Схема получения нанокompозитных пленок.

В работе [6] было показано, что ионы серебра и АН при смешивании  $\text{AgNO}_3$  и мономера формируют следующее комплексное соединение:



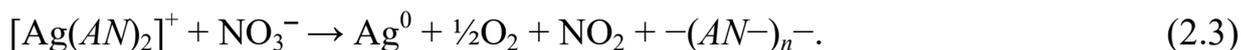
где  $\text{AN}$  – молекула акрилонитрила. При воздействии УФ на фотоинициатор происходит образование свободных радикалов:



где  $\text{IN}$  – молекула фотоинициатора.

Если приготовленный раствор облучать УФ, то возможно протекание химических реакций по следующим схемам:

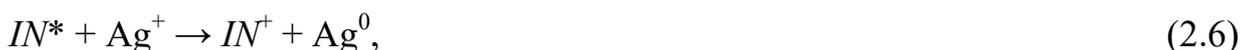
1. Полимеризация акрилонитрила, и, одновременно, восстановление ионов  $\text{Ag}^+$  до металлического серебра согласно следующей реакции [6]:



2. УФ полимеризация АН за счет образования свободного радикала мономера:



3. Восстановление ионов серебра за счет окислительно-восстановительной реакции с радикалом фотоинициатора и одновременный рост полимерной цепи:



В третьем процессе на любом этапе полимеризации также возможно присоединение анионов  $\text{NO}_3^-$  к полимерной цепи, что прекращает ее рост согласно следующей реакции:



Третья схема, также как и первая, отвечает за зародышеобразование, рост наночастиц и полимеризацию мономера. Процесс 2, вызывающий только рост полимерной цепи, может дать возможность контролировать морфологию пленок простым изменением содержания фотоинициатора в стартовой смеси. Вследствие этого, была исследована морфология, оптические и электрические свойства полученных нанокомпозитных пленок Ag/ПВП/ПАН в зависимости от концентрации нитрата серебра и фотоинициатора в исходной смеси.

## 2.2. Получение нанокомпозитных пленок Ag/ПВП/ПАН

Для получения нанокомпозитных пленок Ag/ПВП/ПАН в акрилонитриле растворяли 15 - 40 мас.% нитрата серебра, 10 - 20 мас.% поливинилпирролидона (ПВП), как стабилизатора частиц, и 0 - 1.5 мас.% гидрохинона, в качестве восстановителя. В данную смесь добавляли 0.5 мас.% 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона (фотоинициатора) для последующей ее фотополимеризации. Смесь выдерживали при комнатной температуре в темноте.

Свежеприготовленный раствор при всех используемых концентрациях исходных веществ приобретал желто-коричневую окраску, свидетельствующую о формировании в нем сферических наночастиц (НЧ) серебра [138]. Со временем некоторые смеси, в зависимости от содержания реагентов, окрашивались в красный цвет, который позже переходил в зеленый. А через сутки некоторые растворы приобретали коричневый цвет. На определенных этапах эволюции цвета смесь помещали, используя капиллярный эффект, между предметных стекол размером  $3 \times 1.5 \text{ см}^2$  с зазором 20 мкм и полимеризовали ее УФ на фотолитографической установке СТ-301 с  $\lambda = 365 \text{ нм}$  и мощностью порядка  $0.2 \text{ мВт/см}^2$  в течение 120 минут при комнатной температуре (рисунок 2.1). В результате чего получали твердые нанокомпозитные пленки Ag/ПВП/ПАН с разными концентрациями реагентов в исходной реакционной смеси (таблица 2.1).

Таблица 2.1. Концентрации реагентов в исходной смеси, используемые для синтеза нанокомпозитных пленок Ag/ПВП/ПАН.

<b>AgNO<sub>3</sub> (мас.%)</b>	<b>Гидрохинон (мас.%)</b>	<b>ПВП (мас.%)</b>	<b>АН (мас.%)</b>
10	0.3	10	79.2
15	0.3	10	74.2
20	0.3	10	69.2
10	0.0	10	79.5
20	0.0	10	69.5
40	0.0	10	49.5
20	0.0	20	59.5
30	0.0	20	49.5
40	0.0	20	39.5
15	0.5	10	74.0
15	1.0	10	73.5

## **2.3. Методы исследования нанокompозитных пленок**

### **2.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия**

Для изучения морфологии полученные нанокompозитные пленки отделяли от стекол и помещали в силиконовые ячейки с эпоксидной смолой в форме прямоугольного параллелепипеда, которые затем подвергали нагреву в печи при 60 °С в течение суток для отверждения. Из готовых твердых параллелепипедов на ультрамикротоме Leica UC7 (Австрия) нарезали поперечные срезы толщиной порядка 100 нм, которые размещали на медных сетках для электронной микроскопии. Морфологию ультратонких поперечных срезов пленок изучали на просвечивающем электронном микроскопе Morgagni 268D (FEI, США) с увеличением  $\times 2.8 \cdot 10^5$ . Размеры, плотность и распределение по размерам наночастиц серебра определяли с помощью программ SPMLab и Gwyddion.

Дополнительные исследования морфологии нанокompозитных пленок Ag/ПАН проводили на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе (ВПЭМ) JEM- 2100F (Jeol, Япония) с увеличением  $\times 1.5 \cdot 10^6$ .

### **2.3.2. Оптическая спектроскопия**

Спектры пропускания и отражения (под углом 12.5°) нанокompозитных пленок снимали при комнатной температуре на двухлучевом спектрофотометре Cary 5000 (Varian) в диапазоне 200 – 3300 нм с шагом 1 нм и временем накопления 0.1 с.

Спектроскопическим методом по изменению интенсивности полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра подбирали оптимальный режим УФ облучения исходной реакционной смеси (мощность и время).

### **2.3.3. ИК-спектроскопия**

Для исследования функционального состава нанокompозитных пленок использовали ИК-спектроскопию. Инфракрасные спектры на пропускание в диапазоне 4000 – 400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$  измеряли на ИК-Фурье

спектрометре Spectrum BX II (Perkin Elmer). Все спектры были получены при комнатной температуре.

#### **2.3.4. Спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции**

Комбинационное рассеяние света и фотолюминесценция нанокompозитных пленок Ag/ПАН изучали на комплексе рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra производства компании NT-MDT (г. Зеленоград). Возбуждение осуществляли лазерами с длинами волн 473 и 632.8 нм для измерения спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света, соответственно. Излучение фокусировали 20x объективом с апертурой 0.45. Мощность несфокусированного лазерного излучения, измеряемая с помощью кремниевого фотодетектора 11PD100-Si (Standa Ltd), изменяли от 0.1 до 5 мВт. Спектры комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции образцов получали в схеме на отражение в интервале  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$  с шагом  $6 \text{ см}^{-1}$  и  $474 - 814 \text{ нм}$  с шагом 0.3 нм, соответственно.

#### **2.3.5. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами**

Наряду с просвечивающей электронной микроскопией для определения размерных характеристик наночастиц серебра использовали рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ). Спектры малоуглового рассеяния регистрировались с помощью автоматизированного комплекса для сбора и обработки информации, созданного на базе установки КРМ-1. Коллимация первичного пучка осуществлялась по схеме Кратки, излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ нм}$ ), монохроматизированное с помощью Ni-фильтра. Данный комплекс позволяет регистрировать интенсивность рассеянного излучения  $I(s)$  с заданной точностью в заданном интервале углов  $\varphi$ . Проводя интегральные преобразования кривых  $I(s)$  ( $s$  - модуль вектора рассеяния,  $s = \frac{2\pi \sin \varphi}{\lambda}$ ), можно вычислить ряд

структурных характеристик наночастиц: средний размер, распределение по размерам и др. [39].

### 2.3.6. Частотные электрические измерения

Для изучения электрических свойств нанокompозитных пленок Ag/ПАН исходную реакционную смесь перед УФ облучением помещали с помощью капиллярного эффекта в ячейки из стекол с проводящим ITO-слоем. Таким образом получались некие плоские конденсаторы, между обкладками которых находились исследуемые пленки. Измерение *ac*-проводимости и емкости осуществляли на LCR-метре 4284A (Hewlett-Packard) и АМ-3018 (Актаком) в эквивалентной схеме параллельно соединенные резистор и конденсатор в диапазоне частот 20 - 10<sup>6</sup> Гц. Уровень сигнала во всех частотных измерениях составлял 1 В. Поддержание заданной температуры образца в интервале 285 – 333 К осуществляли с помощью криостата Grant LTD 6 или циркуляционного термостата LOIP LT-100 с внешним охлаждением. Сопротивление на постоянном токе измеряли на тераомметре Е6-13А при приложенном напряжении 10 В. Из измерений емкости и *ac*-проводимости вычисляли реальные и мнимые части диэлектрической проницаемости, соответственно.

### **ГЛАВА 3. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ Ag/ПАН: СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Эта глава посвящена изучению морфологических, оптических и электрических свойств твердых нанокomпозитных пленок серебро/полиакрилонитрил (Ag/ПАН) с однородно распределенными по объему полимера сферическими наночастицами серебра. До этого много испытаний было сделано с использованием традиционных механизмов диспергирования металлических наночастиц (ультразвуковая обработка, механическое перемешивание и т.д.) для получения композитных пленок. Однако хорошую дисперсию частиц в полимере не удавалось получить, так как нельзя было избежать агрегации подготовленных металлических наночастиц в используемых полимерных матрицах. Всегда размеры металлических агрегатов были очень разбросаны и располагались между несколькими нанометрами до микрона. В этих условиях наблюдалось очень эффективное оптическое рассеяние, и нанокomпозитные пленки были непрозрачными в видимой области даже в случае пленок тоньше, чем 10 мкм. Поэтому нами были получены нанокomпозитные пленки Ag/ПАН с помощью окислительно-восстановительной реакции, происходящей между прекурсором металла (нитратом серебра) и мономером (акрилонитрилом) или фотоинициатором при УФ-облучении. Результаты этой главы опубликованы в соавторстве в следующих работах [А1-А5, Б1-Б9, Б12, Б13, Б16, Б17].

#### **3.1. Морфология нанокomпозитов Ag/ПАН**

Согласно схемам химических реакций, указанных в главе 2, концентрации компонентов в реакционной смеси должны несомненно влиять на геометрические характеристики формирующихся наночастиц серебра в матрице полиакрилонитрила. В связи с этим нами были проведены исследования

морфологии полученных нанокompозитных пленок с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [А2, Б8, Б9].

На рисунке 3.1 представлены изображения ПЭМ, отображающие зависимость размера и плотности формируемых наночастиц серебра от содержания  $\text{AgNO}_3$  в начальной реакционной смеси.

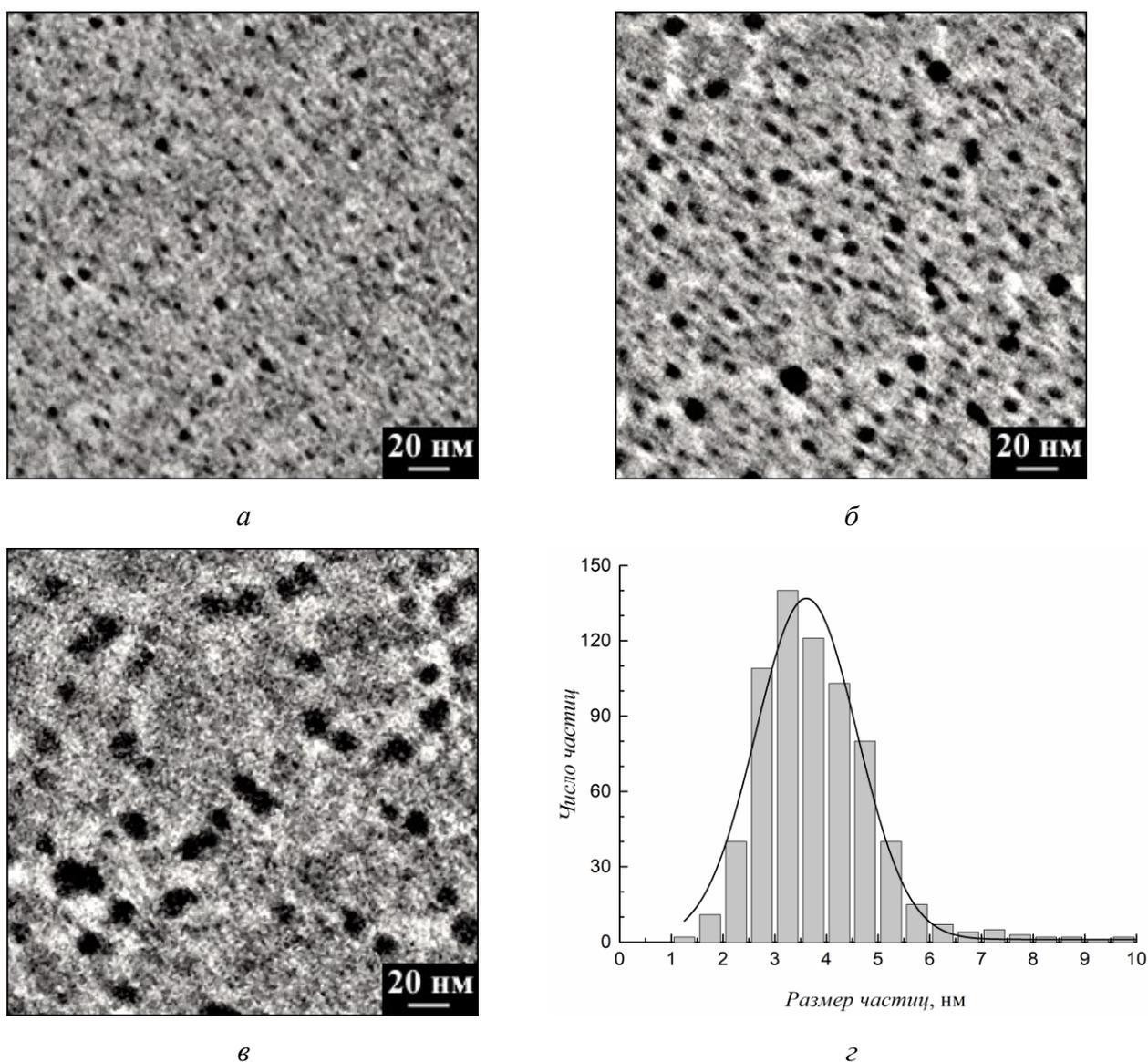


Рисунок 3.1. Изображения ПЭМ нанокompозитных пленок Ag/ПАН, полученных при различных концентрациях  $\text{AgNO}_3$ , мас. %: 5 (а), 15 (б) и 25 (в). Распределение частиц по размеру (г) от композита Ag/ПАН, полученного при 5 мас.%  $\text{AgNO}_3$ . Содержание ФИ = 15 мас.%.

Наночастицы вполне однородно распределены в объеме полимерной матрицы, а их форма близка к сферической. Распределение частиц по размеру

характеризуется гауссианой с достаточно узким симметричным максимумом (рисунок 3.1 (г)), что говорит о небольшом разбросе нановключений серебра по размеру для таких систем. ПАН выступает как стабилизатор частиц и предотвращает их агломерацию. Это согласуется с результатами работ [6] и [50], где получены такие нанокompозиты другими способами. Размер НЧ Ag растет при увеличении содержания нитрата серебра и постоянном количестве фотоинициатора (ФИ) в исходной смеси. В случае 5 мас.%  $\text{AgNO}_3$  (содержание ФИ = 15 мас.%) средний диаметр наночастиц составляет приблизительно 3.5 нм и возрастает примерно до 13 нм при 30 мас.% (рисунок 3.2).

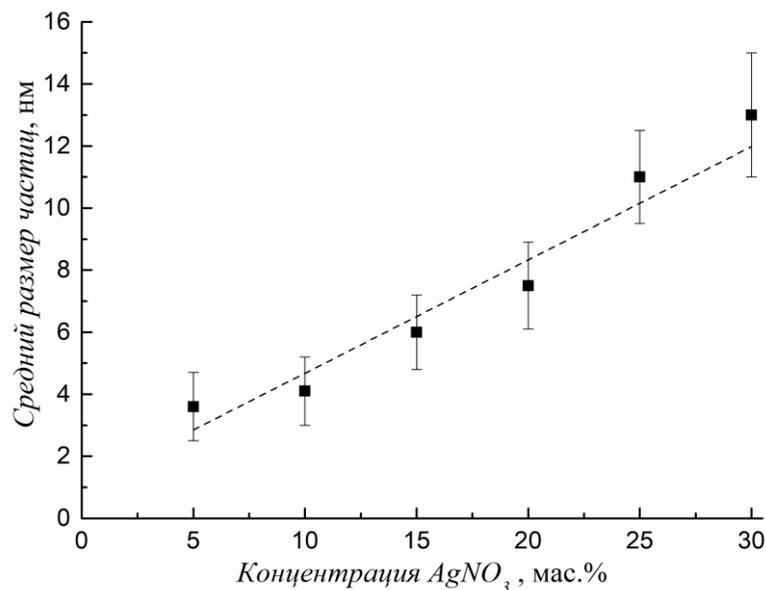


Рисунок 3.2. Зависимость среднего размера НЧ Ag от концентрации  $\text{AgNO}_3$  при 15 мас.% ФИ.

Согласно приведенным в главе 2 химическим реакциям увеличение концентрации соли металла в исходной смеси ведет к повышению вероятности восстановления катионов  $\text{Ag}^+$  и встраивания анионов  $\text{NO}_3^-$  в полимерную цепочку. Последнее приводит к образованию более пластичного полимера, снижая тем самым его стабилизирующую способность. Известно, что большее количество зародышей могут образовываться в реакционной системе с более высокими концентрациями  $\text{AgNO}_3$  [50]. В свою очередь уменьшение стабилизирующих свойств полимера сопровождается снижением его вязкости, в результате чего растет диффузия

серебра. Поэтому при повышении концентрации  $\text{AgNO}_3$  мы наблюдали увеличение среднего размера НЧ Ag, диспергированных в полиакрилонитриловой матрице.

Плотность наночастиц немонотонно зависит от содержания  $\text{AgNO}_3$  в исходной реакционной смеси (рисунок 3.3). 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. При более высоких концентрациях  $\text{AgNO}_3$  образуется большое количество зародышей. Как говорилось ранее, встраивание  $\text{NO}_3^-$  в полимерную цепь ведет к снижению вязкости полиакрилонитрила и, следовательно, росту диффузии серебра. В этом случае увеличивается роль коалесценции наночастиц, поэтому их плотность падает. При концентрации соли металла более чем 25 мас.%, в пленках наблюдаются агломераты серебра.

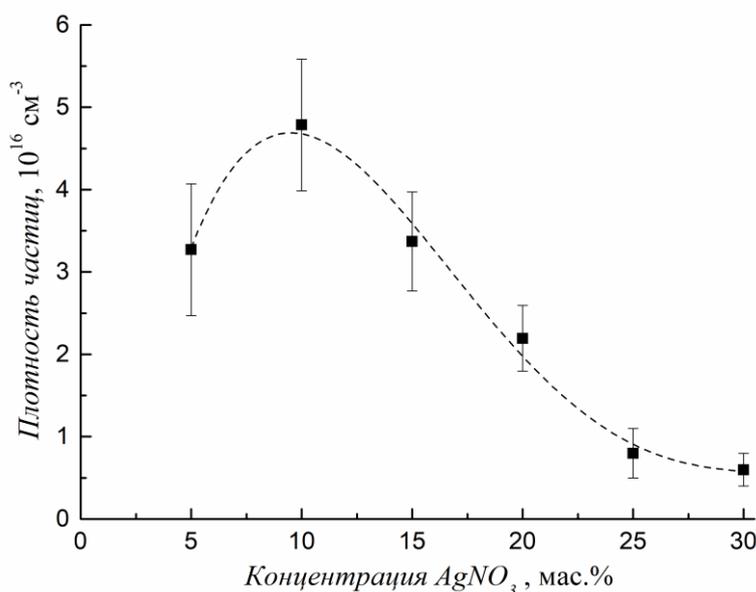


Рисунок 3.3. Зависимость плотности НЧ Ag от концентрации  $\text{AgNO}_3$  при 15 мас.% ФИ.

Повышая концентрацию фотоинициатора в исходной смеси при фиксированном количестве  $\text{AgNO}_3$ , мы наблюдали снижение размера наночастиц. На рисунке 3.4 представлены изображения ПЭМ нанокompозитных пленок

Ag/ПАН в зависимости от содержания ФИ при 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$ . НЧ Ag, как и при варьировании концентрации соли металла в реакционной смеси, также однородно распределены в объеме полиакрилонитриловой матрицы, имеют относительно небольшой разброс по размеру, а их форма близка к сферической.

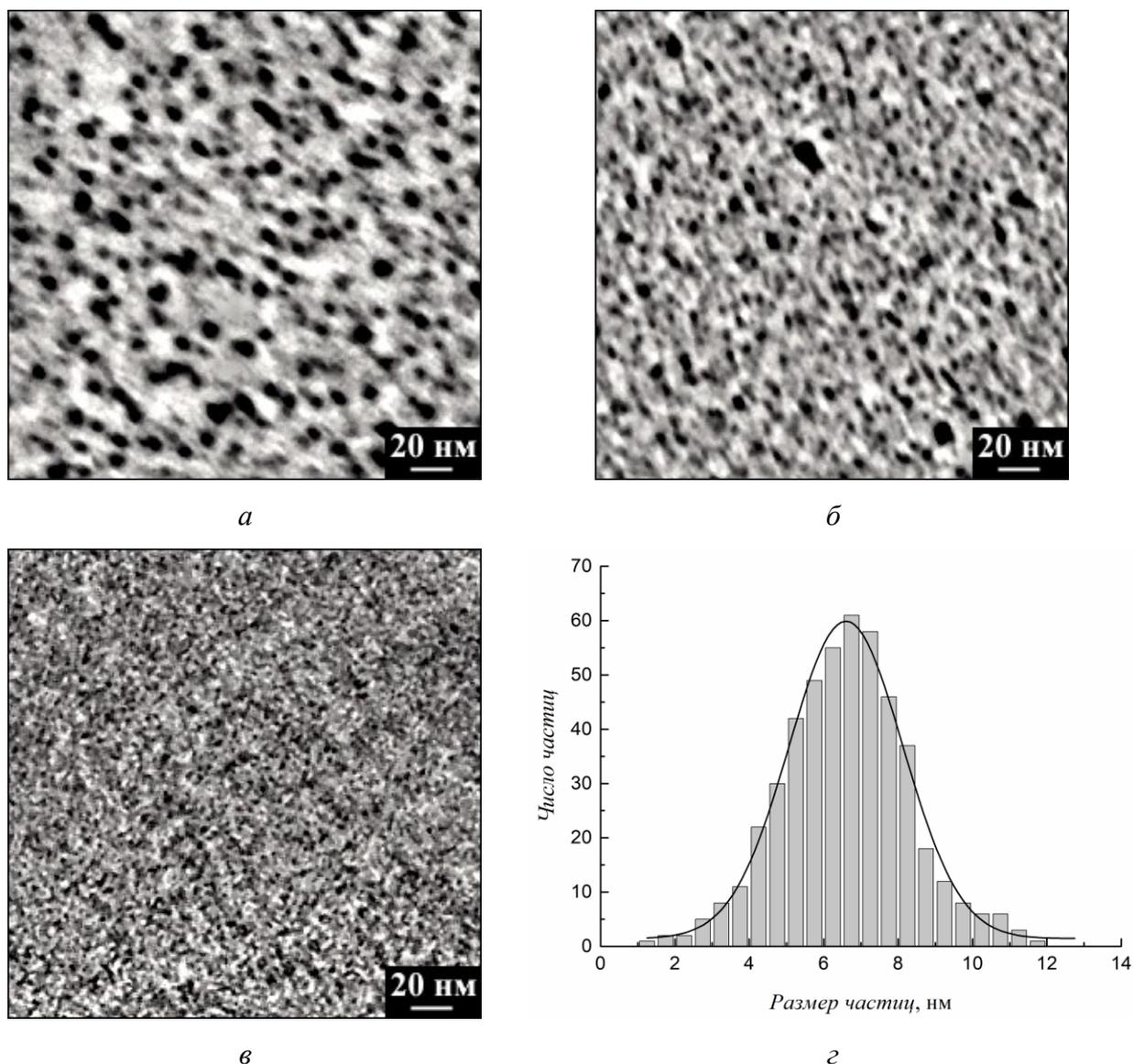


Рисунок 3.4. Изображения ПЭМ нанокompозитных пленок Ag/ПАН, полученных при различных концентрациях ФИ, мас. %: 5 (а), 15 (б), 20 (в). Распределение частиц по размеру (г) от композита Ag/ПАН, полученного при 5 мас.% ИИ. Содержание  $\text{AgNO}_3$  10 мас. %.

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. %). Это наглядно представлено на

рисунке 3.5, где изображена зависимость среднего размера НЧ Ag от количества ФИ при 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$ . Одновременно с уменьшением размера металлических нановключений также наблюдается увеличение их плотности (рисунок 3.6), что является ожидаемым.

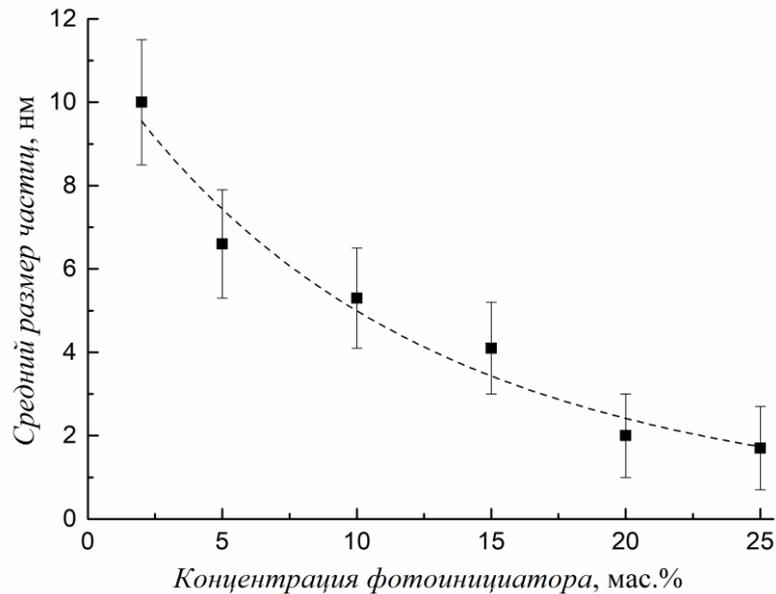


Рисунок 3.5. Зависимость среднего размера НЧ Ag от концентрации ФИ при 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$ .

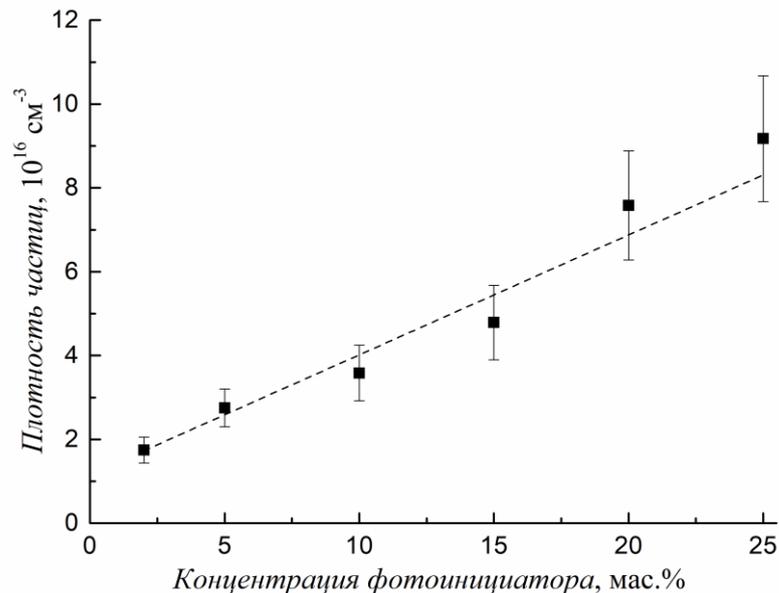


Рисунок 3.6. Зависимость плотности НЧ Ag от концентрации ФИ при 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$ .

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.

Для вычисления объемной доли металлического серебра (фактора заполнения,  $f$ ) в нанокompозитных пленках мы использовали уравнение (3.1):

$$f = V_{\text{Ag}}/V = \pi D^3 \delta / 6, \quad (3.1)$$

где  $V$  и  $V_{\text{Ag}}$  - объем металлополимерной пленки и всех нановключений серебра, а  $D$  и  $\delta$  - диаметр и плотность сферических наночастиц, соответственно. На рисунках 3.7 и 3.8 представлены зависимости фактора заполнения от концентрации  $\text{AgNO}_3$  и ФИ, соответственно. Как и ожидалось увеличение количества соли металла в стартовой смеси приводит к росту объемной доли серебра в 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.

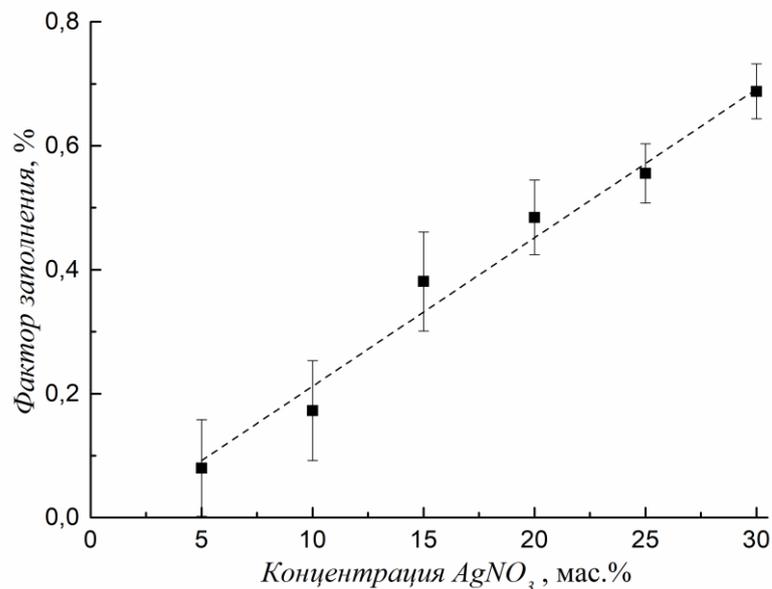


Рисунок 3.7. Зависимость фактора заполнения от концентрации  $\text{AgNO}_3$  при 15 мас.% ФИ.

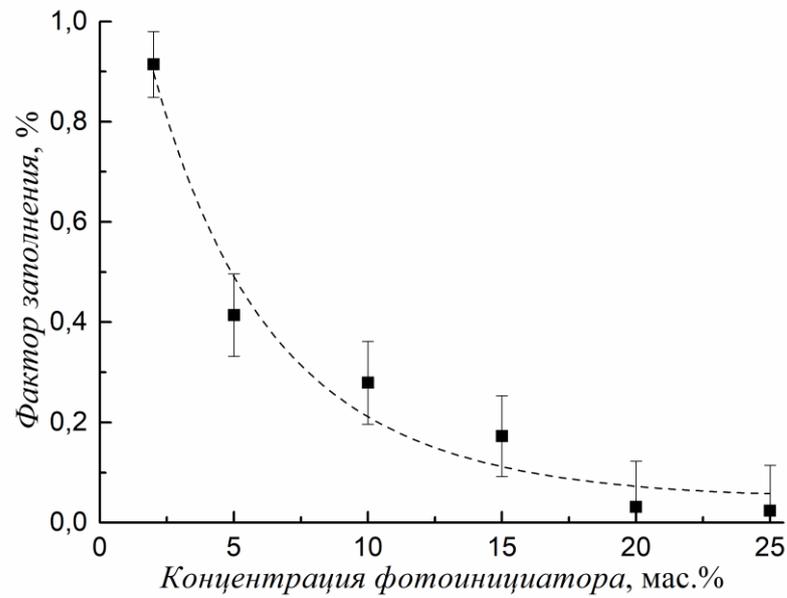


Рисунок 3.8. Зависимость фактора заполнения от концентрации ФИ при 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$ .

Детальное изучение нанокompозитных пленок Ag/ПАН на ВПЭМ выявило, что наночастицы серебра имеют кристаллическое строение (рисунок 3.9). На изображении четко видны параллельные полосы, соответствующие атомным плоскостям.

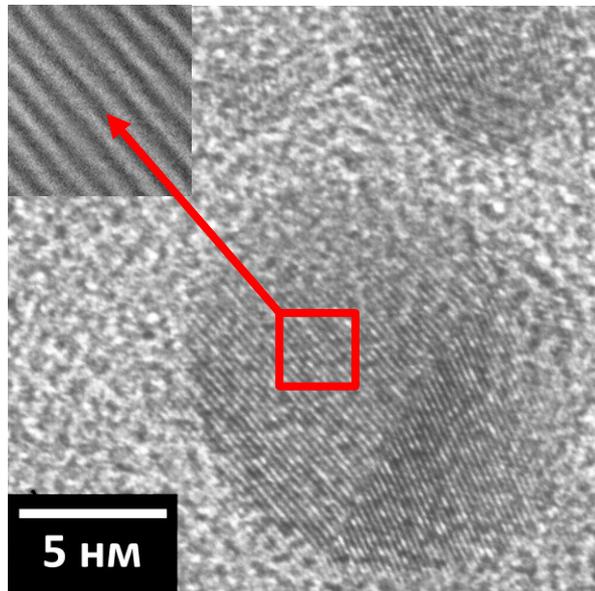


Рисунок 3.9. Характерное изображение ВПЭМ нанокompозитной пленки Ag/ПАН.

Для более точной оценки среднего расстояния между этими полосами мы с помощью Фурье-преобразования изображения ВПЭМ отдельной наночастицы

серебра получили математическую модель дифракционной картины, на которой присутствовали пару точечных рефлексов. Оцененное таким образом среднее расстояние оказалось приблизительно равно  $2.36 \text{ \AA}$ , что соответствует межплоскостному расстоянию плоскостей (111) ГЦК решетки серебра.

В режиме сканирующей ПЭМ нами также был проведен элементный анализ нанокomпозитов Ag/ПАН с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). На рисунке 3.10 представлены изображение СПЭМ и соответствующая ему карта распределения элементарного серебра. Явно видно, что серебро в основном сосредоточено в сферических областях, которые соответствуют металлическим наночастицам.

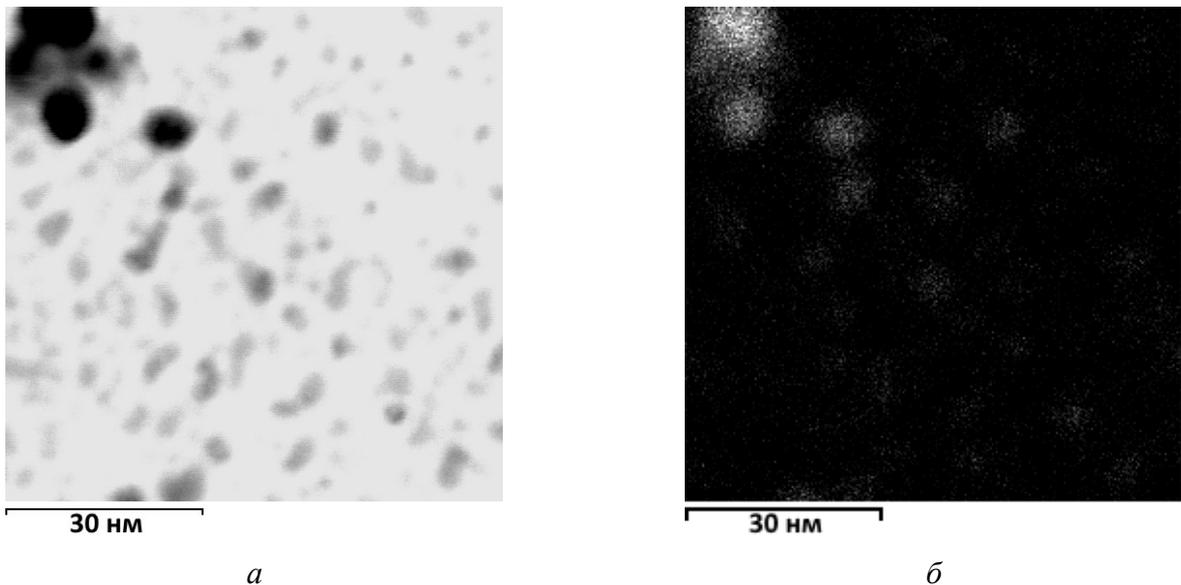


Рисунок 3.10. Изображение СПЭМ (а) и карта распределения элементарного серебра в нанокomпозите Ag/ПАН (б).

Для подтверждения полученных результатов ПЭМ нами были также проведены исследования структуры нанокomпозитных пленок Ag/ПАН с помощью рентгеновского малоуглового рассеяния [А5, Б17]. Пленки дают достаточно интенсивное рассеяние рентгеновского излучения в область малых углов, из-за присутствия в матрице ПАН наночастиц серебра. Типичные угловые зависимости  $I(s)$  представлены на рисунке 3.11а. НЧ Ag по форме близки к наносферам (фактор формы меньше 1) и имеют достаточно узкое распределение

по размерам (рисунок 3.11б). Согласно полученным распределениям по размерам с ростом содержания нитрата серебра в стартовой реакционной смеси размер нановключений серебра увеличивается, что согласуется с данными ПЭМ. Небольшие расхождения значений среднего размера связаны с тем, что ПЭМ дает информацию о размере по дискретным выборкам, а метод РМУ - усредненную информацию по облучаемому объему.

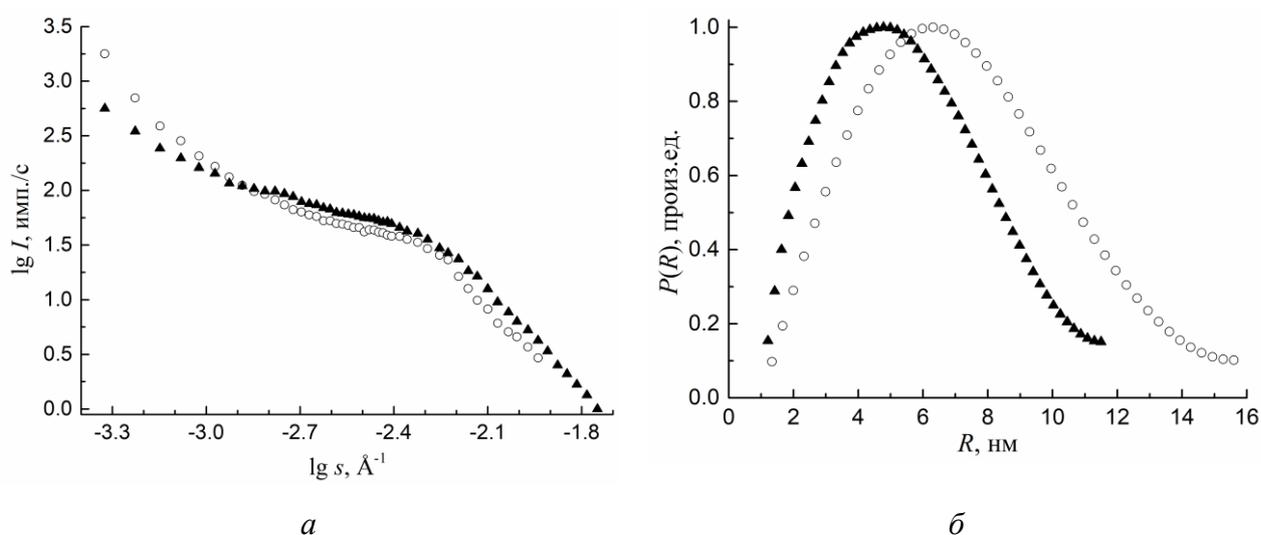


Рисунок 3.11. Кривые малоуглового рассеяния (а) и распределения частиц по размерам (б) нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при 5 (▲) и 25 (○) мас.%  $\text{AgNO}_3$ .  
Содержание ФИ = 15 мас.%.

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 небольшим разбросом по размеру. Варьируя содержание соли металла и фотоинициатора в стартовой смеси, можно контролировать размер и плотность формирующихся нановключений металла. Для полноты необходимо отметить, что температура исходной смеси возможно влияет на морфологию наночастиц, за счет изменения постоянных скоростей реакций и коэффициентов диффузии. Присутствие фотоинициатора в нашем случае очень важно. Полимеризация акрилонитрила в отсутствие ФИ в смесях и

при низком содержании прекурсора серебра (меньше, чем 15 мас.%) не происходит в течение приемлемого времени облучения (90 минут). Обращаем внимание на то, что  $\text{AgNO}_3$  очень хорошо растворяется в акрилонитриле без каких-либо дополнительных растворителей при комнатной температуре. Однако при растворении в реакционной смеси значительного количества нитрата серебра может произойти нежелательная кристаллизация непрореагировавшей соли металла, т.к. растворимость ее в полиакрилонитриле ниже, чем в исходном мономере, что может привести к сильному повышению рассеяния света.

### **3.2. Оптические свойства нанокомпозитов Ag/ПАН**

Характерной особенностью взаимодействия света с металлическими наноструктурами является существование плазмонов. Взаимодействие электромагнитного поля оптического диапазона с частицами металла приводит к специфическим поверхностным плазмонным резонансам (ППР), зависящим от геометрии частицы. В частицах подходящей формы может наблюдаться экстремальное локальное скопление заряда, сопровождающееся значительным усилением локального поля. Это явление приводит к интенсивному поглощению падающей электромагнитной волны на определенной частоте, а также к усилению фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света диэлектрической матрицы, окружающей металлические нановключения.

#### **3.2.1. Изучение оптических спектров нанокомпозитных пленок**

В главе 1 наглядно показано, что положение и форма полос поверхностного плазмонного резонанса сильно зависят от размера, формы, распределения по размеру и формам металлических наночастиц, а также от природы самих нановключений и окружающей диэлектрической матрицы. На основе этого размер и форму наночастицы определенного типа металла в известной диэлектрической среде можно распознать по ее оптическому сигналу. Таким образом оптическая спектроскопия является своего рода экспресс методикой

определения геометрии металлических нановключений. Используя такую методику, мы по измеренным спектрам пропускания нанокомпозитов Ag/ПАН определяли оптимальный режим УФ-облучения исходного реакционного раствора (раствор нитрата серебра и фотоинициатора в акрилонитриле) [А1, Б1, Б2].

На рисунке 3.12 показано влияние интенсивности и времени экспозиции УФ на спектры пропускания пленок Ag/ПАН. Присутствие и глубина минимума на спектрах при 430 нм, связанного с поверхностным плазмонным резонансом (ППР) от сферических наночастиц серебра, определялись значениями этих параметров получения. Полоса ППР вблизи 430 нм отсутствовала на спектрах пропускания при интенсивности УФ около  $0.245 \text{ мВт/см}^2$ . Можно предположить, что при такой интенсивности происходит очень быстрый процесс полимеризации акрилонитрила, и наночастицы практически не успевают образоваться. Едва заметный минимум при УФ-облучении стартовой смеси в течение получаса указывает на то, что этого времени, по-видимому, не хватает для формирования достаточного количества нановключений серебра в полимерной матрице. Исходя из полученных спектров оптического пропускания, в дальнейшем мы облучали реакционный раствор мощностью  $0.155 \text{ мВт/см}^2$  в течении 90 минут.

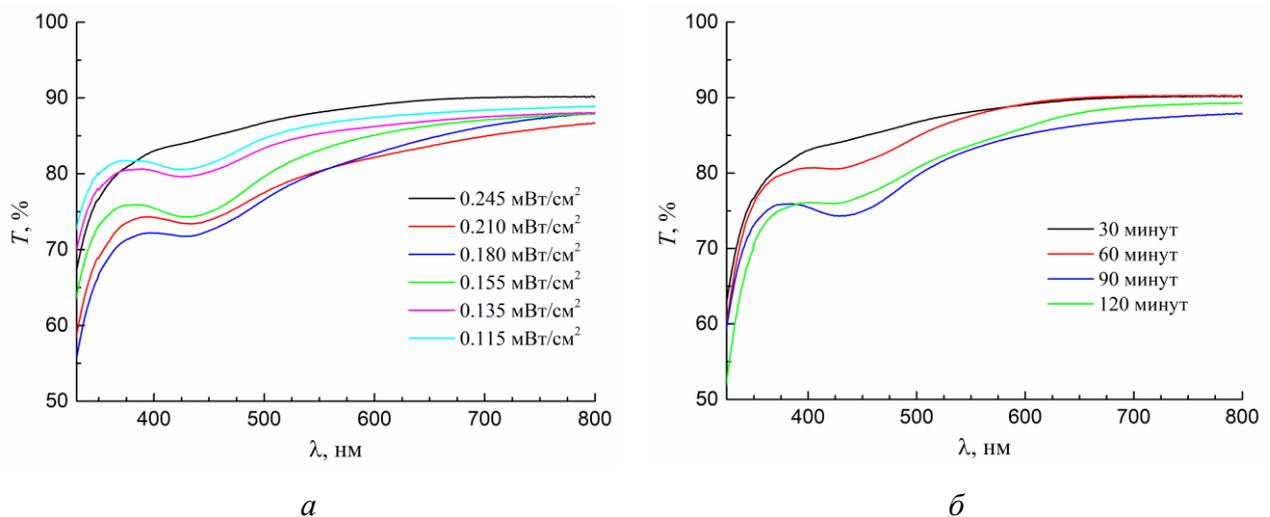


Рисунок 3.12. Спектры пропускания нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных из смеси с 20 мас.%  $\text{AgNO}_3$  и 2 мас.% ФИ при времени экспозиции 90 минут, но различных интенсивностях УФ (а) и при интенсивности УФ =  $0.155 \text{ мВт/см}^2$ , но разных временах экспозиции УФ (б).

Морфологические исследования нанокompозитных пленок Ag/ПАН показали сильную зависимость размера и плотности формируемых в полимерной матрице наночастиц серебра от концентрации  $\text{AgNO}_3$  и фотоинициатора в исходной смеси, что несомненно должно отразиться на оптических спектрах пропускания. На рисунке 3.13 показано влияние массового содержания нитрата серебра и фотоинициатора на спектры пропускания нанокompозитных пленок Ag/ПАН. Видно, что глубина и положение минимума, соответствующего ППР сферических наночастиц серебра, зависят от концентрации исходных компонентов. Однако с ростом содержания  $\text{AgNO}_3$  и ФИ также падает общее пропускание пленок. С увеличением количества соли металла возрастает вероятность нежелательной кристаллизации непрореагировавшего нитрата серебра, что приводит к рассеянию света. Рост же концентрации фотоинициатора в исходной реакционной смеси повышает скорость полимеризации акрилонитрила. В результате при быстрой полимеризации изменяется сила поверхностного натяжения полимера, и, как следствие, происходит разрыв связей и растрескивание полиакрилонитрила. В конечном итоге мы получаем сильно рассеивающую полимерную матрицу.

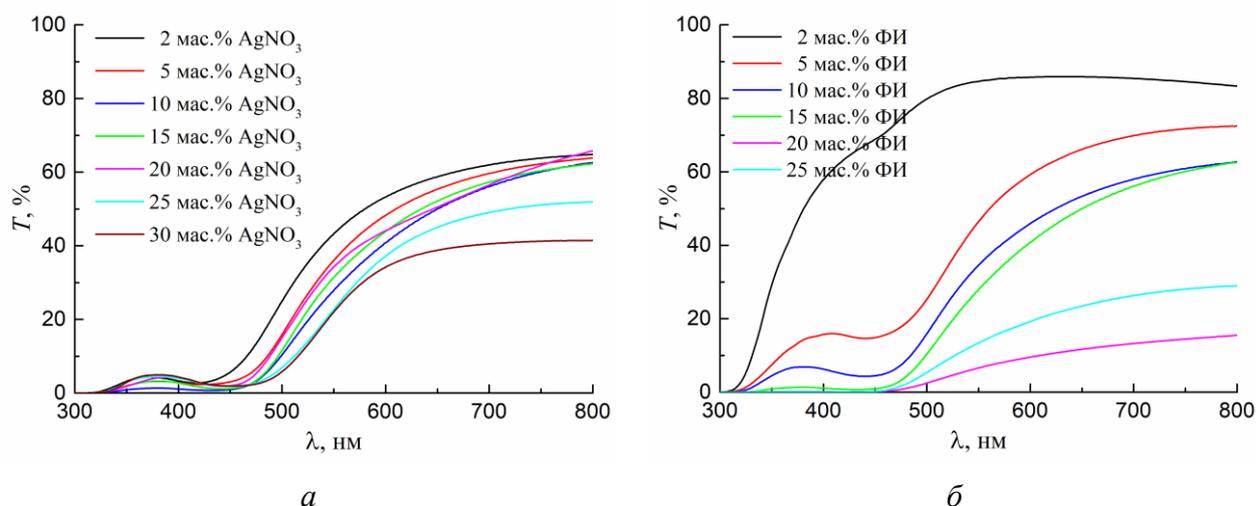
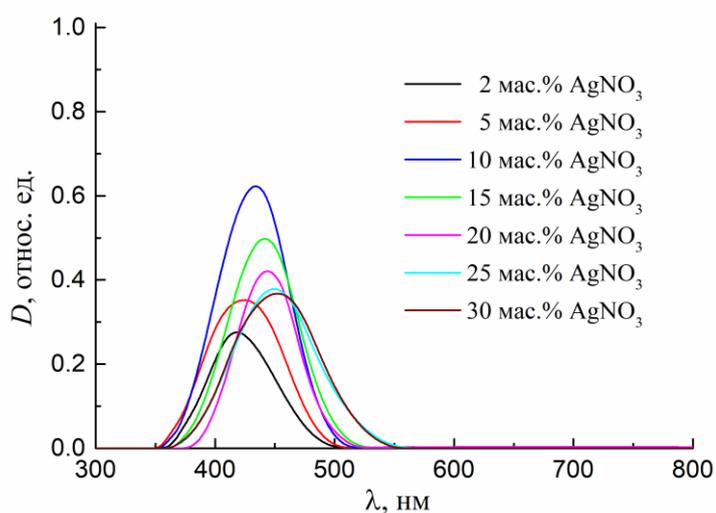
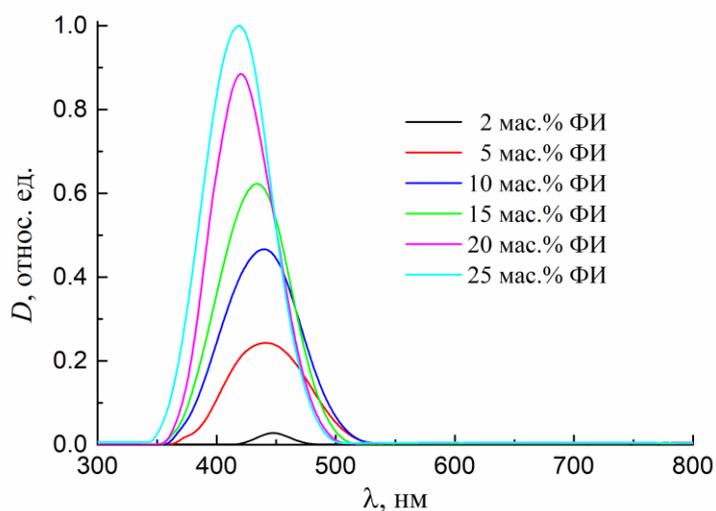


Рисунок 3.13. Спектры оптического пропускания нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при 15 мас.% ФИ с разной концентрацией  $\text{AgNO}_3$  (а) и при 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$  с разной концентрацией ФИ (б).

Оптические свойства металлополимерных нанокомпозитов обычно оцениваются по спектрам экстинкции. По этой причине приведенные выше спектры пропускания были преобразованы в спектры оптической плотности (мера ослабления света, вычисляется как десятичный логарифм от обратной величины коэффициента пропускания). В нашем случае полоса ППП находится рядом с краем поглощения полиакрилонитрила и в области, где сильно поглощают свет бензольные кольца ФИ. Поэтому для подробного анализа пиков поглощения от НЧ Ag мы вычитали из спектров нанокомпозитов спектр ПАН (рисунок 3.14).



*a*



*б*

Рисунок 3.14. Спектры оптической плотности нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных при 15 мас.% ФИ с разной концентрацией  $\text{AgNO}_3$  (*a*) и при 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$  с разной концентрацией ФИ (*б*) без учета спектра полимера.

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 3.14а), что хорошо согласуется с результатами работы [50] 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 3.14б), 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. На рисунке 3.15 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 [39]. 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 нанокompозитной пленки, который определяется используемой апертурой (5 мм) в спектрофотометре. Таким образом это доказывает, что оптическая спектроскопия действительно может использоваться как экспресс методика определения размера сферических нановключений металла, распределенных в объеме известной диэлектрической матрицы.

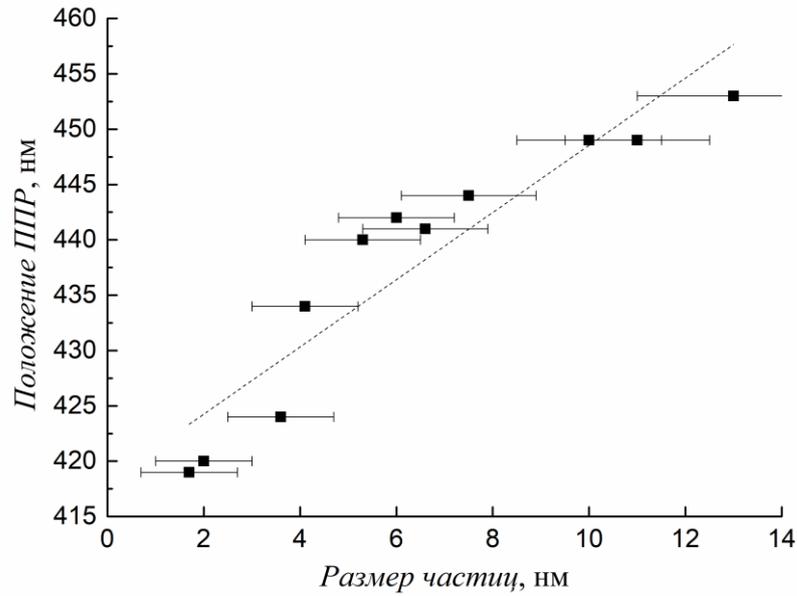


Рисунок 3.15. Зависимость положения ППР от размера наночастиц серебра.

Как упоминалось в главе 1, для описания оптических свойств металлополимерных нанокомпозитов часто используют теорию Ми [60]. Согласно этой теории в случае сферических наночастиц металла спектральная зависимость дифференциального поглощения определяется как:

$$\alpha = \frac{18\pi f \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (3.2)$$

где  $f$  – объемная доля наночастиц,  $\varepsilon_m$  – диэлектрическая проницаемость матрицы. Реальную ( $\varepsilon_1$ ) и мнимую ( $\varepsilon_2$ ) части диэлектрической проницаемости металлических наночастиц можно найти согласно теории Друде [139]. С учетом межзонных переходов («решеточное» поглощение и пр.) при взаимодействии электромагнитного поля с веществом, а также рассеяния электронов на границах наночастицы, когда ее размеры сопоставимы или меньше длины свободного пробега электрона в объемном материале [140, 141], диэлектрическую проницаемость нановключений металла можно записать как:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_a - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad \text{и} \quad \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad \text{а} \quad \gamma = \gamma_0 + A \frac{v_F}{r}, \quad (3.3)$$

где  $\varepsilon_a$  – постоянный параметр,  $\omega_p$  – плазменная частота,  $\gamma_0$  – константа релаксации для объемного материала,  $v_F$  – скорость электрона на поверхности Ферми,  $A$  –

параметр свободного пробега и  $r$  – радиус сферической частицы. В случае малых частиц рассеянием можно пренебречь, т.к. сечение поглощения пропорционально объему наночастицы, а сечение рассеяния - квадрату объема. Используя уравнения 3.2 и 3.3, мы построили спектры интегрального поглощения для наших пленок (толщина 20 мкм), содержащих нановключения серебра по форме близкой к сферической (рисунок 3.16). Для расчетов использовались следующие значения  $\varepsilon_a = 6$ ,  $\omega_p = 1.39 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma_0 = 2.7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $v_F = 1.4 \cdot 10^6 \text{ м/с}$ ,  $A = 2$  [140, 141, 142, 143, 144]. Диэлектрическая проницаемость полимерной матрицы  $\varepsilon_m \approx 2.3$ . Значения размеров наночастиц брали, исходя из исследований морфологии с помощью ПЭМ.

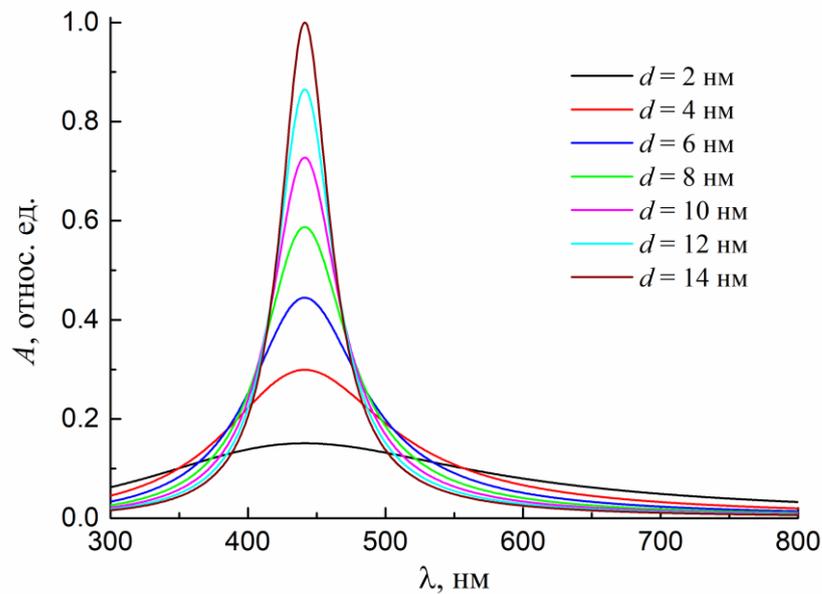


Рисунок 3.16. Теоретические спектры поглощения нанокмозитов Ag/ПАН в зависимости от размера наночастиц серебра.

Из рисунка 3.16 видно, что рассчитанные спектры характеризуются полосой ППР в области 440 нм, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Однако, в случае теоретических спектральных зависимостей с ростом размера наночастиц наблюдается только увеличение интенсивности и снижение полуширины максимума поглощения. При этом положение пика почти не меняется в выбранном диапазоне размеров НЧ Ag. Тем не менее,

экспериментально найденное явление красного смещения полосы ППР с увеличением размера металлических наночастиц можно найти во многих литературных источниках. Различные размерные эффекты, объясняющие такое расхождение между теоретическими и экспериментальными данными, можно найти в обобщенной работе [145]. Среди них следует выделить: 1) сжатие кристаллической решетки в наночастицах по сравнению с объемным материалом [146, 147, 148], влияющее на концентрацию электронов проводимости; 2) изменение эффективной массы электронов; 3) изменение оптических межзонных переходов [149] и 4) отклонение значений диэлектрической проницаемости матрицы вблизи границы раздела. Последний фактор очень близок для нашего случая. Варьируя условия получения нанокомпозитных пленок (концентрации исходных компонентов в смеси), мы изменяем молекулярную массу полиакрилонитрила, а также количество примесей в нем, что может давать, в конечном итоге, разные значения диэлектрической проницаемости полимерной матрицы. На самом деле, даже если предполагается, что все эффекты, перечисленные выше, правильно предсказывают соответствующие сдвиги положения полосы ППР, сравнивать их с измеренными смещениями бессмысленно, поскольку последние являются результатом наложения сдвигов от нескольких различных эффектов, которые могут вносить свой соответствующий вклад. К тому же, когда проводится сравнение с экспериментальными результатами для НЧ Ag, возникают дополнительные проблемы, связанные с тем, что серебро не является «металлом свободных электронов» в исследуемой спектральной области пика плазмонного резонанса. Следует добавить, что при теоретических расчетах мы не учитывали разброс наночастиц по размеру, который, несомненно, влияет на полуширину и интенсивность пика плазмонного резонанса.

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 3.17). 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.%  $\text{AgNO}_3$  и 0.5 мас.% ФИ в исходной смеси можно заметить слабые минимумы в области 280 и 325 нм. Данные минимумы согласно работе [150] можно отнести к кластерам  $\text{Ag}_8^{2+}$ , которые могут образовываться в нашей системе. Известно [151, 152], что при избытке ионов  $\text{Ag}^+$  образуются положительно заряженные кластеры, включающие в себя атомы и ионы серебра. В нашем случае тоже имеет место избыток ионов во время диссоциации нитрата серебра в акрилонитриле.

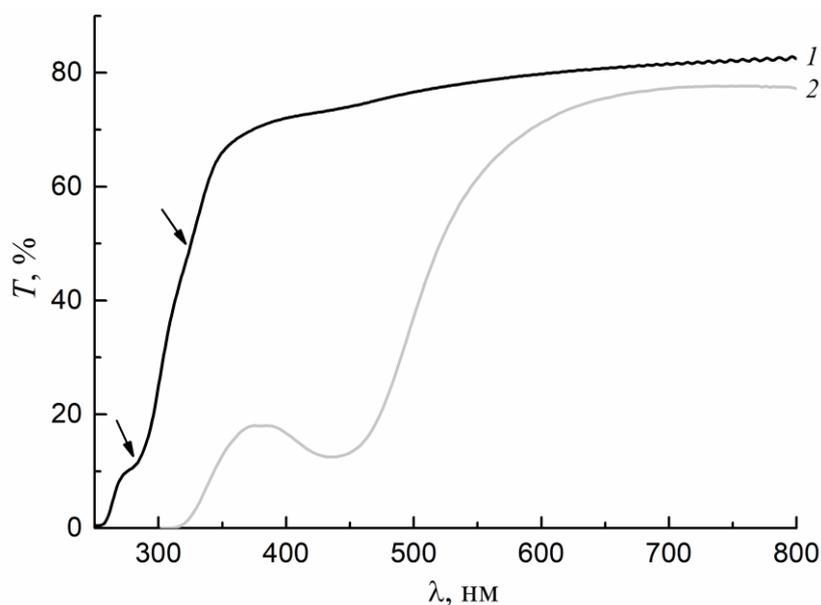


Рисунок 3.17. Спектры пропускания от нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при:

1 – 40 мас.%  $\text{AgNO}_3$  и 0.5 мас.% ФИ, 2 – 20 мас.%  $\text{AgNO}_3$  и 10 мас.% ФИ.

В работе [150] были получены кластеры серебра в водных растворах и исследованы их оптические свойства, где рассмотрен механизм формирования так называемых «магических» кластеров ( $\text{Ag}_4^{2+}$ ,  $\text{Ag}_8^{2+}$  и, возможно,  $\text{Ag}_{14}^{2+}$ ) и причины их устойчивости. К тому же были изучены кластеры  $\text{Ag}_4^{2+}$ , стабилизированные триптофаном [153]. Согласно этим исследованиям в наших пленках могут формироваться подобные кластеры серебра при УФ-облучении раствора нитрата серебра и фотоинициатора в акрилонитриле. В соответствии с [150] при избытке

ионов  $\text{Ag}^+$  атомы серебра включаются в последовательные реакции образования и укрупнения кластеров. Сначала формируется кластер  $\text{Ag}_2^{2+}$  по реакции:



Время жизни  $\text{Ag}_2^+$  очень маленькое и при его комбинации формируется кластер  $\text{Ag}_4^{2+}$ :



Дальнейшая стадия очень сложная и включает в себя объединение  $\text{Ag}_4^{2+}$  с образованием  $\text{Ag}_8^{2+}$  при участии малоустойчивого кластера  $\text{Ag}_8^{4+}$ :



Кластер  $\text{Ag}_8^{2+}$  представляет из себя простую кубическую решетку. Однако при укрупнении частиц должна образовываться ГЦК решетка, свойственная металлическому серебру. В работе [150] считают, что при взаимодействии кластеров  $\text{Ag}_8^{2+}$  преобладающим является процесс, при котором атом  $\text{Ag}$  в вершине куба одного кластера располагается в центре грани другого куба. Таким образом формируются элементы ГЦК структуры, схожие по свойствам к кластеру  $\text{Ag}_{14}$ , а их объединение и рост приближает свойства к металлическим. Согласно теории [150] и экспериментам [151] кластеры  $\text{Ag}_{14}^{2+}$  должны давать широкое оптическое поглощение в области 360-450 нм, что не наблюдается на спектрах пропускания наших пленок  $\text{Ag}/\text{ПАН}$ . Мы предполагаем, что в матрице ПАН либо отсутствуют такие кластеры, либо их концентрация мала. Кластеры  $\text{Ag}_4^{2+}$  дают пики поглощения при 265 нм, а  $\text{Ag}_8^{2+}$  - при 290 и 325 нм [152]. Наблюдаемые нами минимумы в области 280 и 325 нм, по-видимому, связаны с присутствием кластеров  $\text{Ag}_8^{2+}$ . Отсутствие минимума от  $\text{Ag}_4^{2+}$  можно объяснить существенным поглощением света самой полимерной матрицей в этой области длин волн. Таким образом, согласно дополнительным исследованиям на композитных пленках  $\text{Ag}/\text{ПАН}$  с помощью оптической спектроскопии в полимерной матрице помимо

металлических наночастиц можно ожидать существования кластеров  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ .

Добавим, что согласно теории Максвелла-Гарнета [57] наши образцы должны давать минимум на спектрах пропускания, связанный не только с плазмонным поглощением на резонансной частоте, но и отражением. Однако мы не наблюдали соответствующего максимума на измеренных спектрах отражения, что возможно связано с очень малой объемной долей серебра в полимере (до 1%).

### 3.2.2. Анализ ИК-спектров нанокompозитных пленок Ag/ПАН

Для изучения функционального состава нанокompозитных пленок Ag/ПАН были измерены и изучены их ИК-спектры [A5]. На рисунке 3.18 представлены характерные ИК-спектры пропускания акрилонитрила, полиакрилонитрила и нанокompозита Ag/ПАН.

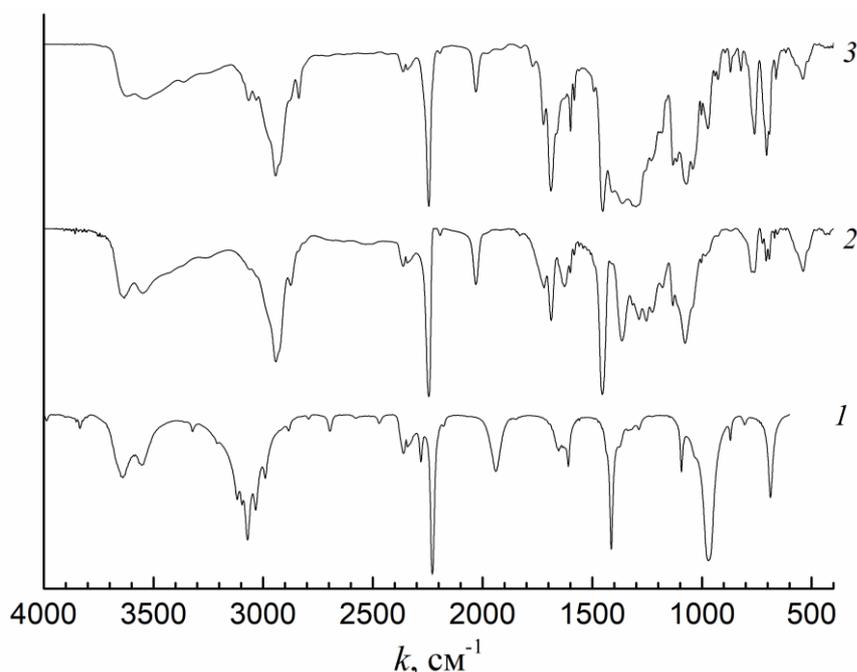


Рисунок 3.18. ИК-спектры АН (1), ПАН (2) и нанокompозита Ag/ПАН (3), полученного из смеси с 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$  и 15 мас.% ФИ.

Присутствие на спектре нанокompозитов полос поглощения в области 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$  и 1454  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связи

CN, соответственно, и сдвиг минимума от связи  $C\equiv N$  от 2230 к 2245  $\text{см}^{-1}$ , относительно спектра мономера, подтверждают полимеризацию акрилонитрила. Кроме полос поглощения, свойственных ПАН, на спектре наблюдаются минимумы при 1435-1260 и 820  $\text{см}^{-1}$  от функциональных групп  $\text{NO}_2$ , которые возникают вследствие диссоциации  $\text{AgNO}_3$  в АН при изготовлении реакционного раствора и его облучении УФ. Согласно работе [49] полоса поглощения вблизи 2030  $\text{см}^{-1}$  связана с взаимодействием ионов серебра с группами  $-\text{CN}$  полиакрилонитрила ( $\text{Ag-CN}$ ). Однако она наблюдается и в нанокompозитах  $\text{Ag/ПАН}$ , и в полиакрилонитриле без наночастиц серебра. Мы считаем, что это поглощение относится к связи  $C=N$  кетениминных групп, образование которых возможно в нашей системе [154].

В ИК-спектрах нанокompозитных пленок следует выделить минимум вблизи 970  $\text{см}^{-1}$ , связанный с колебанием двойной связи  $C=C$  акрилонитрила. Эта полоса поглощения характеризует наличие мономера в нанокompозитах  $\text{Ag/ПАН}$ , не вступившего в реакцию полимеризации. В данном случае остаточный акрилонитрил выступает в роли пластификатора полученных пленок. Содержание нитрата серебра и фотоинициатора в стартовой смеси заметно влияет на интенсивность полосы поглощения при 970  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 3.19). С увеличением концентрации соли металла глубина минимума на спектре растет, а с повышением содержания ФИ - уменьшается. Рост концентрации прекурсора серебра в исходной смеси «мешает» процессу полимеризации акрилонитрила, и нанокompозит получается более пластичным. При увеличении содержания фотоинициатора полимеризация мономера усиливается, и получается более хрупкая пленка. Следовательно, варьируя концентрации  $\text{AgNO}_3$  и ФИ в реакционном растворе, мы изменяем вязкость полимерной матрицы, а значит и коэффициент диффузии серебра в ней. Таким образом контролируется размер и плотность наночастиц серебра, что и наблюдалось при изучении морфологии нанокompозитных пленок  $\text{Ag/ПАН}$ .

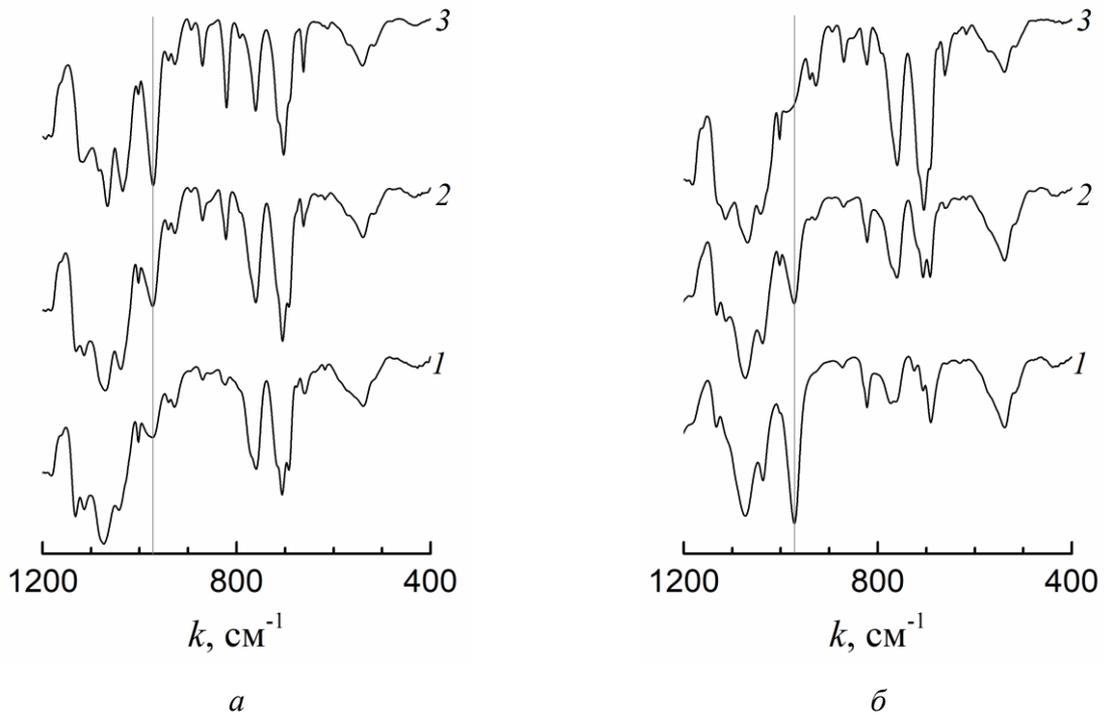


Рисунок 3.19. ИК-спектры нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при 15 мас.% ФИ с разной концентрацией  $\text{AgNO}_3$  (а), мас. %: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 25 и при 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$  с разной концентрацией ФИ (б), мас. %: 1 – 2, 2 – 5, 3 – 20.

При подробном анализе полосы поглощения в области  $2245 \text{ см}^{-1}$  от колебания связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  обнаружено, что ее форма зависит от концентрации нитрата серебра в исходной смеси. С повышением содержания  $\text{AgNO}_3$  у этой полосы появляются побочные минимумы, что говорит о возможном формировании комплекса нитрата серебра со связью  $\text{C}\equiv\text{N}$  мономера и полимера [155]. Данное обстоятельство может препятствовать процессу восстановления серебра и образованию металлических наночастиц.

### 3.2.3. Исследование спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света нанокompозитных пленок

Как известно [156], внедрение наночастиц металла в активную среду приводит к значительному усилению интенсивности люминесценции вследствие существования поверхностных плазмонов. К тому же поверхностные плазмоны также резко увеличивают интенсивность комбинационного рассеяния света.

Например, в работе [157] НЧ Ag, поглощенные одной молекулой родамина 6G, демонстрируют усиление рамановского рассеяния порядка  $10^{14}$ . Поэтому нами были проведены исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) чистого ПАН и нанокомпозитов Ag/ПАН [А5, Б16].

При изучении спектров ФЛ пленок ПАН без наночастиц серебра и нанокомпозитов Ag/ПАН обнаружен широкий максимум в области 560 нм, связанный с «универсальной» флуоресценцией полиакрилонитрила, подверженного деструкции [158]. Содержание исходных компонентов в реакционной смеси оказывало влияние на интенсивность этого максимума. На рисунке 3.20а представлены спектры фотолюминесценции чистого ПАН, полученного фотополимеризацией акрилонитрила при различной концентрации фотоинициатора. С увеличением содержания ФИ в мономере интенсивность ФЛ слегка возрастает. При добавлении в исходную смесь 2 мас.%  $\text{AgNO}_3$  происходит резкий скачок (примерно в 41 раз) интегральной интенсивности фотолюминесценции полимера, вследствие образования наночастиц серебра в матрице ПАН (рисунок 3.20б).

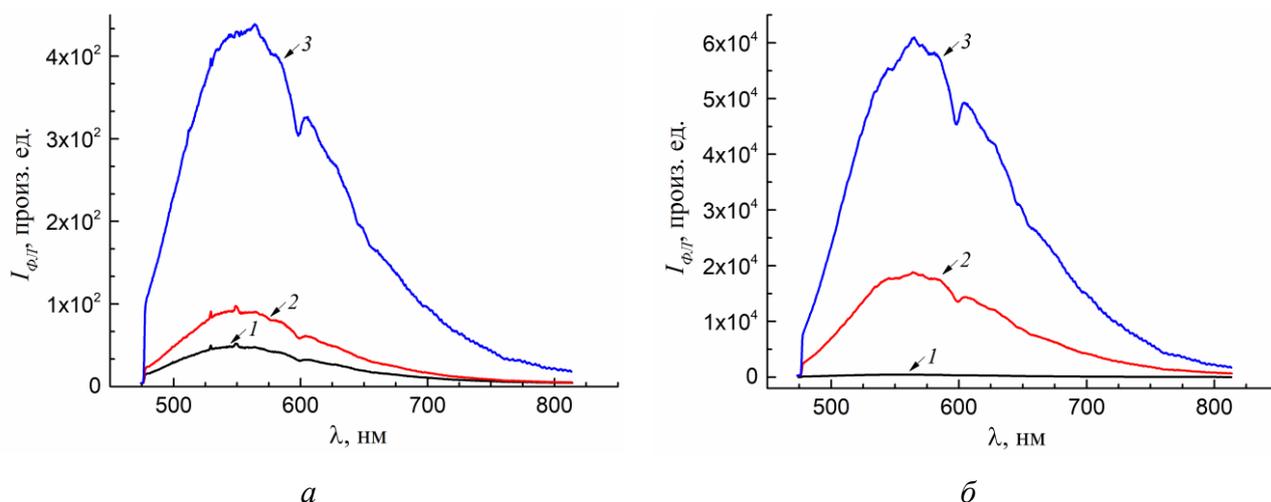


Рисунок 3.20. Спектры ФЛ ПАН (а) при разной концентрации ФИ, мас.‰: 1 – 0.5, 2 – 2, 3 – 15 и нанокомпозитов Ag/ПАН (б) при 15 мас.‰ ФИ с разной концентрацией  $\text{AgNO}_3$ , мас.‰: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 25.

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). Обнаруженное усиление фотолюминесценции ПАН в присутствии наночастиц серебра может быть использовано для создания новых солнечных концентраторов.

Спектры комбинационного рассеяния света снимали с использованием лазера на длине волны 632.8 нм, чтобы нивелировать влияние фотолюминесценции. На спектрах полиакрилонитрила без наночастиц серебра (рисунок 3.21а), полученного при 0.5 и 15 мас.% ФИ в стартовой смеси, наблюдаются типичные пики при 3000-2900, 2244 и 1455  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям функциональной группы СН, валентным колебаниям связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  и деформационным колебаниям группы СН, соответственно. Положения этих пиков коррелируют с представленными выше ИК-спектрами. На спектрах также присутствуют максимумы вблизи 1003, 1597, 1690 и 3070  $\text{см}^{-1}$ , которые едва заметны при 0.5 мас.% ФИ, но явно проявляются с увеличением его содержания в исходной смеси. Поэтому мы связываем эти максимумы с наличием в полимере продуктов распада ФИ.

Когда в матрице ПАН содержатся наночастицы серебра (рисунок 3.21б), интенсивность всех пиков на спектрах КРС резко возрастает (примерно в 8 раз), как и в случае с ФЛ. С дальнейшим ростом фактора заполнения наночастиц серебра в полимере (содержания нитрата серебра в стартовой смеси) пики продолжают увеличиваться. 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 [159] можно объяснить малыми значениями объемной доли металлических нановключений в полимерной матрице (до 1 %).

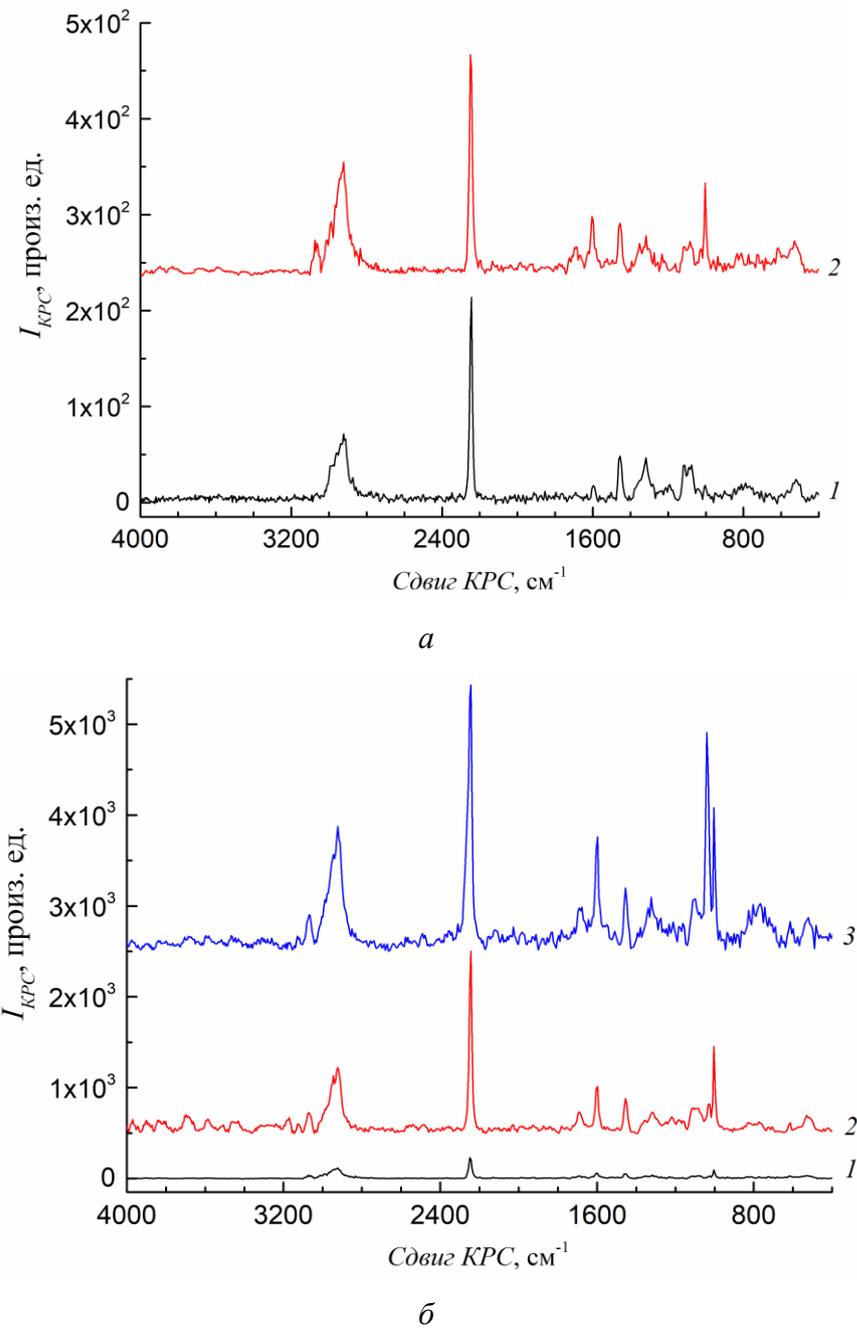


Рисунок 3.21. Спектры КРС ПАН (а) при разной концентрации ФИ, мас. %: 1 – 0,5, 2 – 15 и нанокмпозитов Ag/ПАН (б) при 15 мас. % ФИ с разной концентрацией  $AgNO_3$ , мас. %: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 25.

Максимум при 1039  $cm^{-1}$  на спектрах комбинационного рассеяния света нанокмпозитных пленок Ag/ПАН приписывается к колебаниям групп  $NO_2$ , которые присутствуют в образцах, как результат диссоциации нитрата серебра в акрилонитриле и облучения раствора УФ.

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

### **3.3. Электрические свойства нанокомпозитов Ag/ПАН**

Как упоминалось в главе 1, металлополимерные нанокомпозиты привлекают большой научный интерес из-за их потенциальных применений в электростатическом рассеянии зарядов, экранировке электромагнитных помех и радиопомех. Обнаружено, что в полимерах с металлическими наночастицами диэлектрическая проницаемость достигает высоких значений, что дает возможность использования таких материалов в электронике и СВЧ-технике [160]. К тому же, такие материалы можно использовать в качестве электрически проводящих клеев и элементов схем в микроэлектронике. В связи с этим нами были изучены частотная зависимость проводимости и диэлектрической проницаемости полученных нанокомпозитных пленок Ag/ПАН [А3, А4, Б12, Б13].

#### **3.3.1. Диэлектрическая спектроскопия нанокомпозитов Ag/ПАН**

Диэлектрические релаксации в металлополимерных нанокомпозитах можно изучать, используя спектроскопию диэлектрической проницаемости. Однако при исследовании таких материалов, где диэлектрическая проницаемость на низких частотах электрического поля может достигать значений более 1000, существует проблема обнаружения и идентификации релаксаций. Дело в том, что в этом случае релаксации скрыты из-за присутствия в диэлектрической матрице электропроводящих включений. Поэтому для их выявления применяют обратную величину комплексной диэлектрической проницаемости - электрический модуль [161, 162].

На рисунке 3.22 показаны зависимости реальной и мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты приложенного электрического поля.

Явно видно, что проницаемость растет с повышением объемной доли наночастиц серебра (концентрации прекурсора серебра в стартовой смеси) и температуры измерения. Резкий спад вещественной составляющей (рисунок 3.22а и 3.22в) от высоких ( $\sim 1000$ ) до нормальных значений с возрастанием частоты при 323К, а также 20 мас.%  $\text{AgNO}_3$  свидетельствует о диэлектрической релаксации в нанокompозитных пленках  $\text{Ag}/\text{ПАН}$ . Тем не менее, на мнимой составляющей не наблюдается максимума диэлектрических потерь (рисунок 3.22б и 3.22г).

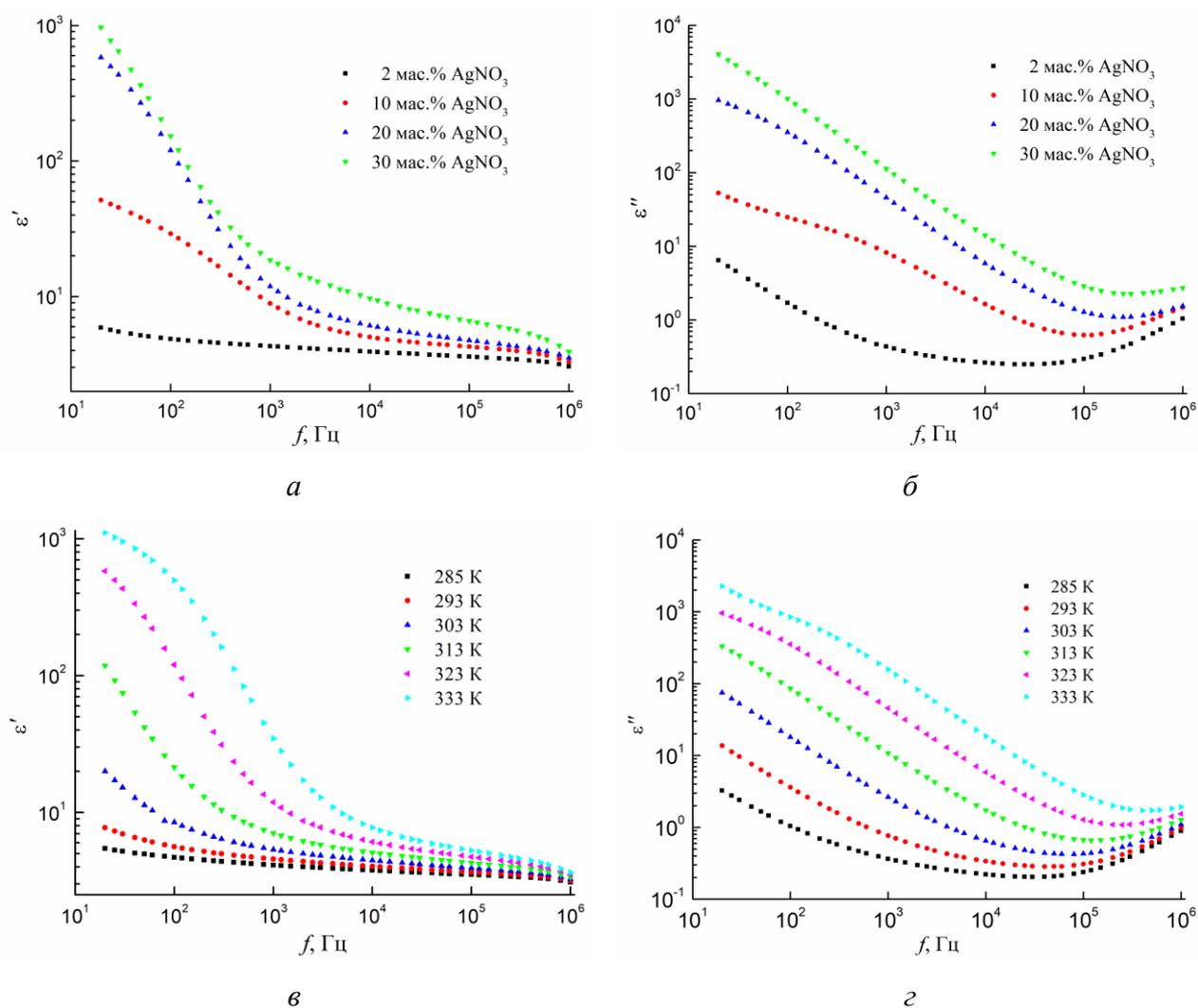


Рисунок 3.22. Зависимости реальной (*a*, *в*) и мнимой (*б*, *г*) частей диэлектрической проницаемости от частоты переменного тока нанокompозитов  $\text{Ag}/\text{ПАН}$ , полученных из смеси с разной концентрацией нитрата серебра при температуре измерения 323 К (*a*, *б*) и нанокompозита  $\text{Ag}/\text{ПАН}$ , полученного из смеси с 20 мас.%  $\text{AgNO}_3$  и 15 мас.% ФИ при различных температурах измерения (*в*, *г*).

Наблюдаемое увеличение диэлектрической проницаемости с ростом объемной доли наночастиц серебра в матрице ПАН не противоречит теориям эффективных сред и экспериментальным результатам других работ по исследованию аналогичных материалов [16, 163]. Повышение температуры измерения способно увеличивать сегментальную подвижность молекул полимера, что, вероятно, приводит к росту диэлектрической проницаемости.

Вообще, в полимерных композитах существуют диэлектрические релаксации, что хорошо показано в работах [163, 164, 165]. Полимеры, как правило, изоляционные материалы и поляризуются при приложении электрического поля. Разные полярные сегменты в полимере разворачиваются в направлении приложенного переменного электрического поля, и в них появляются напряжения, что приводит к возникновению диэлектрических релаксаций. Наличие электропроводящих нановключений сильно меняет ситуацию. В металлополимерных нанокompозитах границы раздела между металлическими наночастицами и матрицей приводят к появлению межфазной поляризации (эффекту Максвелла-Вагнера). Носители заряда мигрируют под воздействием приложенного электрического поля и скапливаются на границе раздела между фазами с резко отличающимися проводимостями и диэлектрическими проницаемостями. В итоге образуются большие диполи на поверхности наночастиц металла, которые влекут за собой возникновение межфазной поляризации. Данная релаксация определяется диэлектрической проницаемостью и удельной электропроводностью компонентов, входящих в состав гетерогенного материала. В полимерных композитах образованные диполи сильно инертны, поэтому эта релаксация проявляется в диапазоне низких частот, будучи самой медленной из всех возникающих диэлектрических процессов. Наблюдаемые большие значения диэлектрической проницаемости, которые быстро спадают с увеличением частоты поля, в нанокompозитных пленках Ag/ПАН являются следствием именно эффекта Максвелла-Вагнера.

Когда для истолкования межфазной поляризации используется электрический модуль, то резкий скачок диэлектрической проницаемости

минимизируется, а проблемы влияния таких факторов, как омичность контакта, инжекция пространственного заряда и природа электродов, «скрывающие» релаксацию на дисперсии диэлектрической проницаемости, легко решаются и даже игнорируются [166].

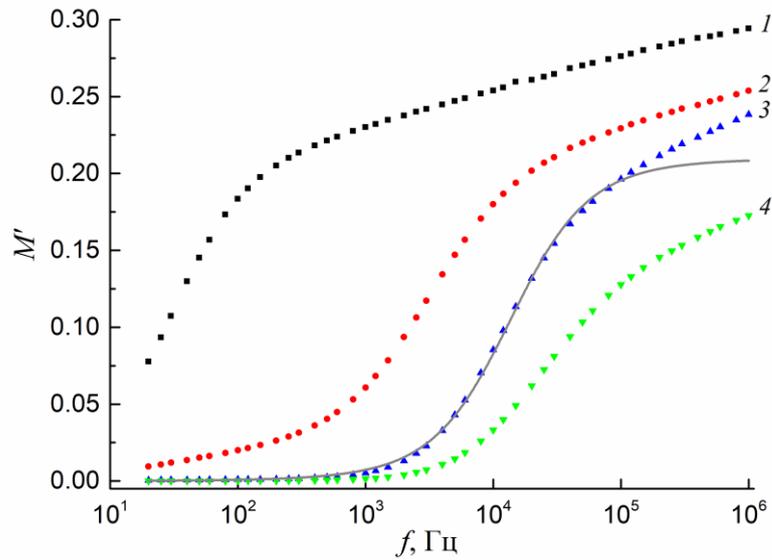
Электрический модуль (обратная комплексная диэлектрическая проницаемость),  $M^*$  вычисляется согласно следующему выражению:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'', \quad j = (-1)^{1/2}, \quad (3.8)$$

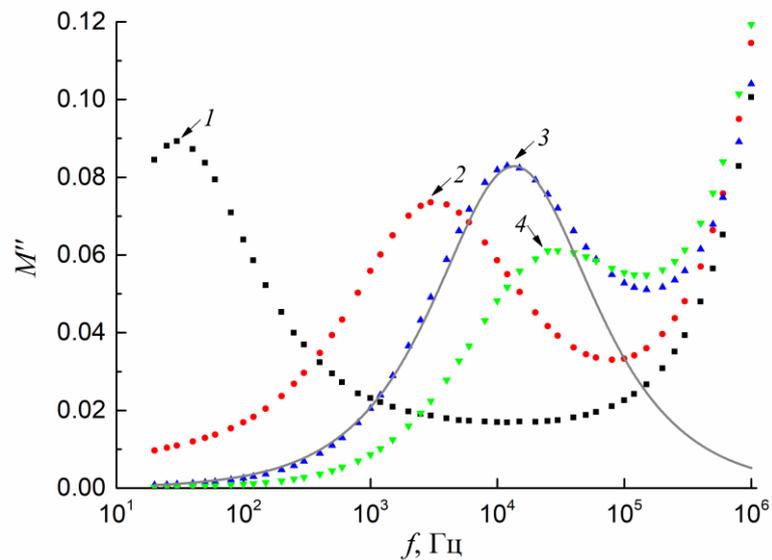
где  $M'$  и  $M''$  - реальная и мнимая части электрического модуля, а  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  - реальная и мнимая части диэлектрической проницаемости.

На рисунках 3.23 и 3.24 показаны частотные зависимости электрического модуля нанокompозитных пленок Ag/ПАН, где явно отображено релаксационное поведение. Наблюдаемая зависимость объясняется межфазной поляризацией (эффектом Максвелла-Вагнера).

При повышении объемной доли наночастиц серебра (концентрации соли металла в стартовой смеси) и температуры измерения реальная часть электрического модуля ( $M'$ ) скачкообразно уменьшается, как результат роста вещественной части диэлектрической проницаемости. Подобная частотная зависимость обнаружена в других работах по исследованию композитов на базе полимеров с проводящими включениями [163, 167, 168]. Резкое изменение модуля от низких до высоких значений говорит о релаксационном процессе, который проявляется на дисперсии мнимой части электрического модуля ( $M''$ ) в виде максимума потерь (рисунки 3.23б и 3.24б). 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 [169], так и другими работами по изучению диэлектрических свойств подобных материалов [167, 170].



а

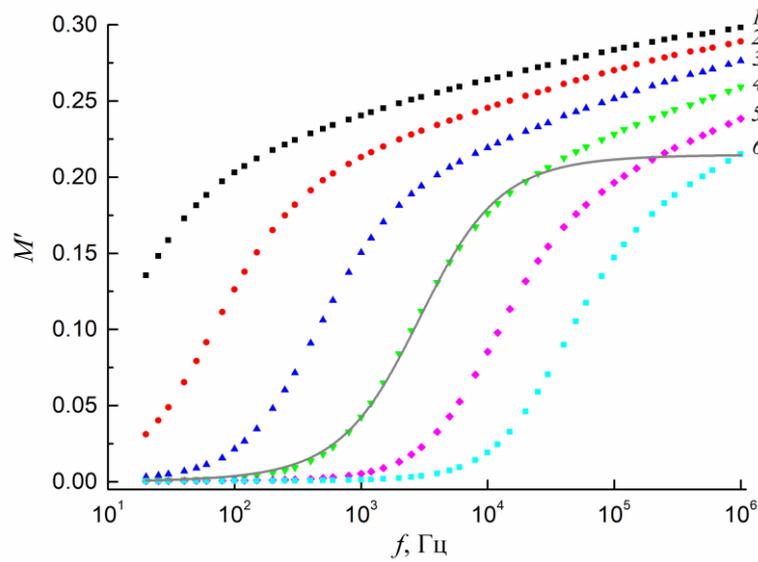


б

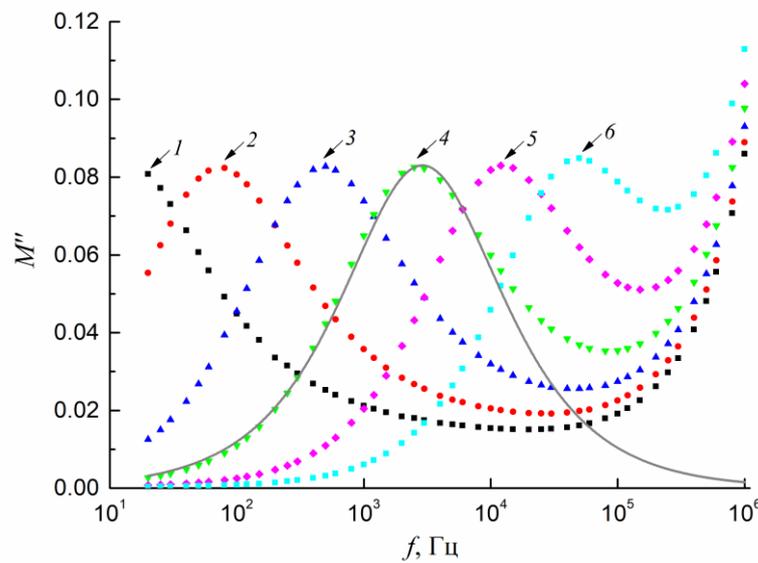
Рисунок 3.23. Зависимости реальной (а) и мнимой (б) частей электрического модуля от частоты переменного тока нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при разной концентрации  $\text{AgNO}_3$ , мас. %: 1 – 2, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30. Температура измерения = 323 К. Сплошными линиями изображены аппроксимирующие кривые согласно модели Коула-Дэвидсона.

Сдвиг пика к высоким частотам с ростом содержания прекурсора серебра в стартовой смеси можно отнести к вероятному увеличению собственной проводимости металлических наночастиц [169]. При исследовании морфологии нанокompозитных пленок Ag/ПАН найдено, что, увеличивая количество соли металла в реакционном растворе, мы получаем более крупные наночастицы

серебра. В свою очередь электропроводность наночастиц может отличаться от проводимости объемного серебра и быть размерно-зависимой. Таким образом рост размера металлических нановключений может приводить к повышению их проводимости.



а



б

Рисунок 3.24. Зависимости реальной (а) и мнимой (б) частей электрического модуля от частоты переменного тока нанокompозита Ag/ПАН, полученного из смеси с 20 мас.%  $\text{AgNO}_3$  и 15 мас.% ФИ при различных температурах измерения, К: 1 – 285, 2 – 293, 3 – 303, 4 – 313, 5 – 323, 6 – 333. Сплошными линиями изображены аппроксимирующие кривые согласно модели Коула-Дэвидсона.

Дисперсии электрического модуля не описываются фундаментальной моделью Дебая [171]. Наблюдаемые максимумы потерь шире и интенсивнее, чем при дебаевском процессе релаксации. Из уравнений Максвелла-Вагнера-Силларса [172], основанных на простой релаксации Дебая, также получаются более узкие и интенсивные пики [164]. И модель Дебая, и уравнения Максвелла-Вагнера-Силларса описывают процесс только с одним временем релаксации, что, по-видимому, не подходит для наших нанокompозитных пленок Ag/ПАН.

При анализе диэлектрических свойств полимерных материалов зачастую применяют формулы Коула-Коула [173], Коула-Дэвидсона [174], Гавриляка-Негами [175] и Кольрауша-Уильямса-Уоттса [176]. Все эти подходы рассматривают процессы с некоторым распределением времен релаксации. Они, по сути, равнозначны, что подтверждено численными методами. Основываясь на результатах работ [167, 168], для объяснения дисперсии электрического модуля нами была использована модель Коула-Дэвидсона в представлении  $M$ . Согласно этой модели мнимая и реальная часть электрического модуля имеют следующий вид:

$$M' = \frac{M_\infty M_s [M_s + (M_\infty - M_s)(\cos\varphi)^\gamma \cos\gamma\varphi]}{M_s^2 + (M_\infty - M_s)(\cos\varphi)^\gamma [2M_s \cos\gamma\varphi + (M_\infty - M_s)(\cos\varphi)^\gamma]}, \quad (3.9)$$

$$M'' = \frac{M_\infty M_s (M_\infty - M_s)(\cos\varphi)^\gamma \sin\gamma\varphi}{M_s^2 + (M_\infty - M_s)(\cos\varphi)^\gamma [2M_s \cos\gamma\varphi + (M_\infty - M_s)(\cos\varphi)^\gamma]}, \quad (3.10)$$

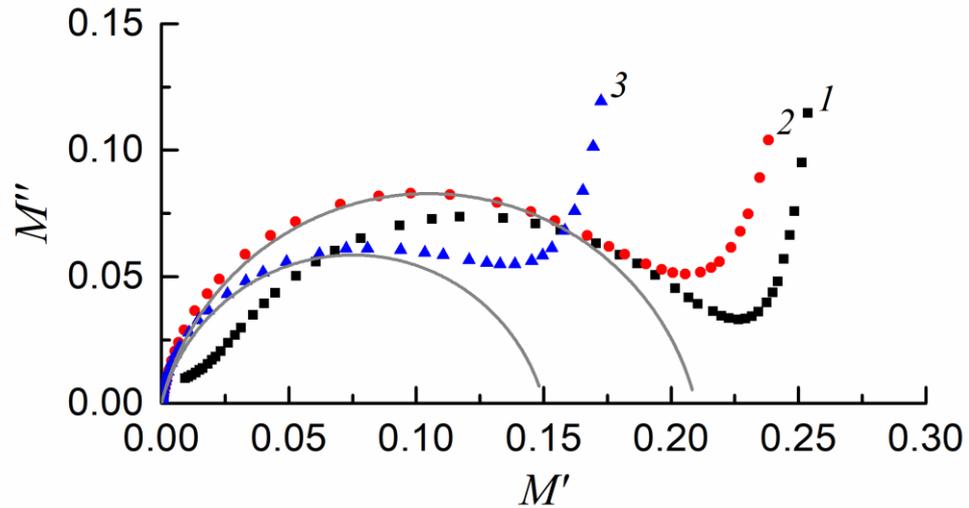
где  $M_s$  и  $M_\infty$  - значения  $M'$ , когда  $\omega \rightarrow 0$  и  $\omega \rightarrow \infty$ , соответственно,

$$0 < \gamma \leq 1, \quad \operatorname{tg}\varphi = \omega\tau, \quad \omega_{max}\tau = \operatorname{tg}\left(\frac{1}{\gamma+1} \frac{\pi}{2}\right). \quad (3.11)$$

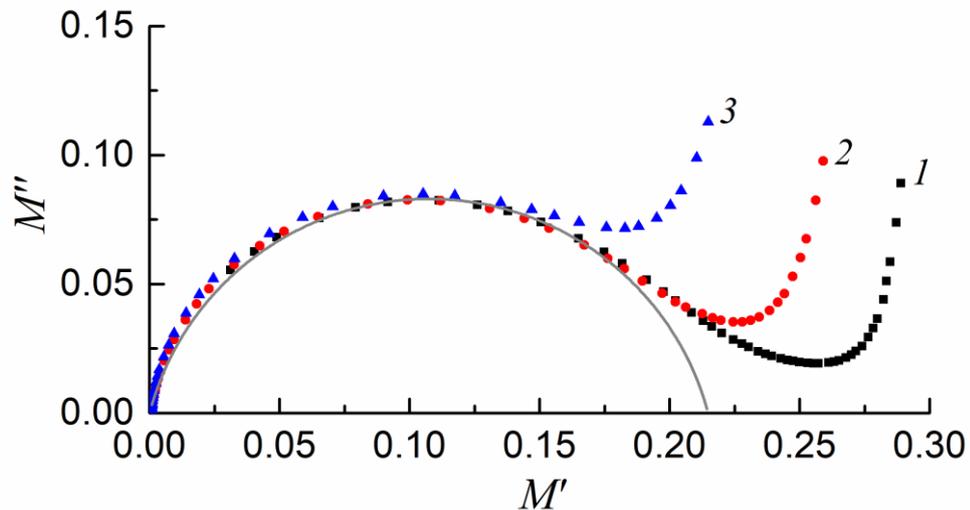
Отметим, что в уравнении (3.11)  $\omega_{max}$  - частота максимума потерь на зависимости  $\varepsilon''(f)$  ( $\omega_{max} = 2\pi f_{\varepsilon,max}$ ), а  $\tau$  - время релаксации, связанное с постоянным электрическим полем (иногда обозначают как  $\tau_\varepsilon$ ). Время релаксации, связанное с постоянным вектором смещения можно рассчитать как  $\tau_M = (M_s/M_\infty)\tau_\varepsilon$ , а

положение пика релаксации на кривой  $M''$  как  $f_{M,max} = (M_\infty/M_s) f_{\epsilon,max}$  [164]. Параметр  $\gamma$  определяет ширину максимума распределения времен релаксации, и при  $\gamma = 1$  имеет место только одно время релаксации (чисто дебаевский процесс релаксации).

На рисунке 3.25 представлены зависимости мнимой части электрического модуля от вещественной (уравнения Коула-Коула).



*a*



*б*

Рисунок 3.25. Графическая зависимость уравнения Коула-Коула нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при разной концентрации  $\text{AgNO}_3$  в исходной смеси, мас. %: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30 (*a*) и нанокompозита Ag/ПАН, полученного из смеси с 20 мас. %  $\text{AgNO}_3$  и 15 мас. % ФИ при различных температурах измерения: 1 – 293, 2 – 313, 3 – 333 К (*б*). Сплошными линиями изображены аппроксимирующие кривые согласно модели Коула-Дэвидсона.

Слегка сдавленные полукруги соответствуют процессам с небольшими распределениями времени релаксации. Почти для всех образцов экспериментальные точки выходят из начала координат, что говорит об отсутствии в нанокompозитных пленках какого-либо другого процесса релаксации в области более низких частот. Изменение радиуса полукругов отражает влияние объемной доли наночастиц серебра в матрице ПАН.

Модель Коула-Дэвидсона хорошо описывает экспериментальные кривые (рисунки 3.23-3.25). Из аппроксимации экспериментальных точек нами были определены параметры модели:  $\gamma$  и  $\tau_M$  (таблица 3.1). Все значения  $\gamma$  больше 0.59, что говорит о довольно узких распределениях времен релаксации. С ростом объемной доли наночастиц серебра в полимерной матрице показатель  $\gamma$  стремится к увеличению, указывая на приближение релаксационного процесса к чисто дебаевскому.

Таблица 3.1. Значения коэффициента  $\gamma$  и времен релаксации  $\tau_M$ , полученные из модели Коула-Дэвидсона при разных концентрациях  $\text{AgNO}_3$ .

T, K	10 мас.% $\text{AgNO}_3$		20 мас.% $\text{AgNO}_3$		30 мас.% $\text{AgNO}_3$	
	$\gamma$	$\tau_M, \text{s}$	$\gamma$	$\tau_M, \text{s}$	$\gamma$	$\tau_M, \text{s}$
285	0.591	$1.12 \cdot 10^{-1}$	0.700	$4.08 \cdot 10^{-2}$	0.762	$1.19 \cdot 10^{-2}$
293	0.711	$2.36 \cdot 10^{-2}$	0.810	$9.37 \cdot 10^{-3}$	0.766	$4.32 \cdot 10^{-3}$
303	0.744	$1.28 \cdot 10^{-3}$	0.837	$1.53 \cdot 10^{-3}$	0.786	$8.70 \cdot 10^{-4}$
313	0.711	$4.45 \cdot 10^{-4}$	0.838	$2.91 \cdot 10^{-4}$	0.811	$1.66 \cdot 10^{-4}$
323	0.692	$1.68 \cdot 10^{-4}$	0.851	$5.23 \cdot 10^{-5}$	0.843	$3.18 \cdot 10^{-5}$
333	0.698	$1.22 \cdot 10^{-4}$	0.879	$1.05 \cdot 10^{-5}$	0.887	$7.29 \cdot 10^{-6}$

Рост температуры измерения вызывает снижение времени релаксации для всех образцов. Это очевидно, т.к. тепловая энергия помогает движению образовавшихся диполей на поверхности наночастиц серебра в переменном электрическом поле [167]. С возрастанием объемной доли наночастиц серебра в ПАН также обнаружено падение времени релаксации, как результат смещения положения максимума потерь к более высоким частотам. На рисунке 3.26 показаны зависимости времени релаксации от обратной величины температуры, которые хорошо аппроксимируются прямыми в координатах Аррениуса (за

исключением пленки Ag/ПАН, полученной из смеси с 10 мас.% AgNO<sub>3</sub>). Согласно работе [167] время релаксации можно представить как:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT), \quad (3.12)$$

где  $\Delta E$  – энергия активации релаксационного процесса,  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – температура. Значения  $\Delta E$ , полученные из линейной аппроксимации и уравнения (3.12), составили 1.41 и 1.28 эВ для пленок, полученных при 20 и 30 мас.% AgNO<sub>3</sub>, соответственно.

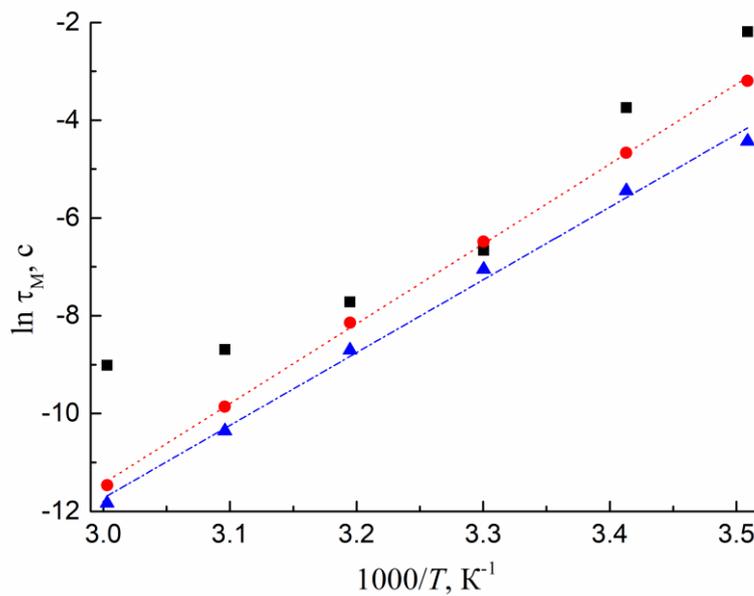


Рисунок 3.26. Зависимость логарифма времени релаксации от  $1/T$  для нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при 10 (■), 20 (●) и 30 (▲) мас.% AgNO<sub>3</sub>.

В области высоких частот экспериментальные точки расходятся с теоретическими кривыми, полученными согласно модели Коула-Дэвидсона, что можно объяснить вероятным появлением другого процесса релаксации. Такой характер наблюдался при всех температурах измерения и для всех нанокompозитных пленок. Отметим, что вид частотной зависимости мнимой части электрического модуля на высоких частотах у нанокompозитов аналогичен зависимости  $M''$  для полимера без наночастиц серебра. Таким образом в высокочастотной области диэлектрическая проницаемость пленок определяется матрицей ПАН. В полиакрилонитриле присутствуют полярные функциональные

группы CN, которые создают собственные дипольные моменты. Поэтому в полимере может проявляться дипольная поляризация, а резкое повышение мнимой части электрического модуля (рисунки 3.23б и 3.24б) в диапазоне высоких частот для полиакрилонитрила без и с наночастицами серебра, вероятно, связано с низкочастотным краем максимума потерь от этой поляризации. Тем не менее, чтобы убедиться в этом, нам необходимы измерения диэлектрической проницаемости при более высоких частотах.

### 3.3.2. AC-проводимость в нанокompозитах Ag/ПАН

Нами были исследованы частотные зависимости проводимости нанокompозитных пленок Ag/ПАН при различном времени УФ-облучения исходного реакционного раствора нитрата серебра и фотоинициатора в акрилонитриле (рисунок 3.27).

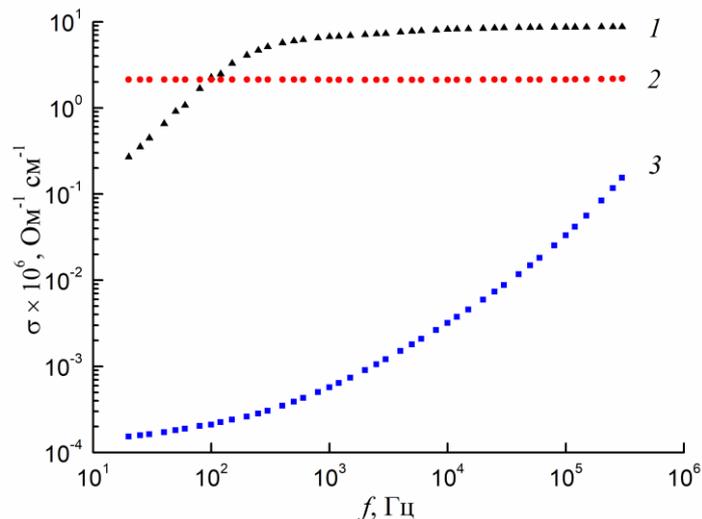


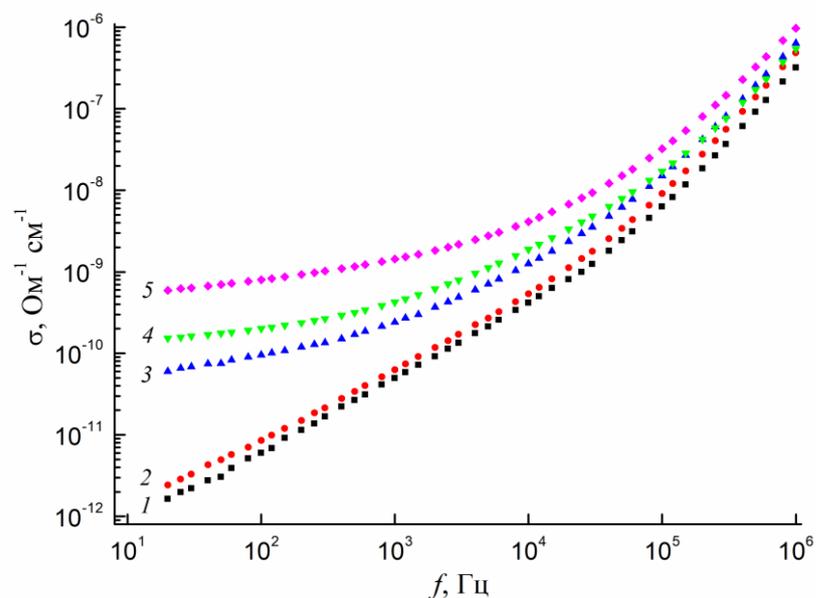
Рисунок 3.27. Частотная зависимость проводимости нанокompозитов Ag/ПАН, полученных из смеси с 10 мас.%  $\text{AgNO}_3$  и 15 мас.% ФИ при разном времени УФ полимеризации, минуты: 1 – 0, 2 – 10 и 3 – 45.

Для получения твердых пленок достаточно облучать смесь в течение 10 минут. Однако проводимость нанокompозитов заметно снижается с увеличением времени УФ-полимеризации и выходит в насыщение только после 45 минут, уменьшается

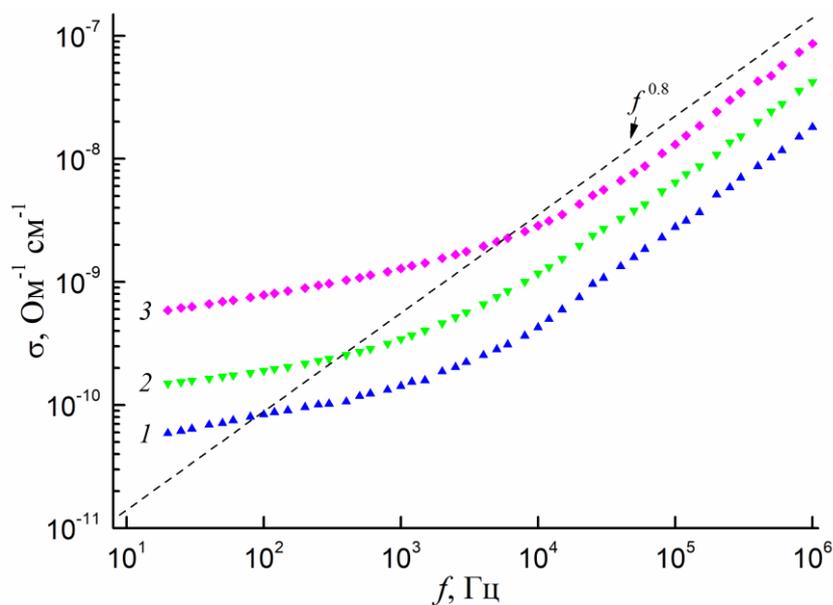
на 4 порядка по сравнению с первоначальной. Наблюдаемый эффект можно объяснить частичной фотополимеризацией мономера за первые 10 минут, а полученные пленки в этом случае имеют высокую ионную проводимость, как и исходная реакционная смесь. Напротив, при временах УФ-облучения более 45 минут мономер почти весь преобразуется в полимер. Далее мы изучали частотные зависимости *ac*-проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) нанокompозитных пленок Ag/ПАН, полученных при времени экспозиции УФ в течение 90 минут.

На рисунке 3.28а представлены частотные зависимости проводимости при температуре измерения 293 К пленок Ag/ПАН, полученных из реакционного раствора с различным содержанием нитрата серебра. Здесь же изображена проводимость полиакрилонитрила без наночастиц серебра. При частотах ниже  $2 \cdot 10^4$  Гц проводимость чистого полимера описывается законом  $f^{0.9}$ , что согласно [177] свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда. С увеличением температуры измерения на кривой проводимости ПАН без наночастиц в диапазоне низких частот наблюдался участок с  $\sigma_{ac} \sim f^{0.4}$  (здесь не показано), что, на наш взгляд, объясняется возрастанием вклада в частотную зависимость проводимости на постоянном токе  $\sigma_{dc}$ , которая при 293 и 333 К  $\sigma_{dc}$  равна  $2 \cdot 10^{-13}$  и  $3 \cdot 10^{-11}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, соответственно. В области частот выше  $2 \cdot 10^4$  Гц проводимость чистого полиакрилонитрила также подчинялась степенному закону, однако показатель  $p$  менялся от 1.7 до 1.5 с ростом температуры измерения. Предполагается, что на частотах выше  $10^6$  Гц проводимость должна описываться степенным законом с  $p = 2$ , связанным с оптическими переходами [115] или поглощением однофононной акустической модой, которое разрешено вследствие разупорядочения [178].

В диапазоне высоких частот характер проводимости нанокompозитных пленок Ag/ПАН близок к  $\sigma$  полиакрилонитрила без наночастиц серебра. Напротив, в низкочастотной области с увеличением объемной доли серебра в полимерной матрице (содержания AgNO<sub>3</sub> в стартовой смеси) наблюдается слабая зависимость проводимости от частоты приложенного электрического поля.



а



б

Рисунок 3.28. Частотная зависимость проводимости нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных при 15 мас.% ФИ и разной концентрации  $\text{AgNO}_3$  с учетом проводимости полимера (а), мас. %: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 и без учета проводимости полимера (б), мас. %: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30.

Пунктиром изображена зависимость  $A \cdot f^{0.8}$  при произвольном значении коэффициента  $A$ .

На рисунке 3.28б показаны кривые без вклада проводимости матрицы ПАН в  $\sigma$  пленок Ag/ПАН. Данные частотные зависимости отражают поведение проводимости, связанное только с присутствием в полимерной матрице нановключений серебра. В области  $10^3$ - $10^6$  Гц эта проводимость хорошо

описывается степенным законом  $f^{0.8}$ , что характерно для прыжкового механизма переноса заряда [115, 179]. Согласно проведенному литературному обзору частотную проводимость металлополимерных композитов можно представить как:

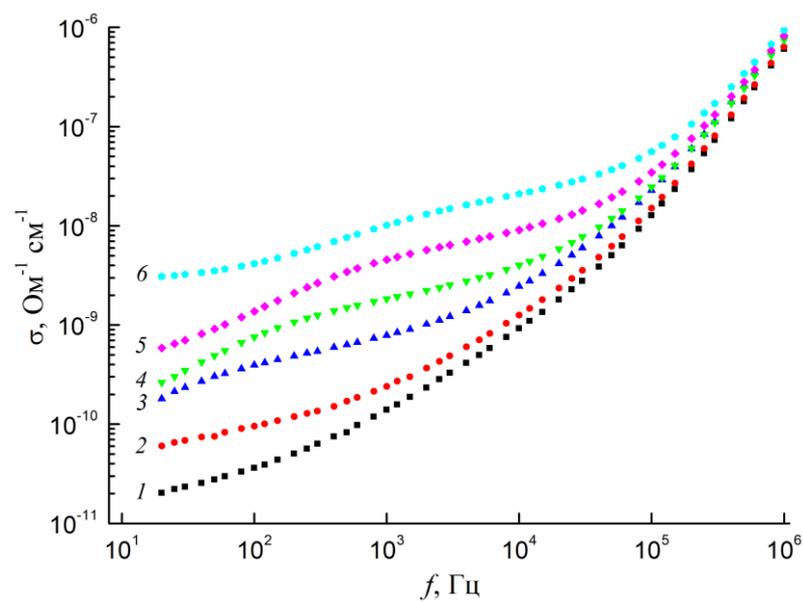
$$\sigma_{ac} \approx \sigma_{dc} + A \omega^p, \quad (3.13)$$

где  $\sigma_{dc}$  - проводимость на постоянном токе,  $\omega = 2\pi f$  - угловая частота,  $A$  и  $p$  - параметры, зависящие от температуры и объемной доли металла. Для наших образцов показатель  $p$  примерно равен 0.8. Участок слабой зависимости проводимости от частоты объясняется существенным влиянием проводимости на постоянном токе, которая значительно больше слагаемого  $A \omega^{0.8}$  в этом диапазоне частот. Измеренные значения  $\sigma_{dc}$  повышаются от  $5.68 \cdot 10^{-13}$  до  $4.07 \cdot 10^{-10}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> с ростом объемной доли серебра в полиакрилонитриле от приблизительно 0.08 до 0.7 % (содержания AgNO<sub>3</sub> в стартовой реакционной смеси от 2 до 30 мас.%).

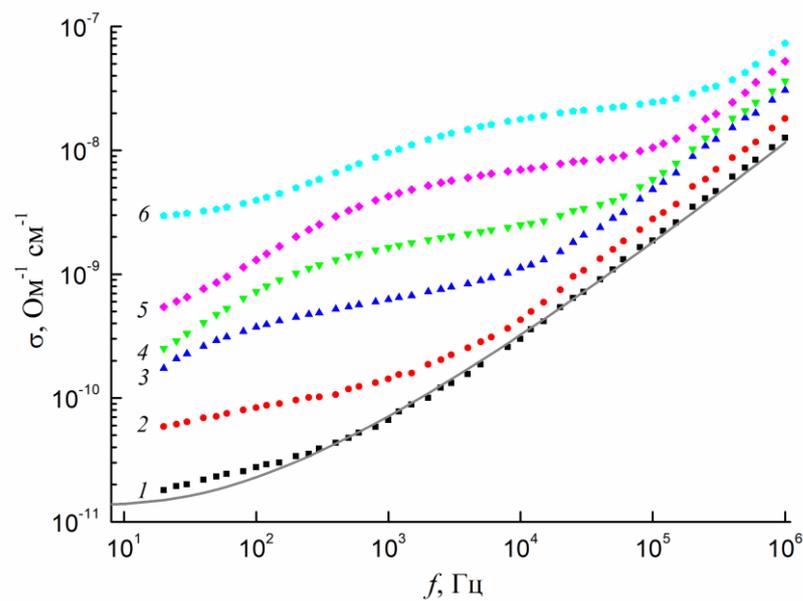
При изучении проводимости нанокompозитных пленок Ag/ПАН при различных температурах измерения (рисунок 3.29) обнаружено, что на частотных зависимостях с ростом температуры в диапазоне низких и средних частот наблюдается некоторая «аномальная» область, которая не подчиняется выражению 3.13. Согласно работе [167], а также 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  $2.38 \cdot 10^{-9}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, что приводит, как и при росте объемной доли серебра в полиакрилонитриле, к уменьшению области степенной зависимости  $f^{0.8}$  (рисунок 3.29б).

АС-проводимость нанокompозитов явно зависит от частоты приложенного электрического поля и температуры измерения. Тем не менее влияние температуры особо заметно при низких частотах, а в высокочастотном диапазоне значения  $\sigma_{ac}$  очень близкие. При низких частотах приложенного поля носители заряда дрейфуют на большие расстояния с увеличением температуры, и проводимость сохраняет почти постоянные значения. С ростом частоты средний пробег носителей заряда снижается, и после достижения определенной пороговой

частоты  $f_c$  проводимость начинает подчиняться закону  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ . Эта пороговая частота  $f_c$  зависит от температуры и объемной доли металла [168, 180, 181], что согласуется с нашими результатами.



а



б

Рисунок 3.29. Частотная зависимость проводимости нанокompозита Ag/ПАН, полученного при 10 мас.% AgNO<sub>3</sub> и 15 мас.% ФИ с учетом (а) и без учета (б) проводимости полимера при различных температурах: 1 – 285, 2 – 293, 3 – 303, 4 – 313, 5 – 323, 6 – 333 К. Сплошной линией изображена теоретическая кривая согласно модели Дюре.

В общем случае в металлополимерных нанокompозитах проводимость электрического тока может осуществляться по следующим механизмам:

- 1) ионная проводимость за счет ионов, распределенных в полимерной матрице;
- 2) собственная электронная проводимость полимера;
- 3) электронная проводимость в цепочке контактирующих наночастиц металла (металлический режим);
- 4) туннелирующая проводимость электронов между изолированными металлическими наночастицами (диэлектрический режим).

Ионная проводимость полимера может проявляться только на низких частотах и, вероятно, она также дает вклад в обнаруженный участок степенной зависимости  $f^{0.4}$  при росте температуры для полиакрилонитрила без наночастиц серебра. В высокочастотной области проводимость чистого полимера и нанокompозитных пленок Ag/ПАН имеют один и тот же порядок. Это нельзя объяснить ионной проводимостью, т.к. подвижность ионов намного меньше подвижности электронов. К тому же, полиакрилонитрил является ковалентным соединением, поэтому присутствие ионов в наших нанокompозитных пленках возможно только за счет примесей в полимере или вследствие диссоциации нитрата серебра в реакционной смеси.

При высоких объемных долях металла в диэлектрической матрице происходит резкий рост проводимости за счет образования трехмерной проводящей цепочки из соприкасающихся наночастиц (перколяция). Однако наши образцы имеют очень низкие объемные доли серебра (до 1 %), что намного меньше порога перколяции [21, 22, 96, 101]. Поэтому в нанокompозитных пленках Ag/ПАН проводимость электрического тока может осуществляться только за счет туннелирования электронов между изолированными наночастицами серебра (прыжковая проводимость), что и обнаружено на частотных зависимостях.

Согласно работам [167, 181] для описания проводимости на переменном токе металлополимерных композитов применяют модель случайных потенциальных барьеров (также называемую симметричной прыжковой моделью), предложенную Dуге [126]. Эта модель подразумевает

невзаимодействующие носители заряда, прыжки которых допускаются только до ближайшего «соседа». Скорость прыжков (вероятность прыжков в единицу времени) считается симметричной, т.е. одинаковой для прыжков вперед или назад между двумя локализованными состояниями. Предполагается, что преодолеваемый барьер (энергия активации) меняется случайным образом. При низких температурах носитель заряда большую часть времени находится в потенциальной яме. Иногда он случайно получает достаточно тепловой энергии, чтобы прыгнуть в некоторую соседнюю яму, отделенную низким или узким потенциальным барьером. При этом вероятность прыжка в единицу времени равна  $\exp(-E_a/kT)$ , где  $E_a$  - энергия активации. Из этой модели следует, что реальная часть  $ac$ -проводимости определяется как:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\sigma_{dc}\omega\tau \arctan(\omega\tau)}{\frac{1}{4}\ln^2(1+\omega^2\tau^2) + (\arctan(\omega\tau))^2}, \quad (3.14)$$

где  $\sigma_{dc}$ ,  $\omega$  и  $\tau$  - проводимость на постоянном токе, угловая частота и время релаксации (среднее время прыжка), соответственно. Частотные зависимости проводимости нанокompозитных пленок Ag/ПАН хорошо аппроксимируются выражением 3.14 (рис 3.29б). В качестве подгоночного параметра выступало время релаксации. Полученные времена согласуются со значениями  $\tau_M$ , оцененными из модели Коула-Дэвидсона [174] в исследованиях диэлектрической дисперсии. Они также хорошо аппроксимируются прямой в координатах Аррениуса, кроме нанокompозита, полученного при 10 мас.% AgNO<sub>3</sub> (рисунок 3.30). Из линейной аппроксимации и экспоненциального уравнения (3.12) для времени релаксации были найдены значения энергий активации релаксационного процесса  $\Delta E$ , которые составили 1.04 и 0.97 эВ для образцов, изготовленных при 20 и 30 мас.% нитрата серебра, соответственно. Обнаруженное согласование моделей Dyre и Коула-Дэвидсона говорит в пользу их применимости для объяснения электрических свойств нанокompозитов Ag/ПАН.

Согласно работе [182] проводимость на постоянном токе и найденное нами время релаксации связано соотношением:

$$\sigma_{dc} = p\Delta\varepsilon\varepsilon_0/\tau, \quad (3.15)$$

где  $\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  и  $p$  – независимая от температуры постоянная близкая к единице. Из этого выражения следует, что время релаксации и проводимость на постоянном токе имеют одну и ту же энергию активации.

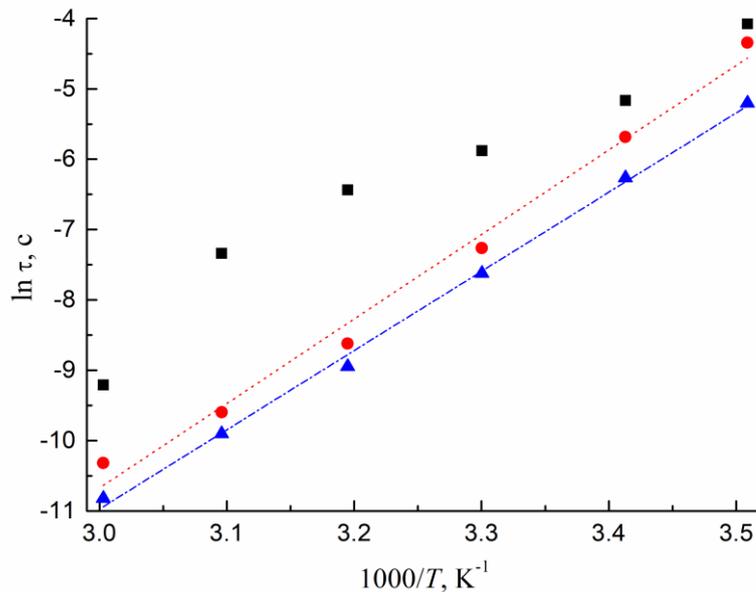


Рисунок 3.30. Зависимость логарифма времени релаксации от  $1/T$  для нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при 10 (■), 20 (●) и 30 (▲) мас.% AgNO<sub>3</sub>.

На рисунке 3.31 представлены зависимости  $dc$ -проводимости нанокompозитных пленок Ag/ПАН, полученных при 20 и 30 мас.% AgNO<sub>3</sub> 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  $\sigma_{dc}$  (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  $\tau$ , что подтверждает найденную пропорциональность между проводимостью на постоянном токе и временем релаксации в уравнении 3.15, а также идею о термоактивированной  $dc$ -проводимости, предложенную в модели Dуге.

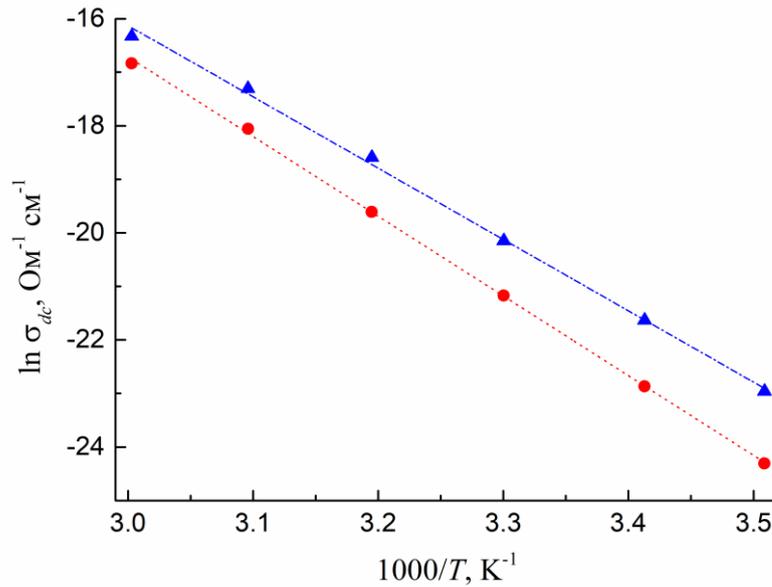


Рисунок 3.31. Зависимость логарифма проводимости на постоянном токе от  $1/T$  для нанокompозитных пленок Ag/ПАН, полученных при 20 (●) и 30 (▲) мас.% AgNO<sub>3</sub>.

Наблюдаемая *ac*-проводимость говорит о прыжковом механизме переноса заряда. Однако, если представить расположение наночастиц серебра размером  $d$  в полимерной матрице в виде простой кубической решетки с постоянной  $s + d$  [107], то среднее расстояние между наночастицами ( $s$ ) определяется как:

$$s = 1/\delta^{1/3} - d. \quad (3.16)$$

Вычисленное расстояние между нановключениями оказалось порядка 30-40 нм. Энергетическая щель полиакрилонитрила составляет около 7.2 эВ [183], а работа выхода из серебра  $\approx 4.3$  эВ. С учетом данных по энергетическим спектрам пиролизованного полиакрилонитрила [184] 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. Поэтому мы дополнительно исследовали морфологию нанокompозитных пленок Ag/ПАН на высокоразрешающем просвечивающем микроскопе (ВПЭМ) с увеличением  $\times 1.5 \cdot 10^6$ . Обнаружено, что помимо «крупных» нановключений серебра в полимерной матрице присутствуют более мелкие наночастицы с размером  $d \sim 2$  нм и плотностью  $\delta \sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. К сожалению, вычисленное значение  $s$  все также является слишком большим ( $\sim 15 - 20$  нм) для

процесса туннелирования. Из чего можно заключить, что прыжковую проводимость нельзя объяснить лишь присутствием наночастиц серебра, наблюдаемых в ПЭМ. Тем не менее, в низкочастотной области проводимость ПАН без металлических нановключений на порядки меньше проводимости нанокompозитных пленок Ag/ПАН (рисунок 3.28а). Такое существенное расхождение в значениях  $\sigma$  обнаружено при всех температурах измерения. Таким образом, мы считаем, что проводимость электрического тока в наших образцах осуществляется в основном за счет переноса электронов через наночастицы серебра. При этом сам перенос заряда может происходить за счет непрямого туннелирования электронов между «крупными» наночастицами через промежуточные локализованные состояния, которые возникают вследствие присутствия в нанокompозите мелкодисперсной и атомарной металлической фазы [185], не обнаруживаемой на ВПЭМ. К тому же, согласно исследованиям оптических спектров пропускания нанокompозитов Ag/ПАН при малой концентрации ФИ в наших пленках следует ожидать существования кластеров  $Ag_4^{2+}$  и  $Ag_8^{2+}$ . Полагая, что после диссоциации  $AgNO_3$  в мономере все катионы  $Ag^+$  при УФ-полимеризации участвуют в формировании либо металлической фазы, либо таких кластеров и не соединяются обратно с анионами  $NO_3^-$ , а масса полученного нанокompозита равна массе стартовой реакционной смеси, можно подсчитать объемную долю серебра ( $\eta$ ) в ПАН следующим образом:

$$\eta = V_{Ag}/V = m_{Ag} \rho / m \rho_{Ag} = \mu \rho / \rho_{Ag}, \quad (3.17)$$

где  $V_{Ag}$  и  $m_{Ag}$  – объем и масса всех включений серебра;  $V$ ,  $m$  и  $\rho$  – объем, масса и плотность нанокompозитной пленки;  $\rho_{Ag}$  – плотность объемного серебра и  $\mu$  – массовая доля серебра, найденная из массовой доли (концентрации)  $AgNO_3$  в реакционном растворе. Так, для пленки, полученной при 10 мас.%  $AgNO_3$  и 15 мас.% ФИ объемная доля согласно формуле 3.17 приблизительно равна 0.58 %. С другой стороны,  $\eta$  для этого же образца, определенная из результатов ПЭМ и ВПЭМ, составила 0.17 % и 0.04%, соответственно. Значит общая доля обнаруженных наночастиц равна порядка 0.21 %. Сравнивая экспериментальные

и оцененные значения  $\eta$ , можно заключить, что в матрице ПАН могут находиться еще более мелкие включения серебра с объемной долей 0.37 %. Если отнести вычисленную объемную долю в 0.37 % как раз к кластерам  $Ag_4^{2+}$  и  $Ag_8^{2+}$ , то можно определить расстояние между ними. Учитывая, что согласно работе [150] кластер  $Ag_8^{2+}$  представляет из себя простую кубическую решетку из атомов серебра, лишенную двух электронов, взяв значения радиуса атома Ag и постоянную ГЦК решетки объемного серебра, был оценен размер таких кластеров, приблизительно равный 1 нм (для  $Ag_8^{2+}$ ). Из размера и объемной доли таких включений серебра, можно вычислить их плотность в полиакрилонитриле согласно следующему уравнению:

$$\delta = 6\eta/\pi d^3. \quad (3.18)$$

Для пленки Ag/ПАН, изготовленной УФ-полимеризацией раствора 10 мас.%  $AgNO_3$  и 15 мас.% ФИ в акрилонитриле,  $\delta \approx 7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а расстояние между кластерами, согласно уравнению (3.16) около 5 нм, что достаточно для туннелирования электронов. На рисунке 3.32 качественно представлен механизм проводимости в нанокompозитных пленках Ag/ПАН согласно нашим рассуждениям.

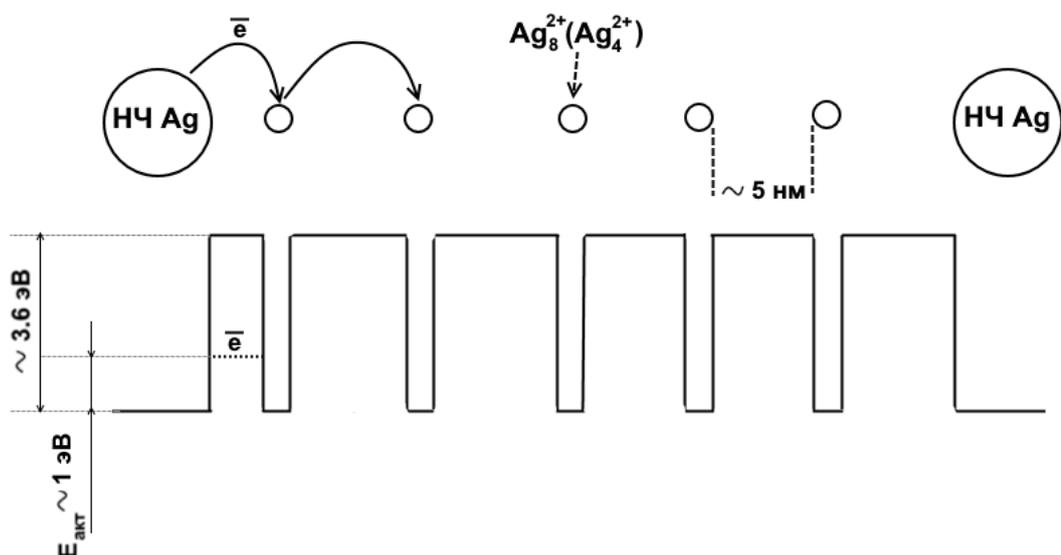


Рисунок 3.32. Возможный механизм переноса заряда в нанокompозитных пленках Ag/ПАН согласно модели случайных потенциальных барьеров.

Как показано выше, проводимость нанокompозитных пленок Ag/ПАН растет с увеличением объемной доли серебра в матрице ПАН (содержания  $\text{AgNO}_3$  в стартовой смеси), что хорошо согласуется с различными теориями эффективных сред [100]. 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  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ , которые являются промежуточными локализованными состояниями для электронов. Тогда такое предположение объясняет уменьшение значения энергии активации с ростом содержания прекурсора серебра в исходной смеси.

В главе 3 показана возможность контроля размера и плотности сферических наночастиц серебра, диспергированных в полиакрилонитриле, полученных на стадии одновременных процессов полимеризации мономера и восстановления ионов металла. Согласно исследованиям морфологии нанокompозитных пленок Ag/ПАН УФ-полимеризация позволяет формировать однородно распределенные в объеме полимера наночастицы серебра с относительно малым разбросом по размеру. Кинетику реакций полимеризации и восстановления можно контролировать использованием различного количества или нитрата серебра, или фотоинициатора, в стартовых смесях. На спектрах оптической плотности в области длин волн 420-450 нм обнаружена полоса ППП от сферических наночастиц серебра. Положение данного максимума хорошо согласуется с результатами ПЭМ. Согласно спектрам пропускания нанокompозитов, полученных при малой концентрации фотоинициатора в полимерной матрице помимо наночастиц серебра, обнаруженных ПЭМ, следует ожидать присутствие кластеров серебра  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ . ИК-спектры от нанокompозитов указывают на образование полиакрилонитрила в процессе полимеризации мономера. Однако в нанокompозитах присутствует не вступивший в реакцию полимеризации акрилонитрил, играющий роль пластификатора. Образование нановключений металла в полимерной матрице приводит к усилению интенсивности фотolumинесценции и комбинационного рассеяния света полиакрилонитрила.

Частотная дисперсия диэлектрических свойств хорошо описываются моделью Коула-Дэвидсона. Наблюдаемые релаксационные максимумы на зависимости мнимой части электрического модуля от частоты связаны с межфазной поляризацией. Зависимости проводимости от частоты переменного тока в диапазоне  $10^3$ - $10^6$  Гц нанокompозитов хорошо описываются степенным законом  $f^{0.8}$ , что говорит о прыжковом механизме переноса заряда. Предполагается, что перенос заряда осуществляется за счет непрямого туннелирования электронов между «крупными» частицами через кластеры серебра  $Ag_4^{2+}$  и  $Ag_8^{2+}$ , которые являются промежуточными локализованными состояниями. В высокочастотном диапазоне электрические свойства нанокompозитов Ag/ПАН определяются полимерной матрицей.

## ГЛАВА 4. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ Ag/ПВП/ПАН: МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В литературном обзоре наглядно показано, что любые отличия формы наночастиц от тривиальной сферической приводят к возникновению новых свойств и особенностей. Проблема заключается в нахождении химических процессов и подходов, которые могли бы обеспечивать контролируемое управление составом, размером и формой синтезируемых наночастиц в твердой полимерной матрице. Практически такой контроль над формами наночастиц позволяет говорить о контроле над их оптическими свойствами и, в первую очередь, над их спектрами поглощения. Поэтому нами были получены твердые нанокompозитные пленки «серебро/поливинилпирролидон/полиакрилонитрил» (Ag/ПВП/ПАН), в которых обнаружены треугольные нанопризмы серебра, а также исследованы их морфологические и оптические характеристики [А6, Б14, Б15].

Однако нами не сразу был найден способ получения твердых пленок с несферическими наночастицами серебра. Первоначально, мы синтезировали нанокompозиты «серебро/полиакриловая кислота» (Ag/ПАК), представляющие из себя коллоидный раствор [Б10, Б11], по аналогии с известным в литературе методом, включающим растворение поливинилпирролидона (ПВП) и нитрата серебра в этиленгликоле при 160 °С [186], где вместо ПВП мы использовали полиакриловую кислоту (ПАК). При получении структур мы изменяли содержание ПАК и  $\text{AgNO}_3$  в растворе этиленгликоля. Для изучения спектральных характеристик полученный раствор с наночастицами серебра за счет капиллярного эффекта помещали между двумя предметными стеклами с зазором 20 мкм. Исследование морфологии тонкого слоя раствора, помещенного на стекло с проводящим ИТО-слоем осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-6490. В зависимости от массового соотношения ПАК к  $\text{AgNO}_3$  в растворе этиленгликоля мы получали разные окраски образцов. На рисунке 4.1 показаны спектры оптической плотности нанокompозитов Ag/ПАК, где явно

видны две полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) от наночастиц серебра при 420 и 600 нм, наличие которых зависело от соотношения ПАК к  $\text{AgNO}_3$ .

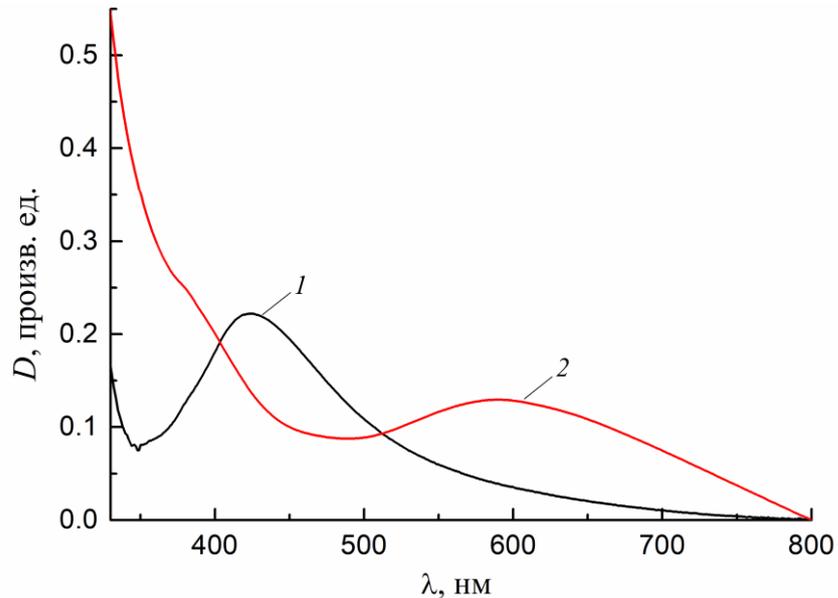


Рисунок 4.1. Спектры оптической плотности нанокomпозитов Ag/ПАК, полученных при разных массовых соотношениях ПАК к  $\text{AgNO}_3$ : 1 – 0.771, 2 – 1.5.

При исследовании морфологии обнаружено, что цвет нанокomпозитов (положение пиков на спектрах оптической плотности) определялся формой металлических нановключений. Изображения СЭМ, представленные на рисунке 4.2, отражают влияние соотношения ПАК к  $\text{AgNO}_3$  на форму и размер образующихся наночастиц серебра. При соотношении 0.771 нами обнаружены сферические наночастицы со средним размером 60 нм. Напротив, при соотношении 1.5 наблюдаются нановключения размером порядка 100 нм с несферической формой. Сравнивая спектры оптической плотности и изображения СЭМ, можно сделать вывод, что максимум в области 420 нм связан со сферическими наночастицами, а пик при 600 нм относится к ППР от несферических нановключений серебра. Таким образом, присутствие ПАК и его концентрация относительно  $\text{AgNO}_3$  существенным образом определяет форму и размер наночастиц Ag, и соответственно, оптические свойства полученного нанокomпозита.

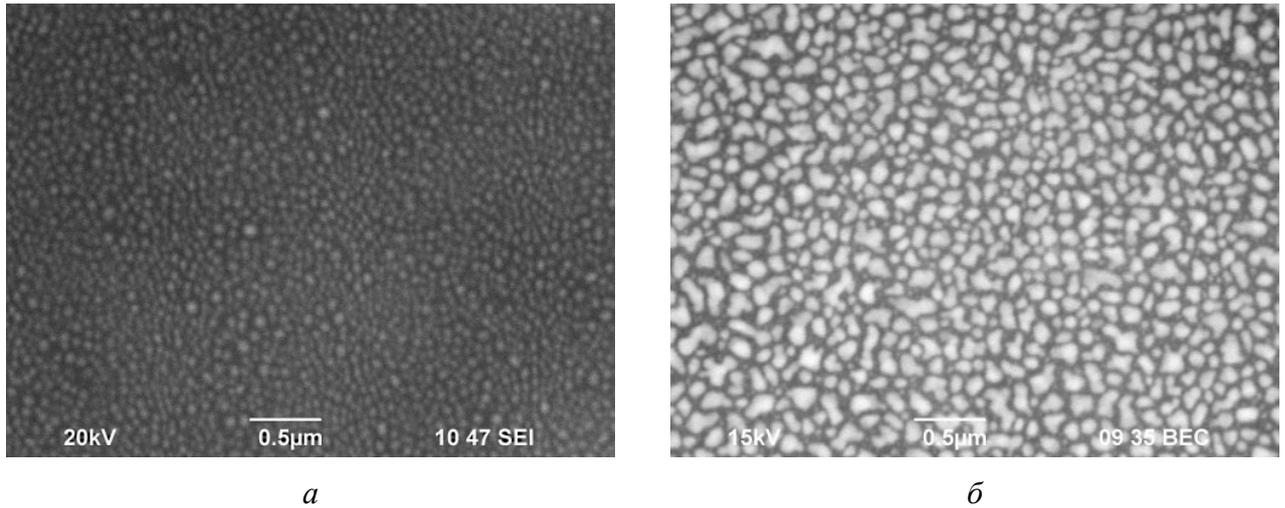


Рисунок 4.2. Изображения СЭМ от нанокompозитов Ag/ПАК, полученных при разных массовых соотношениях ПАК к  $\text{AgNO}_3$ : *a* – 0.771, *б* – 1.5.

На следующем этапе нами были получены нанкокompозитные пленки «серебро/поливинилпирролидон» (Ag/ПВП), по аналогии с методом изготовления нанкокompозитов Ag/ПАН [Б10]. Из-за того, что винилпирролидон может восстанавливать нитрат серебра, мы не просто заменили акрилонитрил на него, а добавили в реакционную смесь поливинилпирролидон (ПВП) в качестве стабилизатора. В конечном итоге мы растворяли ПВП и нитрат серебра в винилпирролидоне при 50 °С. Свежеприготовленный раствор имел желто-коричневую окраску, что говорит об образовании в нем сферических наночастиц серебра [138]. В смесь добавляли 2 мас.% фотоинициатора и помещали ее между предметными стеклами для УФ-полимеризации. При получении нанкокompозитов Ag/ПВП мы меняли содержание ПВП и нитрата серебра в стартовой смеси.

Нами были получены разноцветные нанкокompозитные пленки: желтые, красные, зеленые и синие в зависимости от массового соотношения ПВП к  $\text{AgNO}_3$ . На рисунке 4.3 показаны спектры оптической плотности от нанкокompозитов Ag/ПВП, где явно видны максимумы вблизи 400-425, 600-625 нм, а также плечо в области 520 нм, относящиеся к ППР от нановключений серебра. Наличие данных пиков определялось массовым отношением ПВП к  $\text{AgNO}_3$ . Так, при ПВП :  $\text{AgNO}_3$ , равным 20, на спектрах присутствует только один пик вблизи 414 нм, который соответствует ППР от сферических наночастиц серебра. При

уменьшении отношения ПВП к  $\text{AgNO}_3$  появляется плечо при 520 нм, которое в дальнейшем переходит в отчетливый максимум в области 600-625 нм.

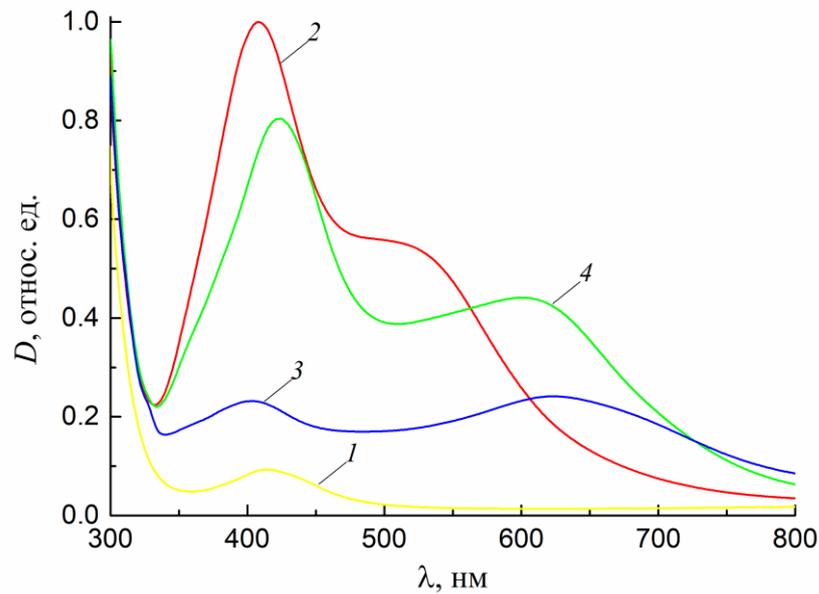


Рисунок 4.3. Спектры оптической плотности нанокмозитов  $\text{Ag}/\text{ПВП}$ , полученных при разных массовых соотношениях ПВП к  $\text{AgNO}_3$ : 1 – 20, 2 – 15, 3 – 10, 4 – 2.

Очевидно, что пики в зеленой и красной областях спектра относятся к несферическим нановключениям серебра. Однако для точного объяснения оптических свойств нанокмозитных пленок  $\text{Ag}/\text{ПВП}$  необходимо изучение их морфологии, что является невозможным из-за особенностей синтезированных пленок. К сожалению, они представляют из себя не твердый материал, а очень вязкую мажеобразную жидкость. Далее нами получены разноцветные твердые нанокмозиты  $\text{Ag}/\text{ПВП}/\text{ПАН}$  (рисунок 4.4), метод получения которых описан в главе 2.



Рисунок 4.4. Фотография образцов  $\text{Ag}/\text{ПВП}/\text{ПАН}$ .

На рисунке 4.5 показаны изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), на которых явно видна зависимость формы и размера металлических нановключений от времени хранения исходной смеси, содержащей 15 мас.% нитрата серебра, 10 мас.% ПВП и 0.3 мас.% гидрохинона.

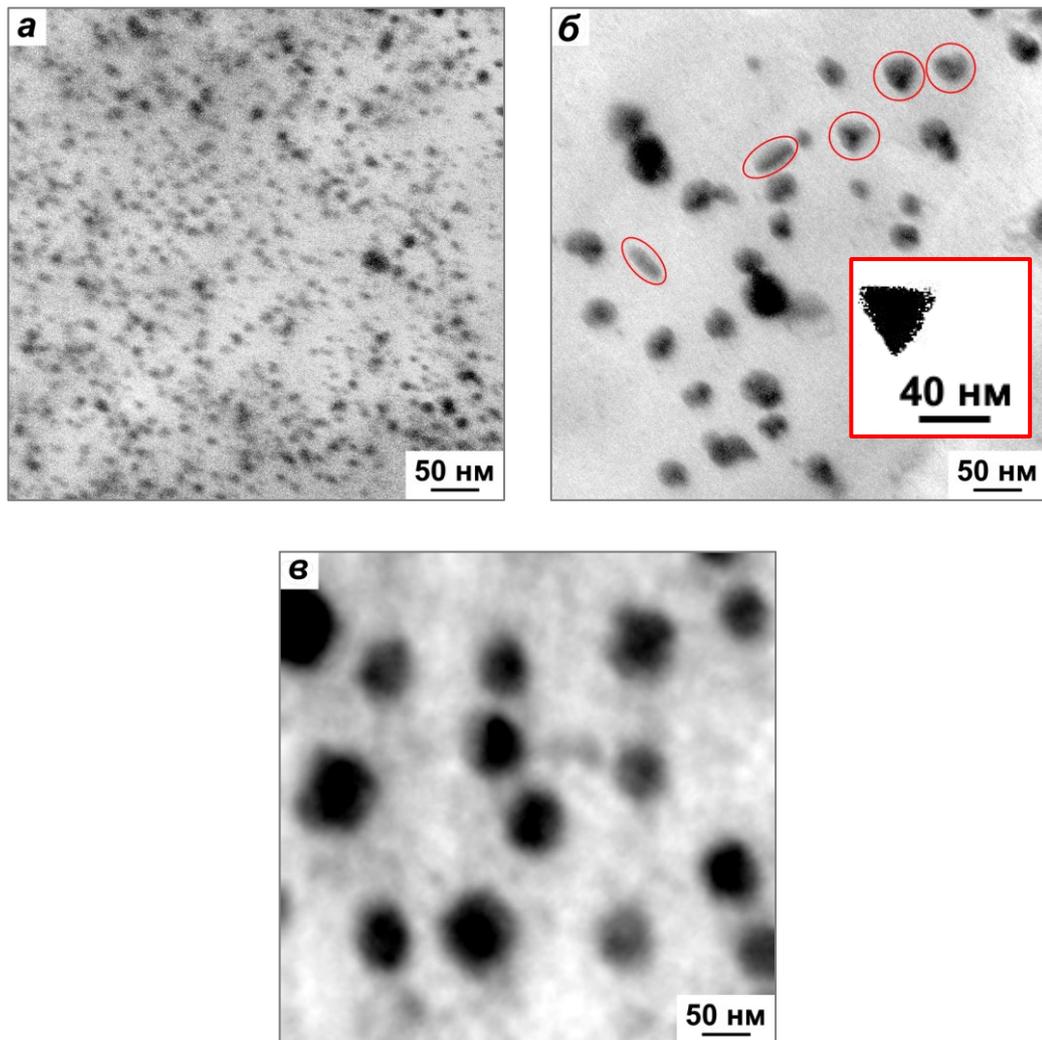


Рисунок. 4.5. Изображения ПЭМ нанокompозитных пленок Ag/ПВП/ПАН, полученных из свежеприготовленного раствора (а), а также из смеси, хранившейся 120 минут (б) и сутки (в).

На вставке детальное изображение нанопризмы.

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  $\sim 40$  нм и высотой  $\sim 15$  нм. Мы считаем, что в нашем случае образуются именно треугольные нанопризмы, а наблюдаемые на изображении ПЭМ (рисунок 4.5б) 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 будет представлено ниже при анализе спектров оптической плотности нанокomпозитных пленок. Один из возможных механизмов образования НЧ Ag треугольной формы является коалесценция небольших наносфер, что согласуется с экспериментальными данными других работ [74, 187]. В только что приготовленном растворе за очень короткий промежуток времени формируются маленькие сферические наночастицы. Затем они «слипаются» и могут преобразовываться либо в более крупные сферические нановключения, либо в треугольные нанопризмы. Эти нанопризмы существуют и продолжают формироваться в растворе в определенном интервале времени, т.к. наша система является динамичной (в ней присутствует избыток ионов серебра, которые постоянно восстанавливаются). Другой возможный механизм образования треугольных нанопризм будет предложен ниже при рассмотрении роли ПВП в нашей системе.

В нанокomпозитной пленке, полученной при хранении смеси в течение суток (1440 минут), обнаружены только крупные сферические наночастицы со средним размером  $\sim 60$  нм (рисунок 4.5в). 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, чтобы покрыть поверхность всех частиц и стабилизировать их, а уже сформированные и вновь возникшие нановключения преобразуются в очень крупные сферические наночастицы. Преобразование формы наночастиц серебра со временем хранения исходной смеси для случая 15 мас.%  $\text{AgNO}_3$ , 10 мас.% ПВП и 0.3 мас.% гидрохинона можно представить в виде схемы, показанной на рисунке 4.6.

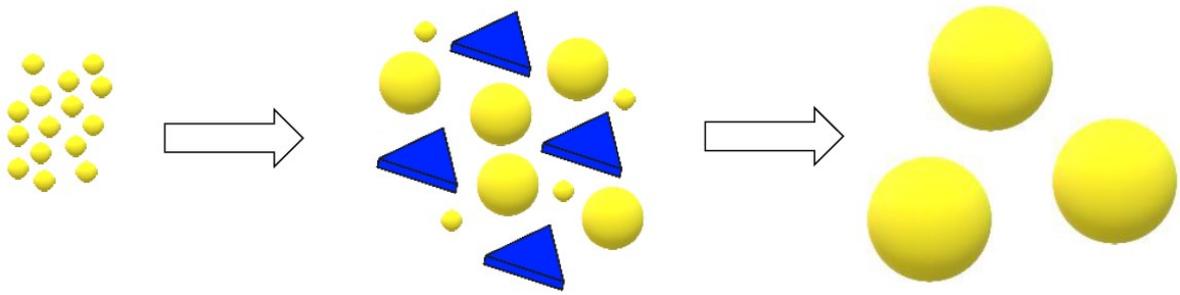


Рисунок 4.6. Схема преобразования формы наночастиц серебра.

На рисунке 4.7 представлены спектры оптической плотности полученных нанокomпозитных 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 УФ-видимых-ближних ИК спектрах твердых нанокomпозитов 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 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 нанокomпозитной пленке не менее 8 лет. Наличие максимумов на спектрах оптической плотности хорошо согласуется с работой [188], где подобные НЧ Ag получены облучением видимым светом водного раствора  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{AgNO}_3$  в присутствии цитрата натрия и ПВП в качестве стабилизаторов.

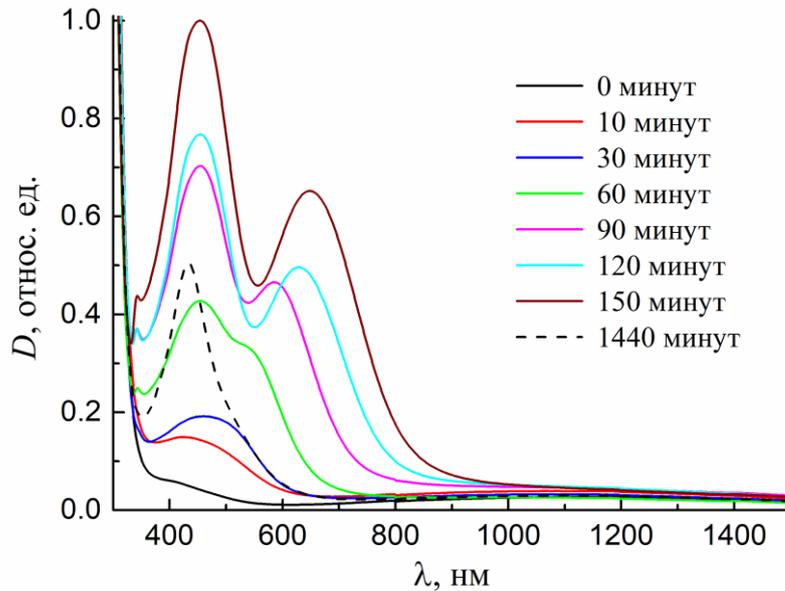


Рисунок 4.7. Спектры оптической плотности нанокompозитных пленок Ag/ПВП/ПАН, полученных при различных временах хранения исходной смеси. Смесь содержит 15 мас.% нитрата серебра, 10 мас.% ПВП и 0.3 мас.% гидрохинона.

Согласно теоретическим расчетам методом дискретных диполей [74] 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 [85] и эксперименты [75, 189, 190] 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. Однако согласно теории [191] и экспериментальным данным [75] полоса в диапазоне 585-650 нм соответствует треугольным нанопризмам серебра со стороной порядка 60-70 нм и высотой 10-15 нм. Мы наблюдаем на изображениях ПЭМ нановключения, имеющие длину  $\sim 40$  нм и высоту  $\sim 15$  нм, что должно давать резонанс при 525-535 нм [81, 189]. Вероятное усечение углов не подходит к нашим результатам. Единственным возможным объяснением данного факта может быть природа полимерной матрицы, окружающая НЧ Ag в наших композитных пленках. Действительно, в случае сферических частиц мы наблюдаем полосу ППР при 420-460 нм, в то время как в водных растворах, растворах диметилформамида или этиленгликоля, в которых формируются нановключения серебра различной формы, этот дипольный резонанс находится, как правило, вблизи 400 нм. Также в работе [192] показано, что в случае нанопризм, замена диметилформамида (показатель преломления = 1.426) на воду (показатель преломления = 1.333) приводит к синему сдвигу полосы продольного дипольного резонанса почти на 40 нм. Учитывая, что при синтезе нанокомпозитов Ag/ПВП/ПАН в данном случае мы использовали всего 10 мас.% ПВП, а концентрация акрилонитрила в смеси составляла почти 75 мас.%, то показатель преломления полученной полимерной матрицы в основном определяется показателем преломления ПАН, равным 1.519. В пользу этого утверждения говорят наши результаты по спектрам поглощения нанокомпозитов Ag/ПАН со сферическими наночастицами серебра размером от 2 до 13 нм, где полоса ППР также наблюдалась в диапазоне 420-450 нм. Таким образом, оптически более плотная диэлектрическая среда в нанокомпозитных пленках Ag/ПВП/ПАН приводит к еще большему сдвигу полосы продольного дипольного резонанса в длинноволновую область, чем в работе [192].

Возвращаясь к гипотезе о присутствии в полимерной матрице только сферических наночастиц и нанопризм, отметим, что если бы в нашей системе были наностержни длиной 40 нм, то согласно работе [81] на оптических спектрах мы должны были видеть интенсивную полосу поглощения в области 675 нм, соответствующую продольной моде ППР. К тому же авторы эту полосу

наблюдали на спектрах поглощения наночастиц серебра, находящихся в диметилформамиде, а значит в нашем случае оптически более плотной среды ПАН полоса от продольной моды ППР наностержней должна находиться еще в более длинноволновой области. Отсутствие такого пика на спектрах поглощения говорит в пользу нашего предположения.

Спектр оптической плотности нанокompозитной пленки, полученной из смеси, хранившейся сутки (1440 минут), демонстрирует явный максимум при 430 нм, что наблюдается при наличии сферических НЧ Ag в полимерной матрице, как и в пленках, синтезированных из смеси, хранившейся вплоть до 30 минут. Однако в данном случае этот пик достаточно узкий. Как было показано в главе 3 при моделировании спектров оптической плотности нанокompозитных пленок Ag/ПАН с помощью теории Ми и Друде, полуширина полосы плазмонного резонанса уменьшается при росте размера наночастиц серебра. Следовательно, более узкий пик при 430 нм на спектре оптической плотности нанокompозита Ag/ПВП/ПАН, полученного из хранившейся сутки смеси, говорит о формировании более крупных сферических нановключений, что согласуется с данными ПЭМ. Узкому пику также способствует малый разброс по размеру крупных частиц.

Более крупные НЧ Ag должны приводить к красному сдвигу полосы ППР [50]. Мы же наблюдаем обратную ситуацию. Пик сдвигается в коротковолновую сторону от 450 нм к 430 нм. Объяснить это можно на основе того, что все нановключения серебра, на самом деле, покрыты оболочкой из ПВП (показатель преломления = 1.593), которая предотвращает агрегацию частиц в исходном растворе. Как уже говорилось выше, со временем хранения реакционной смеси увеличивается объемная доля серебра, и ПВП не хватает для стабилизации всех НЧ Ag, которые в итоге объединяются друг с другом в более крупные. При этом, по-видимому, уменьшается и толщина оболочки ПВП, что согласно работам [38, 193] должно приводить к синему сдвигу ППР. Эти рассуждения не противоречат объяснению наблюдаемого положения продольного дипольного резонанса от

наших треугольных нанопризм, т.к. в указанной ранее работе [192] по влиянию окружающей матрицы на этот ППР НЧ Ag также были покрыты оболочкой ПВП.

Следует отметить, что, ПВП является не только стабилизатором наночастиц, но и восстановителем серебра из  $\text{AgNO}_3$ , как это было показано в работе [194]. Однако, несмотря на его восстанавливающую способность, присутствие гидрохинона в нашей реакционной смеси, как восстановителя, очень важно. Когда мы не добавляли гидрохинон, формировались только сферические нановключения даже при увеличении содержания ПВП от 10 до 20 мас.% и  $\text{AgNO}_3$  от 15 до 40 мас.%. В этом случае на спектрах оптической плотности наблюдается только один пик вблизи 430 нм (рисунок 4.8). А если его добавить в смесь спустя 90 минут, то, судя по спектрам, начинают опять формироваться нанопризмы серебра (рисунок 4.9). В случае же больших концентраций гидрохинона (более 0.5 мас.%) имело место быть образование объемного серебра. Это, несомненно, доказывает, что анионы гидрохинона являются ключевым компонентом в определении эффективности процесса морфологического преобразования.

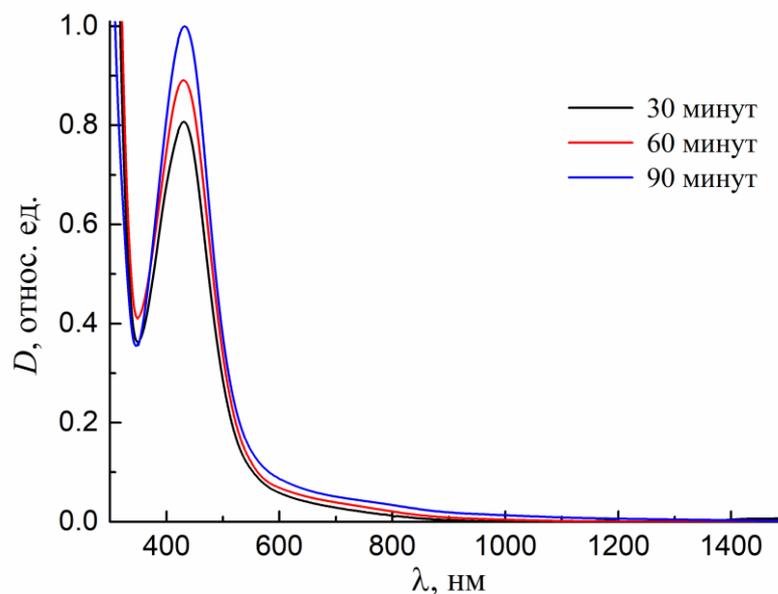


Рисунок 4.8. Спектры оптической плотности нанокмозитов Ag/PVP/PAH, полученных при разном времени хранения смеси, содержащей 40 мас. %  $\text{AgNO}_3$ , 20 мас.% ПВП без гидрохинона.

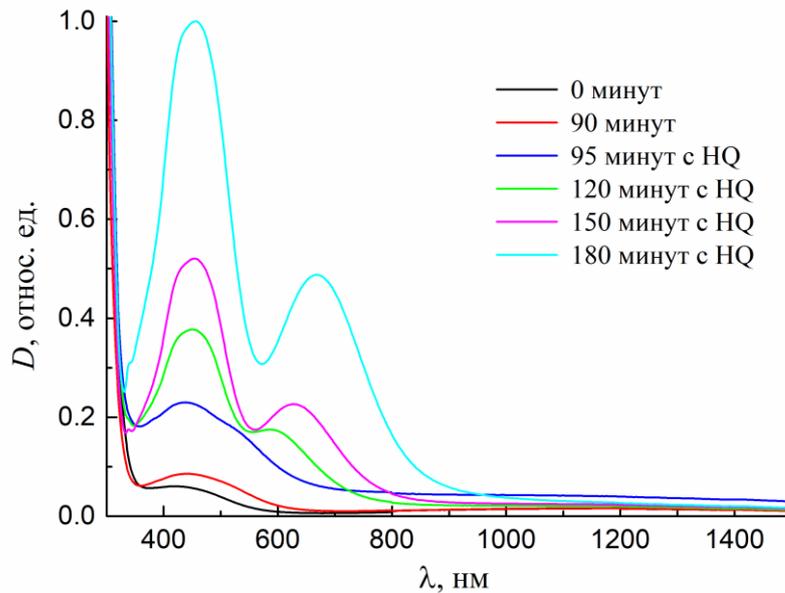


Рисунок 4.9. Спектры оптической плотности нанокompозитов Ag/ПВП/ПАН, полученных при разном времени хранения смеси, содержащей 15 мас.%  $\text{AgNO}_3$ , 10 мас.% ПВП с последующей добавкой 0.5 мас.% гидрохинона (HQ) через 90 минут.

Тем не менее, нельзя сказать, что основная роль ПВП в этом процессе связана только с его стабилизирующей способностью. В работах [81, 195] показано, что форма наночастиц явно зависит от мольного соотношения ПВП к  $\text{AgNO}_3$ . В нашем случае при повышении концентрации  $\text{AgNO}_3$  до 20 мас.% и более при фиксированном содержании ПВП в 10 мас.% исходные смеси изменяли цвет от желтого к красному, и далее к зеленому, указывая на формирование нанопризм серебра [138]. Однако все они были сильно рассеивающими, что свидетельствует об образовании включений объемного металла одновременно с наночастицами. Действительно, через сутки такие смеси представляли собой серую взвесь крупных металлических частиц в растворе, видимых невооруженным глазом. При уменьшении содержания нитрата серебра до 10 мас.% в полученных нанокompозитных пленках Ag/ПВП/ПАН также формировались нанопризмы. На спектрах оптической плотности через 60 минут хранения реакционной смеси в темноте помимо максимума вблизи 450 нм появлялось плечо в области 600 нм, которое затем превращалось в пик при 630-650 нм от продольного дипольного резонанса, а также наблюдался слабый пик при 340 нм от квадрупольного поперечного резонанса нанопризм серебра

(рисунок 4.10). Однако после суток хранения смеси они вместе с сферическими наночастицами не все превращались в крупные наносферы. В этом случае в полимерной матрице в основном находились сферические нановключения, но оставалось немного нанопризм (на спектре присутствуют и пик при 433 нм, и плечо в области 590 нм со слабым пиком при 340 нм).

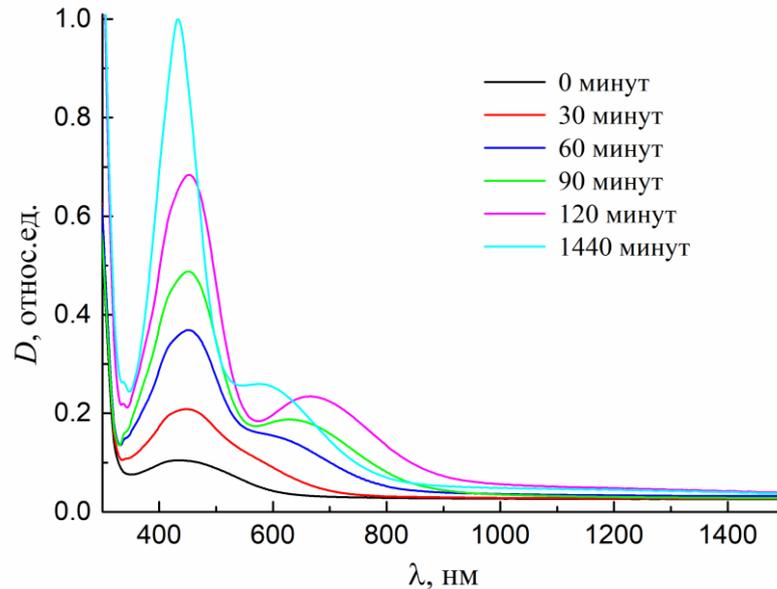


Рисунок 4.10. Спектры оптической плотности нанокomпозитных пленок Ag/PVP/PAN, полученных при различных временах хранения исходной смеси, содержащей 10 мас.% нитрата серебра, 10 мас.% ПВП и 0.3 мас.% гидрохинона.

Точная роль ПВП в формировании нановключений серебра до сих пор неясна. Предполагается, что кинетика адсорбции и десорбции ПВП на разных кристаллографических плоскостях наночастиц различна, что приводит к возможному развитию несферической геометрии [196, 197]. ПВП, содержащий группу N–C=O, легко связывается с поверхностью нанокристаллов серебра и подавляет скорость роста кристаллических граней [198, 199]. При этом сила взаимодействия между ПВП и различными кристаллическими гранями существенно отличается. В этом случае ПВП, адсорбированный на некоторых кристаллических поверхностях, может значительно снизить скорость их роста, что способствует образованию анизотропной формы НЧ Ag. Это согласуется с нашими результатами. Действительно, когда с течением времени в нашей

реакционной смеси увеличивается объемная доля серебра, ПВП не хватает не только для стабилизации, но и для анизотропного роста металлических наночастиц. Поэтому, в конечном итоге, в нанокompозитной пленке, полученной из смеси, хранившейся сутки, мы видим именно изотропные крупные сферические нановключения (рисунок 4.5в).

Многочисленные результаты экспериментальных работ сходятся в том, что треугольные основания нанопризм серебра всегда соответствуют кристаллической плоскости с ориентацией (111), в то время как результаты по боковым граням разнятся: они относятся к плоскости либо (100), либо (110). Тем не менее большинство работ, например [81, 194, 200, 201], указывают, что боковые грани являются плоскостями именно (100). На рисунке 4.11а, взятого из работы [202], показана группа кубооктаэдрических фигур в зависимости от отношения скоростей роста  $R$  в направлении [100] к направлению [111].

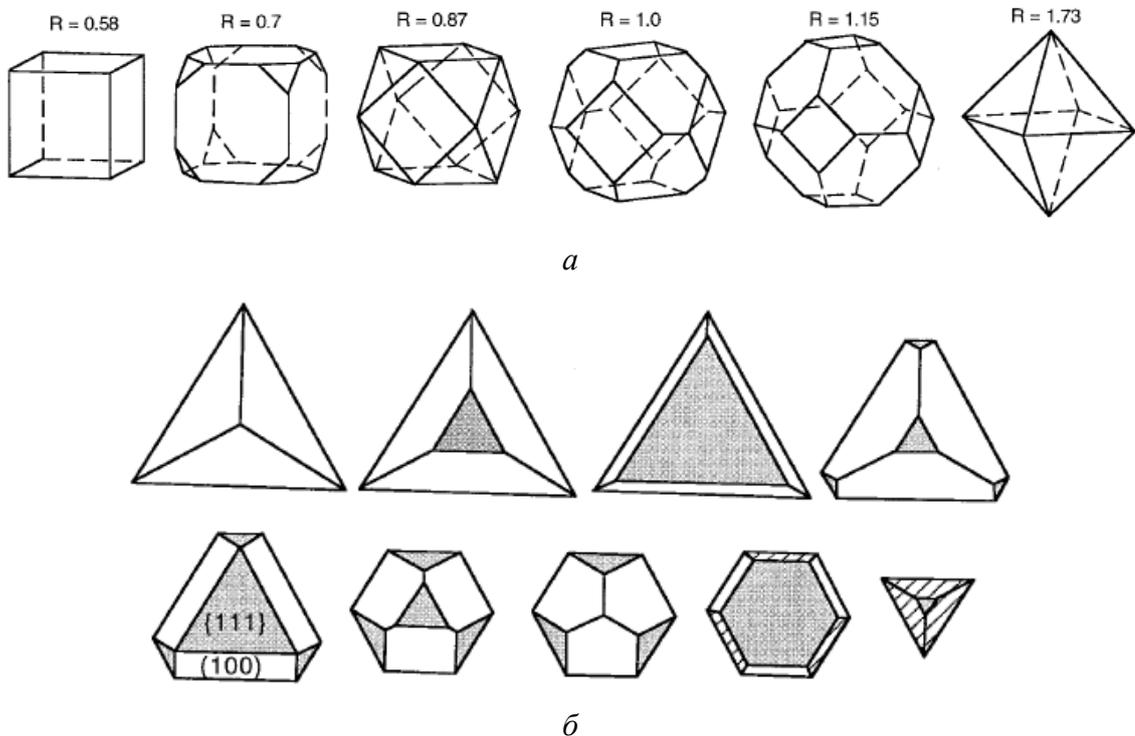


Рисунок 4.11. Геометрические формы кубооктаэдрических нанокристаллов в зависимости от отношения скоростей роста  $R$  в направлении [100] к направлению [111] (а). Эволюция формы наночастиц с основанием (111) при увеличении отношения площадей граней (111) и (100). Первая частица ограничена тремя гранями (100) и основанием (111), а последняя – тетраэдр, ограниченный плоскостями (111) [202] (б).

Частицы с  $0.87 < R < 1.73$  имеют грани (100) и (111), которые называются усеченными октаэдрами. Отметим, что если говорить строго, то сферическая монокристаллическая наночастица серебра представляет собой многогранник (усеченный октаэдр). Другая группа частиц имеет фиксированное основание (111) с открытыми гранями (111) и (100) (рисунок 4.11б). Увеличение отношения площадей от (111) до (100) приводит к эволюции форм частиц от пирамиды с треугольным основанием к треугольным нанопризмам (треугольным нанопластинкам) до тетраэдра.

Согласно рассуждениям, представленным выше, 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 (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. Это согласуется с работой [81], где указывается, что медленный процесс восстановления серебра необходим для получения анизотропной формы наночастиц серебра. При этом свободные энергии поверхностей наночастиц серебра, связанных с различными кристаллографическими плоскостями, обычно различны, и имеет место общая последовательность  $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)}$  [202]. 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. Об этом механизме упоминалось ранее в

исследованиях морфологии нанокompозитных пленок Ag/ПВП/ПАН с помощью ПЭМ. 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 4.12 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.

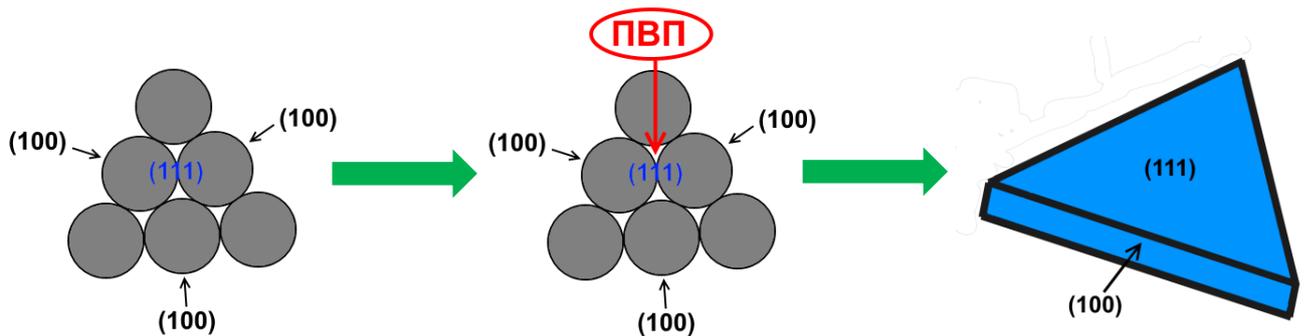


Рисунок 4.12. Механизм формирования треугольных нанопризм серебра.

ИК-спектры пропускания нанокompозитной пленки Ag/ПВП/ПАН представлены на рисунке 4.13. Для сравнения на нем также изображены спектры чистого АН и полимерной матрицы ПАН/ПВП. Как и в случае нанокompозитов Ag/ПАН со сферическими наночастицами полосы поглощения в области  $3000\text{--}2900\text{ см}^{-1}$  и  $1454\text{ см}^{-1}$  (валентные и деформационные колебания связи СН, соответственно), а также смещение положения минимума от связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  с  $2230$  к  $2245\text{ см}^{-1}$  (в сравнении со спектром от акрилонитрила) свидетельствуют о полимеризации АН. Кроме этого наблюдаются полосы поглощения при  $1435\text{--}$

1260 и 820  $\text{cm}^{-1}$  от функциональных групп  $\text{NO}_2$ , возникающие вследствие диссоциации  $\text{AgNO}_3$  в АН при изготовлении исходного раствора. Широкая полоса в области 1690–1630  $\text{cm}^{-1}$  соответствует связи  $\text{C}=\text{O}$  от поливинилпирролидона. В ИК-спектрах нанокomпозитных пленок  $\text{Ag}/\text{ПВП}/\text{ПАН}$  полоса поглощения в области 970  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  акрилонитрила, также характеризует присутствие не вступившего в реакцию полимеризации мономера в нанокomпозитах. Здесь он тоже играет роль пластификатора получаемых пленок и может, согласно результатам главы 3, оказывать влияние на размер и плотность наночастиц серебра. По сравнению с ИК-спектром пленки ПВП/ПАН без наночастиц серебра, нанокomпозитные пленки  $\text{Ag}/\text{ПВП}/\text{ПАН}$  демонстрируют явное увеличение интенсивности полосы поглощения при 1035  $\text{cm}^{-1}$ , связанное с группами  $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ , отсутствие полосы при 840  $\text{cm}^{-1}$  от колебаний пирролидольного кольца и небольшое уменьшение интенсивности полос между 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$ . В соответствии с работами [203, 204], эти изменения можно объяснить возможным химическим взаимодействием поверхности металлических нановключений с молекулами поливинилпирролидона.

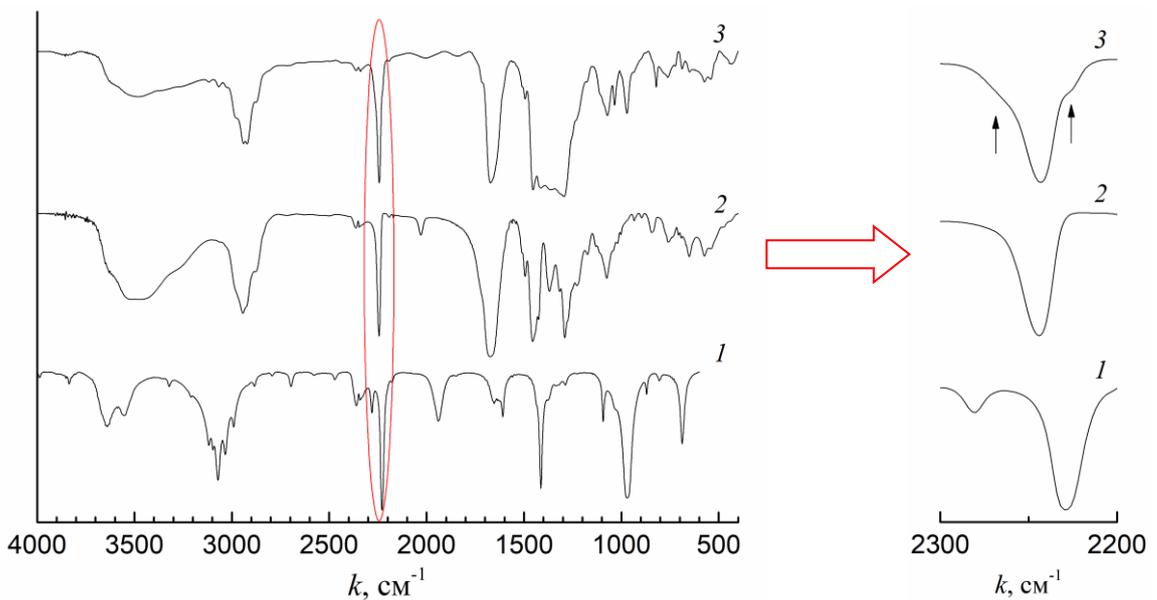


Рисунок 4.13. ИК-спектры АН (1), полимерной матрицы ПВП/ПАН (2) и нанокomпозита  $\text{Ag}/\text{ПВП}/\text{ПАН}$  (3).

К тому же полоса поглощения от группы  $C\equiv N$  при  $2245\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах пленок Ag/ПВП/ПАН, как и у пленок Ag/ПАН, имеет побочные минимумы (вставка к рисунку 4.13), что, вероятно, связано с образованием комплекса нитрата серебра с  $CN$  связью мономера и полимера [155]. В этом случае этот комплекс может препятствовать реакции восстановления до металлического серебра. Хотя это не однозначно и зависит от константы диссоциации комплекса. Кроме того, изначально в растворе имеется избыток катионов  $Ag^+$  и анионов  $NO_3^-$ . Возможно, из-за этого комплекс обнаруживается на ИК-спектрах готовых композитов.

В данной главе показана возможность контроля формы и размера наночастиц серебра, диспергированных в твердом полимере и, следовательно, получения нанокомпозитов Ag/ПВП/ПАН с характерными оптическими свойствами. В нанокомпозитных пленках помимо сферических нановключений обнаружены треугольные нанопризмы серебра. Время хранения исходной смеси, присутствие в ней гидрохинона и массовое соотношение ПВП к  $AgNO_3$  играют важную роль в определении формы и размера металлических нановключений. Изменение формы НЧ Ag приводит к появлению дополнительных пиков на спектрах поглощения. Пик в области 420-450 нм на спектре пропускания обусловлен дипольным плазмонным резонансом от сферических наночастиц. В тоже время полосы поглощения при 340 и 585-650 нм относятся к поперечной квадрупольной и продольной дипольной модам ППР от нановключений металла в форме треугольных призм. Известно, что треугольные призмы благодаря более выраженному эффекту локального поля вокруг своих острых углов и ребер демонстрируют лучшее усиление комбинационного рассеяния света, чем сферические наночастицы [81]. В главе 3 показано заметное увеличение интенсивности Рамановского рассеяния и фотолюминесценции полиакрилонитрила при формировании в нем сферических нановключений серебра. Предполагается, что полученные здесь металлополимерные пленки с нанопризмами продемонстрируют еще большее усиление фотолюминесценции,

что потенциально можно будет использовать для создания новых эффективных солнечных концентраторов. К тому же хорошо известно, что наночастицы благородного металла выделяют тепло при воздействии света [205, 206]. В недавней работе [207] показано, как появление треугольных наночастиц серебра в полимерной матрице увеличивает эффективность фототермического преобразования. Таким образом в перспективе наши пленки можно рассматривать как поглощающий материал для солнечных коллекторов. Представленный простой и дешевый метод синтеза позволяет получать металлополимерные нанокомпозиты с заданными оптическими свойствами большой площади в промышленном масштабе, которые имеют большой потенциал для различных применений. Получение таких материалов с четко определенными формами, размерами и ориентациями металлических наночастиц является привлекательным направлением для дальнейших исследований.

## ВЫВОДЫ

Согласно полученным результатам можно сделать следующие выводы:

1. Повышение концентрации  $\text{AgNO}_3$  в исходной смеси при получении нанокompозитных пленок  $\text{Ag}/\text{ПАН}$  приводит к увеличению размера сферических наночастиц серебра от 3.6 до 13 нм, формирующихся в полимерной матрице. При этом изменение плотности наночастиц порядка  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  носит немонотонный характер. С повышением концентрации фотоинициатора размер нановключений падает от 10 до 2 нм, а их плотность монотонно растет от  $\sim 10^{16}$  до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ .
2. Рост размера наночастиц серебра от 2 до 13 нм в пленках  $\text{Ag}/\text{ПАН}$  ведет к красному смещению полосы ППП на спектрах оптической плотности от 419 до 453 нм, а увеличение плотности металлических нановключений к повышению ее интенсивности.
3. В полученных нанокompозитных пленках  $\text{Ag}/\text{ПАН}$  возможно образование так называемых «магических» кластеров  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ .
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  $\text{Ag}/\text{ПАН}$  приводит к межфазной поляризации (эффекту Максвелла-Вагнера), что подтверждается частотными зависимостями электрического модуля.
6. Установлено, что в нанокompозитных пленках  $\text{Ag}/\text{ПАН}$  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  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ .
7. Впервые получены и исследованы образцы твердых нанокompозитных пленок  $\text{Ag}/\text{ПВП}/\text{ПАН}$ , в которых помимо сферических нановключений присутствуют

треугольные нанопризмы серебра. Согласно проведенным исследованиям ПЭМ нанопризмы имеют длину стороны треугольного основания  $\sim 40$  нм и высоту  $\sim 15$  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.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает большую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. проф. **Александру Ивановичу Машину**, а также коллегам, принимавших участие в данных исследованиях:

сотрудникам Калабрийского университета PhD **Дж. Кидикимо** и PhD **Дж. Де Фильпо**, а также к.х.н. **А.А. Логунову** за помощь в разработке методов синтеза нанокompозитных пленок;

с.н.с. лаборатории функциональных наноматериалов ННГУ **А.В. Нежданову** за проведение измерений спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света;

д.б.н. **М.Л. Бугровой** (НижГМА), а также с д.ф.-м.н., проф. **Д.А. Павлову** и к.ф.-м.н. **А.И. Боброву** за проведение исследований ПЭМ,

к.ф.-м.н. **Т.А. Грачевой** и к.ф.-м.н. **Т.А. Кузьмичевой** за измерения и анализ кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей;

Автор также выражает благодарность своей супруге к.х.н. **Ю.П. Кудряшовой** за дискуссии по вопросам химических процессов происходящих при получении нанокompозитных структур.

## 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.

*Англоязычный вариант:*

Metal–Polymer Composite Films Based on Polyacrylonitrile and Silver Nanoparticles. Preparation and Properties / M. A. Kudryashov, A. I. Mashin, A. S. Tyurin, G. Chidichimo, and G. De Filpo // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2010. – V. 4, № 3. – P. 437–441.

- A2.** Исследование морфологии нанокompозита 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.

*Англоязычный вариант:*

Morphology of a Silver/Polyacrylonitrile Nanocomposite / M. A. Kudryashov, A. I. Mashin, A. S. Tyurin, A. E. Fedosov, G. Chidichimo, and G. De Filpo // Technical Physics. – 2011. – V. 56, № 1. – P. 92–96.

- A3.** Частотная зависимость проводимости в нанокompозитах 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.

*Англоязычный вариант:*

Frequency Dependence of the Electrical Conductivity in Ag/PAN Nanocomposites / M. A. Kudryashov, A. I. Mashin, A. A. Logunov, G. Chidichimo, and G. De Filpo // Technical Physics. – 2012. – V. 57, № 7. – P. 965–970.

- A4.** Диэлектрические свойства нанокompозитов 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.

*Англоязычный вариант:*

Dielectric Properties of Ag/PAN Nanocomposites / M. A. Kudryashov, A. I. Mashin, A. A. Logunov, G. Chidichimo, and G. De Filpo // Technical Physics. – 2014. – V. 59, № 7. – P. 1012–1016.

- 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.

*Англоязычный вариант:*

Structure and Optical Properties of the Silver/Polyacrylonitrile Nanocomposites / M. A. Kudryashov, A. I. Mashin, A. V. Nezhdanov, A. A. Logunov, T. A. Gracheva, T. A. Kuz'micheva, G. Chidichimo, and G. De Filpo // Technical Physics. – 2016. – V. 61, № 11. – P. 1684–1688.

- 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 «Нанопластика 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, 14-17 апреля 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 «Нанофизика 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 нанокompозитах 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 нанокompозитов «серебро/полимер» / А. И. Машин, М. А. Кудряшов, А. Е. Федосов, G. Chidichimo, G. De Filpo // Труды XV Международного симпозиума «Нанofизика и нанoeлектроника». (Нижний Новгород, 14-18 марта 2011 г.). – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2011. – Т. 2. – С. 564–565.
- Б11.** Морфология и оптические свойства нанокompозитов «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 нанoeлектроника». (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 нанoeлектроника». (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 нанoeлектроника». (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 нанoeлектроника». (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 ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

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. In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles in Polymer Matrix and Their Optical Limiting Applications / S. Porel, N. Venkatram, D. Narayana Rao, T.P. Radhakrishnan // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2007. – V. 7, № 6. – P. 1887–1892.
8. Polymer Composites With Metal Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications / L. Tamayo, H. Palza, J. Bejarano, P. A. Zapata // *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles* ; edited by K. Pielichowski, T. M. Majka. – Amsterdam, Netherlands : Elsevier, 2019. – Chapter 8. – P. 249–286.

9. Stepanov, A. L. Optical Properties of Polymer Nanocomposites With Functionalized Nanoparticles / A. L. Stepanov // *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles* ; edited by K. Pielichowski, T. M. Majka. – Amsterdam, Netherlands : Elsevier, 2019. – Chapter 10. – P. 325–355.
10. Wizel, S. The preparation of a polystyrene-iron composite by using ultrasound radiation / S. Wizel, S. Margel, A. Gedanken // *Polymer International*. – 2000. – V. 49, № 5. – P. 445–448.
11. Fabrication and Characterization of Silver–Polyvinyl Alcohol Nanocomposites / Z. H. Mbhele, M. G. Salemane, C. G. C. E. van Sittert, J. M. Nedeljković, V. Djoković, A. S. Luyt // *Chemistry of Materials*. – 2003. – V. 15, № 26. – P. 5019–5024.
12. Preparation, structure and properties of uniaxially oriented polyethylene-silver nanocomposites / Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith // *Journal of Materials Science*. – 1999. V. 34, № 16. – P. 3859–3866.
13. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system / M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1994. – № 7. – P. 801–802.
14. Korgel, B. A. Self-Assembly of Silver Nanocrystals into Two-Dimensional Nanowire Arrays / B. A. Korgel, D. Fitzmaurice // *Advanced Materials*. – 1998. – V. 10, № 9. – P. 661–665.
15. Heath, J. R. Pressure/Temperature Phase Diagrams and Superlattices of Organically Functionalized Metal Nanocrystal Monolayers: The Influence of Particle Size, Size Distribution, and Surface Passivant / J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101, № 2. – P. 189–197.
16. Mahendia, S. Electrical conductivity and dielectric spectroscopic studies of PVA–Ag nanocomposite films / S. Mahendia, A. K. Tomar, S. Kumar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 508, № 2. – P. 406–411.

17. Mahendia, S. Nano-Ag doping induced changes in optical and electrical behaviour of PVA films / S. Mahendia, A. K. Tomar, S. Kumar // *Materials Science and Engineering: B*. – 2011. – V. 176, № 7. – P. 530–534.
18. Ghosh, K. Mechanical properties of silver-powder-filled polypropylene composites / K. Ghosh, S. N. Maiti // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – V. 60, № 3. – P. 323–331.
19. Polymer Composites of Nanostructured Gold and Their Third-Order Nonlinear Optical Properties / K. E. Gonsalves, G. Carlson, J. Kumar, F. Aranda, M. Jose-Yacaman // *ACS Symposium Series*. – 1996. – V. 622. – P. 151–161.
20. Synthesis and nonlinear optical characterization of nanostructured gold/polymer composites and suspensions / K. E. Gonsalves, G. Carlson, X. Chen, S. K. Gayen, R. Perez, M. Jose-Yacaman // *Nanostructured Materials*. – 1996. – V. 7, № 3. – P. 293–303.
21. Controlled syntheses of Ag–polytetrafluoroethylene nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources / U. Schürmann, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporojtchenko, F. Faupel // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16, № 8. – P. 1078–1082.
22. Optical and electrical properties of polymer metal nanocomposites prepared by magnetron co-sputtering / U. Schürmann, H. Takele, V. Zaporojtchenko, F. Faupel // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 515, № 2. – P. 801–804.
23. Roy, R. A. Preparation and properties of r.f.-sputtered polymer-metal thin films / R. A. Roy, R. Messier, S. V. Krishnaswamy // *Thin Solid Films*. – 1983. – V. 109, № 1. – P. 27–35.
24. Plasmonic properties of Ag nanoclusters in various polymer matrices / H. Takele, H. Greve, C. Pochstein, V. Zaporojtchenko, F. Faupel // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17, № 15. – P. 3499–3505.
25. Wei, H. Electrical conductivity of thin-film composites containing silver nanoparticles embedded in a dielectric fluoropolymer matrix / H. Wei, H. Eilers // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 517, № 2. – P. 575–581.

26. Tuning of electrical and structural properties of metal-polymer nanocomposite films prepared by co-evaporation technique H. Takele, S. Jebril, T. Strunskus, V. Zaporozhenko, R. Adelung, F. Faupel // *Applied Physics A*. – 2008. – V. 92, № 2. – P. 345–350.
27. Controlled Generation of Ni Nanoparticles in the Capping Layers of Teflon AF by Vapor-Phase Tandem Evaporation / A. Biswas, Z. Marton, J. Kanzow, J. Kruse, V. Zaporozhenko, F. Faupel, T. Strunskus // *Nano Letters*. – 2003. – V. 3, № 1. – P. 69–73.
28. Quinten, M. Refined interpretation of optical extinction spectra of nanoparticles in plasma polymer films / M. Quinten, A. Heilmann, A. Kiesow // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 1999. – V. 68, № 4. – P. 707–712.
29. Plasma deposition and properties of composite metal/polymer and metal/hard carbon films / H. Biederman, L. Martinu, D. Slavinska, I. Chudacek // *Pure and Applied Chemistry*. – 1988. – V. 60, № 5. – P. 607–618.
30. Metallic nanoparticles formed in polyimide by ion implantation / T. Kobayashi, T. Iwata, Y. Doi, M. Iwaki // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2001. – V. 175–177. – P. 548–553.
31. Electrical properties of polymer modified by metal ion implantation / Y. Wu, T. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, Z. Deng, G. Zhou // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2000. – V. 169, № 1–4. – P. 89–93.
32. Formation of metal-polymer composites by ion implantation / A. L. Stepanov, S. N. Abdullin, V. Y. Petukhov, Y. N. Osin, R. I. Khaibullin, I. B. Khaibullin // *Philosophical Magazine B*. – 2000. – V. 80, № 1. – P. 23–28.
33. Свиридов, Д. В. Химические аспекты имплантации высокоэнергетических ионов в полимерные материалы / Д. В. Свиридов // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 363–377.
34. Влияние ионного облучения на морфологию, структуру и оптические свойства наночастиц золота, синтезированных в диэлектрических матрицах

- $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Д. И. Тетельбаум, А. Н. Михайлов, Д. В. Гусейнов, А. И. Белов, А. Б. Костюк, Д. С. Королев, М. П. Федонин, Д. А. Павлов, А. И. Бобров, Д. Е. Николичев, А. В. Боряков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 8. – С. 58–64.
35. Формирование методом ионной имплантации наночастиц золота в однослойных и многослойных массивах светоизлучающих нанокристаллов кремния / А. Н. Михайлов, А. Б. Костюк, Д. С. Королев, И. Ю. Жаворонков, И. А. Чугров, А. И. Белов, В. А. Бурдов, А. В. Ершов, Д. И. Тетельбаум // Известия Академии наук. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 2. – С. 243–246.
36. Особенности формирования нанокристаллов золота в стабилизированном диоксиде циркония методом ионной имплантации / О. Н. Горшков, Д. А. Павлов, В. Н. Трушин, И. Н. Антонов, М. Е. Шенина, А. И. Бобров, А. С. Маркелов, А. Ю. Дудин, А. П. Касаткин // Письма в Журнал технической физики. – 2012. – Т. 38, вып. 4. – С. 60–65.
37. Ионный синтез и анализ оптических свойств наночастиц золота в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / А. Л. Степанов, С. Marques, E. Alves, R. C. da Silva, M. R. Silva, P. A. Ганеев, А. И. Ряснянский, Т. Усманов // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, вып. 11. – С. 79–87.
38. Степанов, А. Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации (Обзор) / А. Л. Степанов // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, вып. 2. – С. 1–12.
39. Комплексная диагностика размерных характеристик наночастиц золота, формирующихся при УФ-восстановлении  $\text{HAuCl}_4$  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.
40. Особенности кинетики УФ-индуцированного формирования наночастиц золота в растворах хитозана, допированных  $\text{HAuCl}_4$  / Т. А. Грачева, Т. А. Кузьмичева, В. Н. Перевезенцев, Л. А. Смирнова, А. Е. Мочалова, Е. В.

- Саломатина // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41, вып. 5. – С. 58–64.
41. Влияние природы полимера-стабилизатора на размерные характеристики наночастиц золота / Е. В. Саломатина, Л. А. Смирнова, А. Е. Мочалова, Т. А. Кузьмичева, Т. А. Грачева // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – № 2 (1). – С. 107–112.
  42. Экспериментальные исследования кинетики формирования наночастиц золота в полимерных средах / Т. А. Грачева, Т. А. Кузьмичева, В. Н. Перевезенцев, А. Е. Мочалова, Л. А. Смирнова, Е. В. Саломатина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 5. – С. 21–25.
  43. Preparation and structure of copper nanoparticle/poly(acrylic acid) composite films / Y. Gotoh, (the late) R. Igarashi, Y. Ohkoshi, M. Nagura, K. Akamatsu, S. Deki // Journal of Materials Chemistry. – 2000. – V. 10, № 11. – P. 2548–2552.
  44. Structural Characterization of Catalytically Active Metal Nanoclusters in Poly(amide imide) Films with High Metal Loading / L. Tröger, H. Hünnefeld, S. Nunes, M. Oehring, D. Fritsch // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V.101, № 8. – P. 1279–1291.
  45. Zhu, J.-F. Microwave-Assisted One-Step Synthesis of Polyacrylamide–Metal (M = Ag, Pt, Cu) Nanocomposites in Ethylene Glycol / J.-F. Zhu, Y.-J. Zhu // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110, № 17. – P. 8593–8597.
  46. Preparation and Study of Polyacrylamide-Stabilized Silver Nanoparticles through a One-Pot Process / M. Chen, L.-Y. Wang, J.-T. Han, J.-Y. Zhang, Z.-Y. Li, D.-J. Qian // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110, № 23. – P. 11224–11231.
  47. Yagci, Y. A visible light photochemical route to silver–epoxy nanocomposites by simultaneous polymerization–reduction approach / Y. Yagci, M. Sangermano, G. Rizza // Polymer. – 2008. – V. 49, № 24. – P. 5195–5198.

48.  $\gamma$ -Radiation synthesis and characterization of polyacrylamide–silver nanocomposites / Y. Zhu, Y. Qian, X. Li, M. Zhang // *Chemical Communications*. – 1997. – № 12. – P. 1081–1082.
49. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile–silver nanocomposites by  $\gamma$ -irradiation / H. Liu, X. Ge, Y. Ni, Q. Ye, Z. Zhang // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2001. – V. 61, № 1. – P. 89–91.
50. 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.
51. Niklasson, G. A. Optical properties and solar selectivity of coevaporated Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films / G. A. Niklasson, C. G. Granqvist // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – V. 55, № 9. – P. 3382–3410.
52. Thin porous indium tin oxide nanoparticle films: effects of annealing in vacuum and air / J. Ederth, A. Hultåker, G. A. Niklasson, P. Heszler, A. R. van Doorn, M. J. Jongerius, D. Burgard, C. G. Granqvist // *Applied Physics A*. – 2005. – V. 81, № 7. – P. 1363–1368.
53. A theoretical feasibility study of pigments for thickness-sensitive spectrally selective paints / N. Etherden, T. Tesfamichael, G. A. Niklasson, E. Wäckelgård // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2004. – V. 37, № 7. – P. 1115–1122.
54. Niklasson, G. Modeling the optical properties of nanoparticles / G. Niklasson // *SPIE Newsroom*. – 2006. – 21 April. – URL : <https://spie.org/news/0182-modeling-the-optical-properties-of-nanoparticles?SSO=1>
55. Niklasson, G. A. Optical Properties of Inhomogeneous Two-Component Materials / G. A. Niklasson // *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*; edited by C. G. Granqvist. – Oxford, UK : Pergamon. – 1991. – Chapter 2. – P. 7–43.
56. Tien, C. L. Thermal radiation in particulate media with dependent and independent scattering / C. L. Tien, B. L. Drolen // *Annual review of numerical fluid mechanics*

- and heat transfer; edited by T. C. Chawla. – New York : Hemisphere, – 1987. – P. 1–32.
57. Maxwell Garnett, J. C. XII. Colours in metal glasses and in metallic films / J. C. Maxwell Garnett // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character.* – 1904. – V. 203, № 359–371. – P. 385–420.
58. Bruggeman, D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen / D. A. G. Bruggeman // *Annalen der Physik.* – 1935. – V. 416, № 7. – P. 636–664.
59. Gibson, U. J. Topological considerations in the optical properties of granular composite films / U. J. Gibson, H. G. Craighead, R. A. Buhrman // *Physical Review B.* – 1982. – V. 25, № 2. – P. 1449–1452.
60. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen / G. Mie // *Annalen der Physik.* – 1908. – V. 330, № 3. – P. 377–445.
61. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен ; [Перевод с английского З. И. Фейзулина и др.; С предисловием В. И. Татарского]. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
62. Ораевский, А. А. О плазмонном резонансе в наночастицах эллипсоидальной формы / А. А. Ораевский, А. Н. Ораевский // *Квантовая электроника.* – 2002. – Т. 32, № 1, – С. 79–82.
63. Завитаев, Э. В. Поглощение электромагнитного излучения металлической частицей цилиндрической формы / Э. В. Завитаев, А. А. Юшканов, Ю. И. Яламов // *Журнал технической физики.* – 2001. – Т. 71, вып. 11. – С. 114–118.
64. Завитаев, Э. В. О взаимодействии электромагнитного излучения с цилиндрической частицей конечной длины / Э. В. Завитаев, А. А. Юшканов, Ю. И. Яламов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2003. – Т. 124, №. 5. – С. 1112–1120.
65. Завитаев, Э. В. Влияние характера отражения электронов от поверхности на электромагнитные свойства цилиндрических частиц / Э. В. Завитаев, А. А.

- Юшканов, Ю. И. Яламов // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, вып. 3. – С. 16–22.
66. The consistent application of Maxwell–Garnett effective medium theory to anisotropic composites / I. L. Skryabin, A. V. Radchik, P. Moses, G. B. Smith // *Applied Physics Letters*. – 1997. – V. 70, № 17. – P. 2221–2223.
67. Yang, W. Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes / W. Yang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – V. 103, № 3. – P. 869–875.
68. Multiple multipole method with automatic multipole setting applied to the simulation of surface plasmons in metallic nanostructures / E. Moreno, D. Erni, C. Hafner, R. Vahldieck // *Journal of the Optical Society of America A*. – 2002. – V. 19, № 1. – P. 101–111.
69. Single Molecule Emission Characteristics in Near-Field Microscopy / R.X. Bian, R.C. Dunn, X.S. Xie, P.T. Leung // *Physical Review Letters*. – 1995. – V. 75, № 26. – P. 4772–4775.
70. Liz-Marzán, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles / L. M. Liz-Marzán // *Langmuir*. – 2006. – V. 22, № 1. – P. 32–41.
71. Link, S. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles / S. Link, M. A. El-Sayed // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103, № 21. – P. 4212–4217.
72. Atay, T. Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: From Dipole–Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime / T. Atay, J.-H. Song, A. V. Nurmikko // *Nano Letters*. – 2004. – V. 4, № 9. – P. 1627–1631.
73. Tunable multiple plasmon resonance wavelengths response from multicomponent polymer-metal nanocomposite systems / A. Biswas, O.C. Aktas, U. Schürmann, U. Saeed, V. Zaporozhchenko, F. Faupel, T. Strunskus // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84, № 14. – P. 2655–2657.

74. 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.
75. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation / R. Jin, Y. Charles Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin // *Nature*. – 2003. – V. 425, № 6957. – P. 487–490.
76. Formation of Silver Nanowires by a Novel Solid–Liquid Phase Arc Discharge Method / Y. Zhou, S. H. Yu, X. P. Cui, C. Y. Wang, Z. Y. Chen // *Chemistry of Materials*. – 1999. – V. 11, № 3. – P. 545–546.
77. Sun, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles / Y. Sun, Y. Xia // *Science*. – 2002. – V. 298, № 5601. – P. 2176–2179.
78. Silver nanodisks: Size selection via centrifugation and optical properties / V. Germain, A. Brioude, D. Ingert, M. P. Pileni // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122, № 12. – P. 124707.
79. Photoinduced Shape Evolution: From Triangular to Hexagonal Silver Nanoplates / J. An, B. Tang, X. Ning, J. Zhou, B. Zhao, W. Xu, C. Corredor, J.R. Lombardi // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111, № 49. – P. 18055–18059.
80. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice / B. J. Wiley, Y. Chen, J. M. McLellan, Y. Xiong, Z.-Y. Li, D. Ginger, Y. Xia // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7, № 4. – P. 1032–1036.
81. Solvothermal Synthesis of Multiple Shapes of Silver Nanoparticles and Their SERS Properties / Y. Yang, S. Matsubara, L. Xiong, T. Hayakawa, M. Nogami // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111, № 26. – P. 9095–9104.
82. Formation of Silver Nanowires by a Novel Solid–Liquid Phase Arc Discharge Method / Y. Zhou, S. H. Yu, X. P. Cui, C. Y. Wang, Z. Y. Chen // *Chemistry of Materials*. – 1999 – V. 11, № 3. – P. 545–546.
83. Fuchs, R. Theory of the optical properties of ionic crystal cubes / R. Fuchs // *Physical Review B*. – 1975. – V. 11, № 4. – P. 1732–1740.

84. Sosa, I. O. Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes / I. O. Sosa, C. Noguez, R. G. Barrera // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107, № 26. – P. 6269–6275.
85. 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.
86. Luo, X. Electromagnetic interference shielding using continuous carbon-fiber carbon-matrix and polymer-matrix composites / X. Luo, D. D. L. Chung // *Composites Part B: Engineering*. – 1999. – V. 30, № 3. – P. 227–231.
87. Chou, K.-S. Effect of mixing process on electromagnetic interference shielding effectiveness of nickel/acrylonitrile-butadiene-styrene composites / K.-S. Chou, K.-C. Huang, Z.-H. Shih // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – V. 97, № 1. – P. 128–135.
88. Struñmpler, R. FEATURE ARTICLE Conducting Polymer Composites / R. Struñmpler, J. Glatz-Reichenbach // *Journal of Electroceramics*. – 1999. – V. 3, № 4. – P. 329–346.
89. Шестаков, А. С. Токопроводящие клеи. Механизмы проводимости / А. С. Шестаков, В. И. Привалов // *Информационно-технологический вестник*. – 2016. – № 4 (10). – С. 90–96.
90. Synthesis and Characterization of Gold Nanostars as Filler of Tunneling Conductive Polymer Composites / S. Stassi, V. Cauda, G. Canavese, D. Manfredi, C. F. Pirri // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2012. – V. 2012, № 16. – P. 2669–2673.
91. Smart piezoresistive tunnelling composite for flexible robotic sensing skin / S. Stassi, G. Canavese, F. Cosiansi, R. Gazia, C. Fallauto, S. Corbellini, M. Pirola, M. Cocuzza // *Smart Materials and Structures*. – 2013. – V. 22, № 12. – P. 125039.
92. Composite coatings and their performance in corrosive environment / N. Kouloumbi, G. M. Tsangaris, G. C. Kyvelidis, G. C. Psarras // *British Corrosion Journal*. – 1999. – V. 34, № 4. – P. 267–272.

93. Grundmeier, G. Adhesion and De-adhesion Mechanisms at Polymer/Metal Interfaces: Mechanistic Understanding Based on In Situ Studies of Buried Interfaces / G. Grundmeier, M. Stratmann // *Annual Review of Materials Research*. – 2005. – V. 35, № 1. – P. 571–615.
94. Matienzo, L. J. Adhesion of metal films to polyimides / L. J. Matienzo, W. N. Unertl // *Polyimides: Fundamentals and Applications*; by edited M. K. Ghosh, K. L. Mittal. – New York : Marcel Dekker, – 1996, – P. 629–696.
95. Ho, P. S. Chemistry and adhesion of metal-polymer interfaces / P. S. Ho // *Applied Surface Science*. – 1990. – V. 41–42. – P. 559–566.
96. Sheng, P. Theory for the Dielectric Function of Granular Composite Media / P. Sheng // *Physical Review Letters*. – 1980. – V. 45, № 1. – P. 60–63.
97. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц ; Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. – [4-е изд., стереот]. – М. : Физматлит, 2005. – 652 с.
98. Looyenga, H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures / H. Looyenga // *Physica*. – 1965. – V. 31, № 3. – P. 401–406.
99. Monecke, J. Bergman spectral representation of a simple expression for the dielectric response of a symmetric two-component composite / J. Monecke // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – V. 6, № 4. – P. 907–912.
100. Use of effective medium theory to model the effect of the microstructure on dc conductivity of nano-titanium films / H. Du, H. Chen, J. Gong, T. G. Wang, C. Sun, S. W. Lee, L. S. Wen // *Applied Surface Science*. – 2004. – V. 233, № 1–4. – P. 99–104.
101. Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids / E. J. Garboczi, K. A. Snyder, J. F. Douglas, M. F. Thorpe // *Physical Review E*. – 1995. – V. 52, № 1. – P. 819–828.
102. Controlled growth of Au nanoparticles in co-evaporated metal/polymer composite films and their optical and electrical properties / H. Takele, U. Schürmann, H. Greve, D. Paretkar, V. Zaporozhchenko, F. Faupel // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2006. – V. 33, № 2. – P. 83–89.

103. Metal–polymer composite with nanostructured filler particles and amplified physical properties / D. Bloor, A. Graham, E. J. Williams, P. J. Laughlin, D. Lussey // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88, № 10. – P. 102103.
104. A metal–polymer composite with unusual properties / D. Bloor, K. Donnelly, P. J. Hands, P. Laughlin, D. Lussey // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2005. – V. 38, № 16. – P. 2851–2860.
105. Stassi, S. Spiky nanostructured metal particles as filler of polymeric composites showing tunable electrical conductivity / S. Stassi, G. Canavese // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2012. – V. 50, № 14. – P. 984–992.
106. Evaluation of different conductive nanostructured particles as filler in smart piezoresistive composites / S. Stassi, G. Canavese, V. Cauda, S. L. Marasso, C. F. Pirri // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – V. 7, № 1. – P. 327.
107. Abeles, B. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie // *Advances in Physics*. – 1975. – V. 24, № 3. – P. 407–461.
108. Sheng, P. Hopping Conductivity in Granular Metals / P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie // *Physical Review Letters*. – 1973. – V. 31, № 1. – P. 44–47.
109. Percolation conductivity in W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular metal films / B. Abeles, H. L. Pinch, J. I. Gittleman // *Physical Review Letters*. – 1975. – V. 35, № 4. – P. 247–250.
110. Conduction in granular metals-variable-range hopping in a Coulomb gap? / C. J. Adkins // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1989. – V. 1, № 7. – P. 1253–1259.
111. Глазман, Л. И. Неупругое резонансное туннелирование электронов через потенциальный барьер / Л. И. Глазман, Р. И. Шехтер // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1988. – Т. 94, № 1. – С. 292–305.
112. Глазман, Л. И. Неупругое туннелирование через тонкие аморфные пленки / Л. И. Глазман, К. А. Матвеев // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1988. – Т. 94, № 6. – С. 332–343.

113. Photoemission and Transport Studies of the Metal-Insulator Transition in Granular Palladium Films / S.-L. Weng, S. Moehlecke, M. Strongin, A. Zangwill // *Physical Review Letters*. – 1983. – V. 50 № 22. – P. 1795–1798.
114. Мейлихов, Е. З. Термоактивированная проводимость и вольт-амперная характеристика диэлектрической фазы гранулированных металлов / Е. З. Мейлихов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1999. – Т. 115, № 4. – С. 1484 – 1496.
115. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис ; В 2 т. Т. 1. – [перевод с английского под ред. Б. Т. Коломийца]. – [2-е изд., перераб. и доп]. – М. : Мир, 1982. – 368 с.
116. Role of Solitons in Nearly Metallic Polyacetylene / A. J. Epstein, H. Rommelmann, R. Bigelow, H. W. Gibson, D. M. Hoffmann, D. B. Tanner // *Physical Review Letters*. – 1983. – V. 50, № 23. – P. 1866–1869.
117. Aguilar-Hernández, J. Evaluation of the electrical conductivity of polypyrrole polymer composites / J. Aguilar-Hernández, K. Potje-Kamloth // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2001. – V. 34, № 11. – P. 1700–1711.
118. Psarras, G. C. Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites / G. C. Psarras // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2006. – V. 37, № 10. – P. 1545–1553.
119. Sheng, P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials / P. Sheng // *Physical Review B*. – 1980. – V. 21, № 6. – P. 2180–2195.
120. Electronic transport properties of  $K_xC_{70}$  thin films. II / Z. H. Wang, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. A. Wang, P. C. Eklund // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49, № 22. – P. 15890–15900.
121. Angell, C. A. Dynamic processes in ionic glasses / C. A. Angell // *Chemical Reviews*. – 1990. – V. 90, № 3. – P. 523–542.
122. Roling, B. Scaling properties of the conductivity spectra of glasses and supercooled melts / B. Roling // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 105, № 1–4. – P. 185–193.

123. Jastrzebska, M. M. Dielectric response and a.c. conductivity of synthetic dopa-melanin polymer / M. M. Jastrzebska, S. Jussila, H. Isotalo // *Journal of Materials Science*. – 1998. – V. 33, № 16. – P. 4023–4028.
124. Raptis, C. G. Electrical response and functionality of polymer matrix-titanium carbide composites / C. G. Raptis, A. Patsidis, G. C. Psarras // *Express Polymer Letters*. – 2010. – V. 4, № 4. – P. 234–243.
125. Black tea leaf extract derived Ag nanoparticle-PVA composite film: Structural and dielectric properties / M. J. Uddin, B. Chaudhuri, K. Pramanik, T. R. Middy, B. Chaudhuri // *Materials Science and Engineering: B*. – 2012. – V. 177, № 20. – P. 1741–1747.
126. 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.
127. Dyre, J. C. Universality of ac conduction in disordered solids / J. C. Dyre, T. B. Schröder // *Reviews of Modern Physics*. – 2000. – V. 72, № 3. – P. 873–892.
128. Hill, R. M. DC and AC conductivity in hopping electronic systems / R. M. Hill, A. K. Jonscher // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1979. – V. 32, № 1-3. – P. 53–69.
129. Austin, I. G. Polarons in crystalline and non-crystalline materials / I. G. Austin, N. F. Mott // *Advances in Physics*. – 1969. – V. 18, № 71. – P. 41–102.
130. Pollak, M. Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon / M. Pollak, T. H. Geballe // *Physical Review*. – 1961. – V. 122, № 6. – P. 1742–1753.
131. Conduction mechanisms in some graphite–polymer composites: Effects of temperature and hydrostatic pressure / A. Celzard, E. McRae, J. F. Marêché, G. Furdin, B. Sundqvist // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 83, № 3. – P. 1410–1419.
132. Light-Scattering Submicroscopic Particles as Highly Fluorescent Analogs and Their Use as Tracer Labels in Clinical and Biological Applications: I. Theory / J. Yguerabide, E. E. Yguerabide // *Analytical Biochemistry*. – 1998. – V. 262, № 2. – P. 137–156.

133. Quinten, M. Local fields close to the surface of nanoparticles and aggregates of nanoparticles / M. Quinten // *Applied Physics B*. – 2001. – V. 73, № 3. – P. 245–255.
134. Kausar, A. Polymer/Silver Nanoparticle Nanocomposite as Antimicrobial Materials / A. Kausar // *Frontiers in Science*. – 2017. – V. 7, № 2. – P. 31–35.
135. Printable nanocomposites of polymers and silver nanoparticles for antibacterial devices produced by DoD technology / N. Barrera, L. Guerrero, A. Debut, P. Santa-Cruz // *PLOS ONE*. – 2018. – V. 13, № 7. – P. e0200918.
136. Preparation of Biodegradable Polymer/Silver Nanoparticles Composite and Its Antibacterial Efficacy / J. Kim, J. Lee, S. Kwon, S. Jeong // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2009. – V. 9, № 2. – P. 1098–1102.
137. Polymer thin film with in situ synthesized silver nanoparticles as a potent reusable bactericide / S. Porel, D. Ramakrishna, E. Hariprasad, A. Dutta Gupta, T. P. Radhakrishnan // *Current Science*. – 2011. – V. 101, № 7. – P. 927–934.
138. Machulek Junior, A. Preparation of silver nanoprisms using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a colloid-stabilizing agent and the effect of silver nanoparticles on the photophysical properties of cationic dyes / A. Machulek Junior, H. Paulo Moisés de Oliveira, M. Henrique Gehlen // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2003. – V. 2, № 9. – P. 921–925.
139. Уханов, Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов ; Серия: «Физика полупроводников и полупроводниковых приборов». – М. : Наука, 1977. – 368 с.
140. Quinten, M. Optical constants of gold and silver clusters in the spectral range between 1.5 eV and 4.5 eV / M. Quinten // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1996. – V. 101, № 2. – P. 211–217.
141. Kreibig, U. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence / U. Kreibig // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1974. – V. 4, № 7. – P. 999–1014.
142. Johnson, P. B. Optical Constants of the Noble Metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // *Physical Review B*. – 1972. – V. 6, № 12. – P. 4370–4379.

143. Mandal, S. K. Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver particles embedded in SiO<sub>2</sub> matrix / S. K. Mandal, R. K. Roy, A. K. Pal // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2002. – V. 35, № 17. – P. 2198–2205.
144. Определение размеров металлических наночастиц из спектров плазмонного резонанса : учебно-методическое пособие / В. В. Парфенов, Н. В. Болтакова, Л. Р. Тагиров, А. Л. Степанов, Р. И. Хайбуллин ; Казанский (Приволжский) федеральный университет. – Казань : КФУ, 2012. – 21 с.
145. Kreibig, U. Optical absorption of small metallic particles / U. Kreibig, L. Genzel // *Surface Science*. – 1985. – V. 156. – P. 678–700.
146. Extended x-ray-absorption fine-structure study of Ag particles isolated in solid argon / P. A. Montano, W. Schulze, B. Tesche, G. K. Shenoy, T. I. Morrison // *Physical Review B*. – 1984. – V. 30, № 2. – P. 672–677.
147. A structural investigation on small gold clusters by EXAFS / A. Balerna, E. Bernieri, P. Picozzi, A. Reale, S. Santucci, E. Burattini, S. Mobilio // *Surface Science*. – 1985. – V. 156. – P. 206–213.
148. Solliard, C. Surface stress and size effect on the lattice parameter in small particles of gold and platinum / C. Solliard, M. Flueli // *Surface Science*. – 1985. – V. 156. – P. 487–494.
149. Optical absorption of submonolayer silver films: Size dependence of  $\epsilon_{\text{bound}}$  in small island particles / T. Yamaguchi, M. Ogawa, H. Takahashi, N. Saito, E. Anno // *Surface Science*. – 1983. – V. 129, № 1. – P. 232–246.
150. 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.
151. Ershov, B. G. Growth of silver particles in aqueous solution: long-lived “magic” clusters and ionic strength effects / B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97, № 2. – P. 339–343.
152. Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag<sup>+</sup> ions / B. G. Ershov, E. Janata, A.

- Henglein, A. Fojtik // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97, № 18. – P. 4589–4594.
153. Doubly Charged Silver Clusters Stabilized by Tryptophan: Ag<sup>42+</sup> as an Optical Marker for Monitoring Particle Growth / A. Kulesza, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, B. Bellina, I. Compagnon, M. Broyer, R. Antoine, P. Dugourd // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50, № 4. – P. 878–881.
154. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Й. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке ; [перевод с немецкого В. В. Архангельского] ; Под ред. Э. Ф. Олейника. – Москва : Химия, 1976. – 471 с.
155. Janz, G. J. Infrared spectra of the complexes AgNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN and AgNO<sub>3</sub>:2CH<sub>3</sub>CN and their solutions in acetonitrile / G. J. Janz, M. J. Tait, J. Meier // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1967. – V. 71, № 4. – P. 963–968.
156. Improved efficiency in polymer light-emitting diodes using metal-enhanced fluorescence / J. Peng, X. Xu, Y. Tian, J. Wang, F. Tang, L. Li // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 105, № 17. – P. 173301.
157. Nie, S. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering / S. Nie, S. R. Emory // *Science*. – 1997. – V. 275, № 5303. – P. 1102–1106.
158. 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.
159. Deterministic aperiodic arrays of metal nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering (SERS) / A. Gopinath, S. V. Boriskina, B. M. Reinhard, L. Dal Negro // *Optics Express*. – 2009. – V. 17, № 5. – P. 3741–3753.
160. Безбородов, Ю. М. Фильтры СВЧ на диэлектрических резонаторах. Ю. М. Безбородов, Т. Н. Нарытник, В. Б. Федоров. – Киев : Тэхника, 1989. – 184 с.
161. Starkweather, H. W. Conductivity and the electric modulus in polymers / H. W. Starkweather, P. Avakian // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1992. – V. 30, № 6. – P. 637–641.

162. Hodge, I. M. Conductivity relaxation in an amorphous-iron-containing organic polymer / I. M. Hodge, A. Eisenberg // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1978. – V. 27, № 3. – P. 441–443.
163. Dielectric properties of aluminium powder-epoxy resin composites / Y. Baziard, S. Breton, S. Toutain, A. Gourdenne // *European Polymer Journal*. – 1988. – V. 24, № 6. – P. 521–526.
164. Tsangaris, G. M. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems / G. M. Tsangaris, G. C. Psarras, N Kouloumbi // *Journal of Materials Science*. – 1998. – V. 33, № 8. – P. 2027–2037.
165. La Mantia, F. P. Effect of a filler on the dielectric properties of an epoxy resin / F. P. La Mantia, R. Schifani, D. Acierno // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1983. – V. 28, № 10. – P. 3075–3080.
166. Abu Bakr, A. Charge carrier hopping in poly(arylene vinylenes) / A. Abu Bakr, A. M. North, G. Kossmehl // *European Polymer Journal*. – 1977. – V. 13, № 10. – P. 799–803.
167. 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.
168. Psarras, G. C. Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles / G. C. Psarras, E. Manolakaki, G. M. Tsangaris // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2002. – V. 33, № 3. – P. 375–384.
169. 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.
170. 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.

171. Debye, P. J. W. Polar Molecules. P. J. W. Debye. – New York : The Chemical Catalog Company, Inc., 1929. – 172 p.
172. Sillars, R. W. The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes / R. W. Sillars // Journal of the Institution of Electrical Engineers. – 1937. – V. 80, № 484. – P. 378–394.
173. Cole, K. S. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics / K. S. Cole, R. H. Cole // The Journal of Chemical Physics. – 1941. – V. 9, № 4. – P. 341–351.
174. Davidson, D. W. Dielectric Relaxation in Glycerine / D. W. Davidson, R. H. Cole // The Journal of Chemical Physics. – 1950. – V.18, № 10. – P. 1417–1417.
175. Havriliak, S. A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems / S. Havriliak, S. Negami // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. – 1966. – V. 14, № 1. – P. 99–117.
176. Williams, G. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function / G. Williams, D. C. Watts // Transactions of the Faraday Society. – 1970. – V. 66. – P. 80–85.
177. Rehwald, W. Frequency dependent conductivity in polymers and other disordered materials / W. Rehwald, H. Kiess, B. Binggeli // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. – 1987. – V. 68, № 2–3. – P. 143–148.
178. Austin, I. G. Far infra-red vibrational spectra of crystalline and amorphous  $As_2Se_3$  / I. G. Austin, E. S. Garbett // Philosophical Magazine. – 1971. – V. 23, № 181. – P. 17–28.
179. Мустафаева, С. Н. Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов слоистых монокристаллов  $TlGaS_2$  / С. Н. Мустафаева // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, вып. 6. – С. 979–981.
180. Tsangaris, G. M. DC and AC Conductivity in Polymeric Particulate Composites of Epoxy Resin and Metal Particles / G. M. Tsangaris, G. C. Psarras, E. Manolakaki // Advanced Composites Letters. – 1999. – V. 8, № 1. – P. 25–29.

181. Psarras, G. C. Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites / G. C. Psarras // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2006. – V. 37, № 10. – P. 1545–1553.
182. Namikawa, H. Characterization of the diffusion process in oxide glasses based on the correlation between electric conduction and dielectric relaxation / H. Namikawa // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1975. – V. 18, № 2. – P. 173–195.
183. Александрова, Е. Л. Светочувствительные полимерные полупроводники (Обзор) / Е. Л. Александрова // *Физика и техника полупроводников*. – 2004. – Т. 38, №10, – С. 1153–1194.
184. 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.
185. Проводимость, магнитосопротивление и эффект Холла в гранулированных пленках Fe / SiO<sub>2</sub> / Б. А. Аронзон, А. Е. Варфоломеев, Д. Ю. Ковалев, А. А. Ликальтер, В. В. Рыльков, М. А. Седова // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41, вып. 6. – С. 944–950.
186. Wang, Y. Synthesis of hollow silver nanostructures by a simple strategy / Y. Wang, P. Chen, M. Liu // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19, № 4. – P. 045607.
187. 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.
188. Sun, Y. Triangular Nanoplates of Silver: Synthesis, Characterization, and Use as Sacrificial Templates For Generating Triangular Nanorings of Gold / Y. Sun, Y. Xia // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15, № 9. – P. 695–699.

189. 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.
190. 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.
191. Hao, E. Synthesis and Optical Properties of Anisotropic Metal Nanoparticles / E. Hao, G. C. Schatz, J. T. Hupp // *Journal of Fluorescence*. – 2004. – V. 14, № 4. – P. 331–341.
192. Pastoriza-Santos, I. Synthesis of Silver Nanoprisms in DMF / I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán // *Nano Letters*. – 2002. – V. 2, № 8. – P. 903–905.
193. Optical properties of polymethylmethacrylate with implanted silver nanoparticles / A. L. Stepanov, V. N. Popok, I. B. Khaibullin, U. Kreibig // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2002. – V. 191, № 1–4. – P. 473–477.
194. Reduction by the End Groups of Poly(vinyl pyrrolidone): A New and Versatile Route to the Kinetically Controlled Synthesis of Ag Triangular Nanoplates / I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18, № 13. – P. 1745–1749.
195. Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents / R. He, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12, № 12. – P. 3783–3786.
196. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone) / Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14, № 11. – P. 4736–4745.
197. 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.

198. 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.
199. 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.
200. Jiang, X. Thiol-Frozen Shape Evolution of Triangular Silver Nanoplates / X. Jiang, Q. Zeng, A. Yu // *Langmuir*. – 2007. – V. 23, № 4. – P. 2218–2223.
201. Silver nanoparticles with different morphologies: growth mechanism and stability / K. Li, Q. Wu, T. Xu, Q. Kang, M. Yao, G. Song, Y. Lin, Z. Chen, T. Zheng // *Materials Research Innovations*. – 2016. – V. 20, № 1. – P. 58–66.
202. Wang, Z. L. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies / Z. L. Wang // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V. 104, № 6. – P. 1153–1175.
203.  $\gamma$ -Irradiated PVA/Ag nanocomposite films: Materials for optical applications / R. P. Chahal, S. Mahendia, A. K. Tomar, S. Kumar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 538. – P. 212–219.
204. SHI irradiated PVA/Ag nanocomposites and possibility of UV blocking / R. P. Chahal, S. Mahendia, A. K. Tomar, S. Kumar // *Optical Materials*. – 2016. – V. 52. – P. 237–241.
205. Baffou, G. Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology / G. Baffou, R. Quidant, C. Girard // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 94, № 15. – P. 153109.
206. Baffou, G. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat / G. Baffou, R. Quidant // *Laser & Photonics Reviews*. – 2013. – V. 7, № 2. – P. 171–187.
207. Asmussen, S. V. Absorber materials based on polymer nanocomposites containing silver nanoparticles for solar thermal collectors / S. V. Asmussen, C. I. Vallo // *Solar Energy*. – 2018. – V. 174. – P. 640–647.