

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской
академии наук»» (ФИЦ КазНЦ РАН)

Российская Федерация, Республика
Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д.

2/31

д.ф.-м.н., профессор РАН

Калачев Алексей Алексеевич

« 02 » ноября 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Кудряшова Михаила Александровича

«Морфология, оптические и электрофизические свойства новых
композиционных материалов на базе полимеров, содержащих наночастицы
серебра», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности

01.04.07 - «Физика конденсированного состояния»

Актуальность темы

Разработка инновационных методов синтеза, получение и характеристика новых металлополимерных нанокомпозитных материалов являются насущными задачами современной науки. Это связано с широким спектром практического применения металлополимерных нанокомпозитных материалов в нанопотонике и наноплазмонике, в системах хранения и записи информации, в одноэлектронных (single electronics) и оптоэлектронных устройствах, в медицине и биологии, для катализа, сенсорики и детектирования свойств объектов на наномасштабе и для многого другого. Фундаментальной основой успешного применения металлополимерных нанокомпозитных материалов являются ясное понимание того, как форма, размер и плотность металлических включений в полимерной матрице влияют на их физико-химические свойства. Последнее имеет решающее значение

при разработке новых приложений и инновационных устройств, использующих уникальные свойства металлополимерных материалов. В рамках вышесказанного, диссертационная работа Кудряшова М.А., посвященная как получению новых серебросодержащих композитных пленок на базе полиакрилонитрила (ПАН), так и исследованию их микроструктуры, оптических и электрических свойств безусловно **является актуальной**.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, перечня работ автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 149 страниц, включая 56 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемых литературных источников содержит 207 наименований.

Во введении обсуждается актуальность выбранной темы, научная значимость и практическая ценность исследования. Формулируются цели и задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава традиционно посвящена литературному обзору, в котором рассмотрены современные методы и способы получения металлополимерных нанокомпозитных материалов. При обзоре литературных данных акцент сделан на описание результатов исследований оптических и электрических свойств полимеров, содержащих дисперсию наночастиц благородных металлов: Au, Pt и Ag, и близкой к ним меди (Cu). Здесь же представлено краткое описание моделей эффективной оптической среды и переноса заряда в нанокомпозитных металл-диэлектрических средах.

Во второй главе детально описана методика получения образцов новых нанокомпозитных материалов – твердотельных серебросодержащих полимерных пленок Ag/ПАН и Ag/ПВП/ПАН. Отмечено, что пленки Ag/ПАН были получены путем одностадийной, а пленки Ag/ПВП/ПАН путем двухстадийной УФ-полимеризации, характерной особенностью которой является одновременное протекание двух физических процессов в начальной смеси реагентов под действием света (ультрафиолета) – полимеризация исходного мономера и восстановление серебра из прекурсора с формированием наночастиц серебра. Также в данной главе дано краткое описание методов и методик, используемых в работе для исследования структурных, оптических и электрофизических свойств полученных тонкопленочных материалов.

В третьей главе представлены основные результаты исследования микроструктуры, оптических и электрических свойств нанокомпозитных пленок Ag/ПАН. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что повышение концентрации нитрата серебра в смеси

реагентов ведет, в целом, к увеличению размера сферических наночастиц серебра от 3.6 до 13 нм и немонотонному характеру изменения их плотности (концентрации наночастиц). Напротив, повышение содержания фотоинициатора в исходной смеси ведет к снижению среднего размера наночастиц серебра и увеличению их плотности за счет более высокой скорости роста наночастиц. Показано, что увеличение размера наночастиц серебра коррелирует со сдвигом полосы поглощения поверхностного плазменного резонанса (ППР) в оптическом спектре нанокompозита Ag/ПАН в длинноволновую область, от 417 до 453 нм. Обнаружен скачкообразный рост сигнала фотolumинесценции (ФЛ) от полимерной матрицы и усиление интенсивности основных линий КРС, обусловленные формированием наночастиц серебра в полимере. На основе анализа частотных и температурных зависимостей проводимости, сделан вывод о прыжковом характере механизма проводимости в нанокompозитных пленках Ag/ПАН. При этом перенос заряда между соседними наночастицами серебра осуществляется через промежуточные локализованные состояния, связанные с наличием в полимере “магических” кластеров серебра - Ag_4^{2+} и Ag_8^{2+} .

Четвертая глава содержит в себе результаты микроскопических и оптических исследований нанокompозитных пленок Ag/ПВП/ПАН, полученных двухстадийным методом УФ полимеризации. Методами ПЭМ высокого разрешения показано, что при определённых условиях синтеза в объеме данных нанокompозитных пленок, помимо наночастиц серебра сферической формы, могут формироваться треугольные наноразмерные призмы металла. Установлено, что процесс формирования треугольных призм серебра в нанокompозите зависит от продолжительности второй стадии, т.е. от времени хранения исходной смеси в темноте, и тесно связан с наличием в исходной смеси дополнительного компонента - поливинилпирролидона (ПВП). Предложена модель химического воздействия ПВП на анизотропный рост наночастиц серебра вдоль различных кристаллических направлений во время УФ-полимеризации. Показано, что наличие треугольных призм в нанокompозитной пленке Ag/ПВП/ПАН приводит к появлению в оптических спектрах композита новых пиков поглощения при 340 нм и в области 585-650 нм, соответственно. Теоретические расчеты в рамках модели дискретных диполей подтверждают экспериментально наблюдаемые значения положений сигналов ППР, возбуждаемых в анизотропных по форме треугольных призмах серебра.

В заключительном разделе **Выводы** сформулированы основные результаты диссертационной работы, которые не вызывают сомнений и возражений.

Наиболее важными результатами диссертации являются:

1. Разработка и реализация метода одностадийной УФ-полимеризации для получения твердотельных нанокомпозитных пленок Ag/ПАН, содержащих в себе сферические наночастицы серебра с возможностью контроля над их размером и плотностью заполнения полимерной матрицы.
2. Установление корреляций между положением пиков поверхностного плазменного резонанса и геометрическими размерами наночастиц серебра в пленках Ag/ПАН.
3. Наблюдение явления многократного усиления сигнала фотолюминесценции от полимерной основы (ПАН) при наличии в ней сферических наночастиц серебра.
4. Предложенный для пленок Ag/ПАН механизм прыжковой проводимости через промежуточные локализованные состояния, связанные с присутствием в полимере “магических” кластеров серебра - Ag_4^{2+} и Ag_8^{2+} .
5. Разработка способа формирования наноразмерных призм серебра треугольной формы в полимерной матрице ПАН методом двухстадийной УФ полимеризации. Экспериментальное наблюдение полос плазмонного резонанса в треугольных призмах серебра при 340 и 585-650 нм и теоретическое обоснование их положения в спектре в рамках модели дискретных диполей.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые методом УФ полимеризации были получены новые нанокомпозитные материалы на базе прозрачной полимерной матрицы ПАН, содержащей в своем объеме наноразмерные частицы серебра с различной морфологией и дисперсными параметрами. В связи с этим все представленные в диссертации результаты исследования структурных, оптических и электрических свойств полученных нанокомпозитных материалов являются качественно новыми и вносят существенный вклад в понимание природы и механизмов возникновения оптического и электрического отклика в металлосодержащих полимерных материалах. Особо стоит отметить новые результаты по исследованию влияния параметров и условий синтеза композитов на форму, размер и плотность наночастиц серебра, что дает возможность контролировать эти параметры и создавать серебросодержащие нанокомпозитные пленки на основе ПАН с заданными оптическими и электрическими характеристиками.

Достоверность полученных результатов определяется использованием современного сертифицированного научного оборудования, согласованностью результатов исследований, полученных разными физическими методами, а также сопоставлением и согласием полученных результатов с литературными данными.

Научная и практическая значимость работы заключается в приобретении новых научных знаний, которые могут быть использованы для получения металлополимерных нанокомпозитных материалов с практически значимыми оптическими и электрическими характеристиками. Управляя размером, формой и плотностью наночастиц металла, можно создавать оптические устройства со специфическими спектрами поглощения, а также придавать нанокомпозитным полимерным покрытиям уникальные электрические характеристики. В синтезированных нанокомпозитных пленках Ag/ПАН продемонстрировано существенное усиление сигнала фотolumинесценции от полимерной матрицы в присутствии наночастиц серебра, которое, в перспективе, может быть использовано при производстве новых эффективных солнечных концентраторов.

Замечания по диссертации.

1. Не проведен фазовый анализ нанокомпозитных пленок Ag/ПАН и Ag/ПВП/ПАН методами электронной микродифракции. Это позволило бы однозначно подтвердить факт формирования кристаллических (а не аморфных) наночастиц серебра, определить тип и параметры их решетки.
2. Не приведен оптический спектр для плёнок чистого полимера ПАН (без нановключений серебра), что затрудняет интерпретацию пиков поглощения, наблюдаемых в ближней УФ области спектра. Либо это ППР в треугольных нанопризмах, либо пики поглощения молекул фотоинициатора в полимере!?
3. Для нанокомпозитных пленок Ag/ПВП/ПАН не приведены дисперсные параметры (размеры и плотность) наблюдаемых наночастиц серебра с различной формой, как это сделано в главе 3 для пленок Ag/ПАН.
4. В тексте имеется множество опечаток, например: «присутствовали пару точечных рефлексов» (стр.59). Встречаются и неудачные выражения, такие как «Всегда размеры металлических агрегатов были очень разбросаны и располагались между несколькими нанометрами до микрона» (стр.51).

Приведенные замечания, однако, не снижают общей высокой оценки представленной диссертации. В целом, следует отметить, что диссертационная работа Кудряшова М.А. демонстрирует высокую квалификацию автора как физика-экспериментатора и является существенным вкладом в области создания новых функциональных наноматериалов. В данной работе на высоком экспериментальном уровне решена задача получения металлополимерных композитных пленок на основе промышленного полимера ПАН с наноразмерными включениями серебра с различной морфологией. Получены новые знания о влиянии формы и дисперсных параметров наноразмерных включений металла на оптические и электрические свойства нанокомпозитных пленок.

Полученные результаты представляют большой интерес (**значимость**) и могут быть рекомендованы к использованию в Институте химической физики (г. Москва), Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Казанском федеральном университете, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН” (г. Москва), Московском государственном университете, Институте физики микроструктур РАН (г. Нижний Новгород) и в ряде других научных центрах, занимающихся исследованиями по данной тематике.

Основные результаты диссертации хорошо опубликованы - 6-ть научных статей в журналах, входящих в перечень ВАК, а также докладывались на ряде российских и международных конференциях. **Автореферат диссертации полностью отражает её основное содержание.**

По своему содержанию, объему, достоверности, новизне и практической значимости полученных результатов диссертация на тему «Морфология, оптические и электрофизические свойства новых композиционных материалов на базе полимеров, содержащих наночастицы серебра» удовлетворяет всем требованиям ВАК и “Положению о порядке присуждения степеней”, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, а ее автор, Кудряшов Михаил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - «Физика конденсированного состояния».

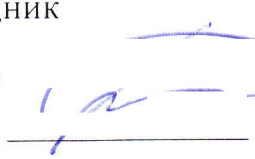
Диссертационная работа была доложена и обсуждена на расширенном научном семинаре отдела радиационных воздействий на материалы Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук» (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), протокол № 3 от 26 октября 2020 г. Отзыв на диссертацию заслушан и одобрен на заседании Ученого совета КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, протокол № 25 от 28 октября 2020 г.

Текст отзыва составил:

Старший научный сотрудник

КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН,

к.ф.-м.н.

 Хайбуллин Рустам Ильдусович

28.10.2020г.

КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН,

420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт 10/7.

тел.: 231 91 09, e-mail: rik@kfti.knc.ru

<http://www.kfti.knc.ru/staff/personal/user/59/>