

На правах рукописи

Ковалец Наталья Павловна

**МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/МЕТАЛЛ,
ПОЛУЧЕННЫХ МАТРИЧНЫМ СИНТЕЗОМ НА ТРЕКОВЫХ
МЕМБРАНАХ**

Специальность 1.3.8 - Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский педагогический государственный университет»

Научный руководитель: член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук
Наумов Андрей Витальевич

Официальные оппоненты: **Вайнштейн Илья Александрович**,
доктор физико-математических наук,
профессор, профессор РАН
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»,
главный научный сотрудник

Харинцев Сергей Сергеевич,
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М. В.
Ломоносова»

Защита состоится 20 мая 2024 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе Физического института им. П.Н. Лебедева РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, а также на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 года

Учёный секретарь
диссертационного совета 24.1.262.01
доктор физико-математических наук

А. С. Золотько

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Сложность современных технологий сделала композиционные материалы основными материалами XXI века. Ведущая роль металлических и полимерных материалов привела к активному использованию их сочетания в композитах. Соответственно появились микро- и нанокомпозиты полимер-металл [1]. Сложность заключается в создании достаточно хорошей адгезии между этими столь различными по природе материалами и в методах равномерного распределения металлических частиц по полимерной матрице. Вторая проблема может решаться при матричном синтезе на пористых материалах, тем более, что пористость оказалась принципиальным свойством многих твердых тел [2].

Один из способов регулируемого создания композита и нанокомпозита полимер-металл – матричный синтез на базе трековых мембран (ТМ) с электрохимическим заполнением пор ТМ различными металлами. В ряде случаев процесс дополняется созданием достаточно прочного металлического покрытия на поверхности ТМ или ограничивается созданием такого покрытия. Металлизированные полимерные пленки, в том числе ТМ, также можно отнести к композиционным материалам. Калиброванность пор ТМ по размерам, возможность в достаточно широком диапазоне менять их поверхностную плотность и диаметр, разная ориентация пор, разные металлы – все эти факторы сделали композиты ТМ/металл не только перспективными во многих областях современной техники, но и прекрасными модельными материалами.

Вторичные металлические структуры, формируемые на основе композитов ТМ/металл, стали предметом интенсивных исследований в различных областях применения. Большое количество работ [3, 4] посвящено систематическому изучению синтеза и магнитных свойств массивов ферромагнитных нанопроволок (НП) - однородных, слоевых и из сплавов металлов. Ансамбли медных конических структур могут быть успешно использованы в качестве подложек для осаждения материала, анализируемого в масс-спектрометре [5, 6]. На основе ТМ синтезируют подложки для регистрации эффекта гигантского

комбинационного рассеяния (ГКР) или поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (англ., surface-enhanced Raman scattering, SERS): агломерирующие серебряные НП [7]; ТМ с иммобилизованными наночастицами серебра [8] - материал параллельно с сепарацией молекул аналита обеспечивает их ГКР детектирование.

Несмотря на обилие работ в этой области, механические свойства композитов ТМ/металл исследованы недостаточно. Между тем они во многом определяют возможность использования в технике других их физических свойств. С прочностью данных композитов из-за их структуры связана проводимость. При использовании композитов с напыленным на ТМ слоем металла возникающий при растрескивании массив мелких микротрещин меняет оптические свойства поверхности. Сам факт разрушения или существенной деформации композита прекращает работу изделия на его базе.

Таким образом, установление закономерностей и физических механизмов процесса деформации и разрушения подобных композитов, а также сопутствующие изменения электрофизических, оптических и других свойств является актуальной научной и практической задачей.

Особенностью композитов на базе ТМ является ведущая роль пор в формировании механических и электрофизических свойств и изменении этих свойств в процессе эксплуатации. Заполненные металлом поры при растяжении работают как начальные дефекты. Деформация и разрушение композита существенно зависят от взаимодействия множества этих дефектов, т.е. от размера пор и их распределения по объему начальной ТМ.

В случае металлизации поверхности ТМ выходы пор на поверхность также являются дефектами, инициирующими рост микротрещин. В этом случае возможности варьирования характеристик ТМ позволяют поставить задачу направленного создания системы микро- и нанотрещин в металлической поверхности для изучения их роли в формировании и эволюции различных физических свойств в процессах растяжения и релаксации композита. Кроме

того, продуманное создание подобной системы может оказаться эффективным методом получения ГКР-поверхности.

Перспективным типом активной ГКР-поверхности оказалась система НП из плазменных металлов, выращенных на базе ТМ [7]. Задача получения критерия степени их слипания и соответственно возникновения «горячих точек» методологически близка к физическим критериям развития микротрещин и входит в круг рассматриваемых проблем.

Работа посвящена исследованию прочности и особенностей разрушения композитов ТМ/металл, полученных матричным синтезом, и при напылении на ТМ металла; некоторым электрическим и оптическим свойствам исследуемых объектов и возможным их техническим применениям. Особое внимание уделено условиям возникновения системы микро- и нанотрещин, их связи с пористостью исходной ТМ и влиянию на прочность, а в случае металлизированной ТМ – на адгезию и проводимость металлической поверхности.

Целью диссертационной работы является матричный синтез композитов и нанокompозитов ТМ/металл: 1) с использованием электролизного метода введения различных металлов в поры ТМ и 2) с металлизацией их поверхности; выяснение особенностей и физических основ деформации и разрушения полученных композитов в зависимости от металла, пористости ТМ, характера и размеров пор; характеристика влияния пор и возникающих на их основе системы микротрещин на механические, электрические и оптические свойства рассматриваемых систем.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Развитие методики получения композитов и нанокompозитов ТМ/металл с заполнением пор ТМ электрохимическим методом и с металлизацией поверхности ТМ.

2. Установление закономерностей процесса деформации и разрушения полученных композитов и нанокompозитов в зависимости от использованного металла, методики напыления на поверхность ТМ, диаметра пор ТМ, их поверхностной плотности и ориентации по отношению к поверхности.

Получение скоростной зависимости прочности исследуемых композитов в широком диапазоне скоростей деформации.

3. Определение особенностей процесса развития и взаимодействия системы микро и нанотрещин на поверхности металлизированных композитов ТМ/металл и их влияния на электропроводность и возможную отражательную способность поверхности.

4. Исследование возможности получения и применения эффекта ГКРС на массиве микротрещин в металлизированной поверхности ТМ/металл. Моделирование данного эффекта на системе микроцарапин, контролируемо наносимых на металлизированную полимерную пленку.

5. Рассмотрение условий слипания металлических нанопроволок, полученных при матричном синтезе на ТМ.

Научная новизна работы

1. Впервые получены и проанализированы зависимости прочности композитов ТМ/Cu, ТМ/Ni, ТМ/Ag от диаметра пор, их плотности и ориентации системы сквозных пор.

2. Показано, что прочность данных композитов меньше прочности соответствующих ТМ и определяется локальными механическими перенапряжениями на порах, заполненных металлом, причём существенную роль играет взаимодействие полей упругих напряжений вокруг частиц наполнителя и характер эволюции формы пор при растяжении. Таким образом, исследованные композиты перспективны только как функциональные материалы.

3. Впервые получена скоростная зависимость прочности композитов с разными системами параллельных непересекающихся пор, позволяющая оценить характер временной зависимости прочности исследованных композитов.

4. Предложена методика металлизации ТМ с частичным заполнением пор, которые выступают одновременно в роли начальных дефектов металлической поверхности и в роли точек ее закрепления. Превазирование

второго фактора достигается за счет уменьшения взаимодействия полей механических напряжений вокруг пор при соответствующем подборе их диаметра и поверхностной плотности. Полученные композиты демонстрируют стабильность поверхностной электропроводности при деформациях до 40 %.

5. Обнаружен эффект усиления сигнала ГКР на микротрещинах металлизированной плазмонным металлом (Ag, Au) ТМ при её растяжении и ещё большее усиление при разгрузке и релаксации деформации. На базе полученных результатов и простой модели предложен оптический неразрушающий метод оценки растрескивания металлической поверхности для плазмонных металлов.

6. Разработана методика получения контролируемой системы микроцарапин на металлизированной поверхности полимера, которая позволяет моделировать возникновение «горячих точек» на берегах естественных микротрещин и одновременно является методом получения новой ГКР-активной подложки.

7. В связи с использованием системы НП плазмонных металлов, получаемой матричным синтезом на ТМ в качестве ГКР-активной подложки, предложены модель и энергетический критерий слипания НП на жесткой подложке при исключении капиллярных эффектов.

Практическая значимость работы. Металлизация ТМ с частичным заполнением пор, при учете взаимодействия полей механических напряжений вокруг них, позволяет получать гибкие металлизированные полимерные пленки с хорошей поверхностной проводимостью и отражательной способностью и достаточно прочной связью полимер/металл, что открывает возможность для целого спектра приложений. Учет роли взаимодействия полей механических напряжений вокруг полностью или частично заполненных металлом пор ТМ (как при их электрохимическом заполнении, так и при напылении металлической пленки) позволяет контролировать систему микротрещин при растяжении исследованных композитов полимер/металл и тем самым механические и электрофизические свойства композита. На основе этого общего подхода предложен оптический неразрушающий метод оценки растрескивания

металлической поверхности для плазмонных металлов (патент [B1]), а также методика изготовления эффективных ГКРС-метаповерхностей для высокочувствительного спектроскопического анализа. Предложенный энергетический критерий агломерации НП применим к производству деталей микро- и наномеханизмов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Прочность и электрофизические свойства металл-полимерных тонкопленочных композитов на основе трековых мембран существенно определяются наличием взаимодействия полей механических напряжений вокруг полностью или частично заполненных металлом пор, что открывает возможность контролировать характер развивающейся системы микротрещин (а, следовательно, функциональные свойства композита) за счет вариации относительного среднего расстояния между порами трековой мембраны, используемой в качестве матрицы.

2. Скоростные зависимости прочности исследуемых композитов дают возможность на основе критерия суммирования разрушений (критерия Бейли) оценить вид временной зависимости прочности и провести сравнительный анализ дефектности композитов.

3. Развитая система нано- и микротрещин в поверхностном слое металлизированной полимерной пленки, полученная в результате однократно растянутой металлизированной (Au-, Ag-) трековой полимерной мембраны, либо нанесенная контролируемым образом с использованием индентора, обеспечивает высокоэффективное усиление сигнала комбинационного рассеяния света (эффект ГКРС с коэффициентом усиления вплоть до 10^4 раз), при этом инденторная техника дает возможность моделировать возникновение «горячих точек» на берегах микротрещин, что может быть положено в основу новых методов создания эффективных ГКРС-активных метаповерхностей.

4. Энергетический критерий, учитывающий конкуренцию упругой энергии согнутой нанопроволоки и энергии образования ее поверхности, в ансамбле плотноупакованных нанопроволок, зафиксированных на жесткой

подложке и находящихся в сплошной среде (воздух, жидкость), устанавливает степень их агломерации.

Достоверность результатов исследований и выводов обеспечена проведением экспериментальных измерений на современном научном оборудовании с высокой точностью и воспроизводимостью результатов; соответствием экспериментальных результатов имеющимся литературным данным и теоретическим моделям.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 5 всероссийских и 10 международных конференциях: «ПОЛИМЕРЫ — 2014» «ПОЛИМЕРЫ — 2014» (Москва, 2014); международная конференция «Теоретическая физика и ее приложения» (Москва, 2015); V всероссийская конференция с международным участием «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (Солнечногорск, 2015); Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2017, 2019); V международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов» (Алматы, Казахстан, 2018); IV International Conference On Modern Problems In Physics Of Surfaces And Nanostructures (ICMPSN-2019) (Yaroslavl, 2019); XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2020); XXVII Международная конференция «Ломоносов» (Москва, 2020); II Международная конференция «Физика конденсированных состояний» (Черноголовка, 2021); VII Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2021); XII международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021) (Казань, 2021); ALT`22: the 29th International Conference on Advanced Laser Technologies (Moscow, 2022); «Комбинационное рассеяние – 95 лет исследований» (Новосибирск, 2023).

Личный вклад. Автор диссертации отработывала методику и изготавливала исследованные в работе образцы; принимала участие в постановке экспериментов и их обсуждении; формулировке теоретических

моделей и проведении соответствующих расчетов; провела всю экспериментальную работу по исследованию механических и электрофизических свойств композитов; участвовала в написании научных статей в составе авторского коллектива и подготовке их к опубликованию, представляла доклады по теме диссертации на конференциях; участвовала в выполнении двух научных грантов. Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну диссертационной работы, получены автором лично в Учебно-научном центре функциональных и наноматериалов и Лаборатории физики перспективных материалов и наноструктур на кафедре теоретической физики им. Э.В. Шпольского Института физики, технологии и информационных систем МПГУ и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 статьях [A1-A10], индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus. Зарегистрирован 1 патент [B1]. Результаты также отражены в 15 тезисах в сборниках докладов научных конференций [C1-C15].

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 120 страниц, включая 48 рисунков. Список литературы содержит 105 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, изложены степень её разработанности, цель и задачи исследования, научная новизна, дана характеристика теоретической и практической значимости работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор последних достижений в области использования ТМ в качестве матриц для синтеза композитов полимер/металл и вторичных металлических структур. Проанализированы перспективы применения получающихся при этом

материалов. Обсуждаются возможности некоторых вторичных структур как активных ГКР-поверхностей. Отмечается отсутствие последовательных исследований механических свойств композитов и нанокompозитов ТМ/металл. Охарактеризовано современное состояние науки о прочности в области функциональных и нанокompозитов, где прочность является решающим фактором при выявлении возможного применения материала. Так как поры ТМ являются начальными дефектами, которые в той или иной степени наследуются композитами или являются геометрической характеристикой вторичных структур, отдельный параграф посвящен роли дефектов в разрушении.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследований, изложены основные стадии технологии получения полимерных композитов и нанокompозитов на основе ТМ, описаны физико-химические методы исследования поверхности, структуры и свойств полученных материалов.

Объектами исследования в диссертационной работе были композиты и нанокompозиты ТМ/металл, полученные: 1) матричным синтезом с использованием электрохимического метода заполнения пор и 2) при металлизации поверхности ТМ.

Использованные ТМ были изготовлены в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна) на основе пленок полиэтилентерефталата $(C_{10}H_8O_4)_n$ (ПЭТФ). Начальная толщина плёнок равна 12 мкм. Значения плотности пор n изменялись от $1,18 \cdot 10^7$ см⁻² до $8,4 \cdot 10^9$ см⁻², диаметры пор d - от 30 нм до 1,26 мкм. Для массива наклонных пор угол их наклона к поверхности ТМ близок к 45° ($43,5^\circ$).

Металлизация поверхности ТМ проводилась методом ионного распыления и методом резистивного напыления. Напыление было начальным этапом перед гальваническим осаждением металла в поры ТМ или использовалось непосредственно для получения металлизированных ТМ. Методом ионного распыления на установке ВУП-ЭМ12 производилось нанесение тонких плёнок серебра и золота толщиной 50–60 нм. Резистивное напыление выполнялось на установке вакуумного напыления Saha. В зависимости от конкретной задачи

исследования напыляли Ag, Au или Cu. Толщина напыляемого металла составляла от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Поры заполнялись Cu, Ni, Ag. Составы электролитов и режимы осаждения указаны в тексте диссертации. Для осаждения металлов были использованы специально изготовленные из поликарбоната ячейки площадью 20 см².

Механические испытания на растяжение проводились в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине Autograph AGS – 10kN фирмы «Shimadzu» при скорости растяжения в диапазоне от 1 до 250 мм/мин. Величина прочности пересчитывалась с учетом уменьшения рабочего сечения образцов за счет пор. Образцы на растяжение представляли собой пластинки размером 5×30 мм или 5×40 мм и вырубались на ручном вырубном прессе фирмы Ray-Rap.

При исследовании растрескивания и электропроводности металлизированной ТМ образцы растягивали с помощью напечатанной на 3D принтере мини-машины в поле зрения оптического микроскопа Nikon Eclipse LV100 или с параллельным получением ГКР-спектров. Часть экспериментов на растяжение проводилась с одновременным измерением электрического сопротивления образца двухпроводным методом с использованием мостового измерителя импеданса UNIT UT-612LCR.

Морфология образцов была изучена на двухлучевом полевом эмиссионном сканирующем электронно-ионном микроскопе Scios (0,5–30 кВ) (США) и электронном микроскопе высокого разрешения JSM-7001F «Jeol».

Спектроскопия ГКР проводилась на рамановском спектрометре Horiba LabRam Evolution, оснащенном одномодовым лазером для возбуждения рамановских спектров в схеме конфокального микроскопа с пространственным усилением x100. Длина волны лазера составляла 532 нм с максимальной мощностью 170 мВт. В измерениях использовали 5 % от максимальной возможной мощности лазера (8,5 мВт). В качестве аналита были использованы малахитовый зеленый (МЗ) и родамин (R6G).

Профили сечения микроцарапин снимались на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegra Prima (NT-MDT, Россия) с параметрами сканирования: кантилевер NSG10, скорость сканирования 0.75 Гц на линию.

В третьей главе приведены и проанализированы результаты по механическим свойствам композитов ТМ/металл при вариации металла, поверхностной плотности пор, их диаметра и ориентации пор к поверхности.

В работе [9] было показано, что для ТМ роль пор при разрушении сводится: 1) к уменьшению рабочего сечения, 2) концентрации механического напряжения на порах, 3) взаимодействию полей напряжения вокруг близко расположенных пор. Эти же факторы были проанализированы применительно к композитам ТМ/Cu при электрохимическом заполнении пор с учетом, что поры, заполненные металлом, остаются концентраторами напряжений [A1]. Далее кроме меди использовалось заполнение пор ТМ никелем и серебром.

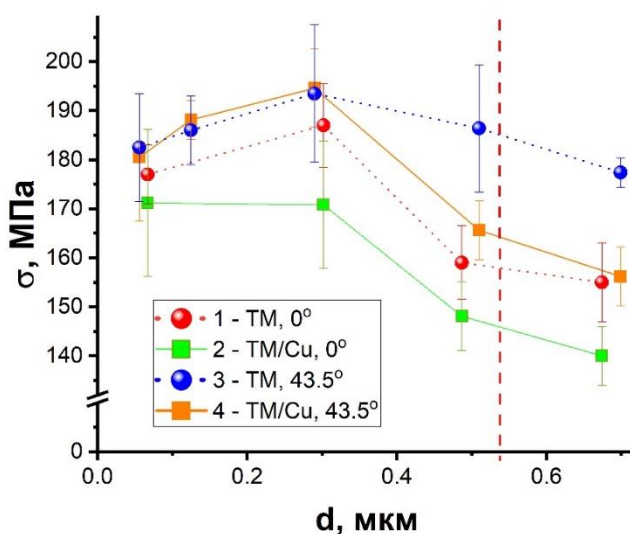


Рис.1. Зависимость прочности ТМ (1,3) и соответствующих композитов ТМ/Cu (2,4) от диаметра пор; 1, 2 – для системы сквозных непересекающихся пор, перпендикулярных к поверхности пленки, 3, 4 – для системы пор, направленных под углом около 45° к поверхности. $n = 1,18 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$

На рис.1 приведены экспериментальные данные по прочности композитов и соответствующих ТМ, в которых учтено уменьшение рабочего сечения за счет пор (пустых для ТМ и заполненных для композитов) в соответствии с формулой $S = S_0(1 - d\sqrt{n})$, где S_0 – номинальное, S – реальное рабочее сечение матрицы

[9]. Для малых диаметров пор ($d=47\div 70$ нм) значения прочности для ТМ и композитов в пределах ошибки практически совпадают, т.е. очень малые поры так же опасны при разрушении, как и естественные дефекты пленки ТМ.

При достаточно больших значениях d прочность ТМ и композитов резко падает, что связано с возникающим взаимодействием полей упругих напряжений между близлежащими порами. Характер разрушения меняется, пленки становятся более хрупкими. Значения диаметров пор справа от пунктирной линии соответствуют условию $r_{cp}/d \leq 5$ ($r_{cp}=r$ - среднее расстояние между порами). С увеличением n условие взаимодействия пор начинает выполняться, и прочность ТМ и композита уменьшается при меньших значениях d . На рис.2 приведен график прямой « $\lg d = -0,5 \lg n - 1$ » в координатах « $\lg d - \lg n$ » в обычно применяемых для d и n единицах. В нижней полуплоскости отмечены ТМ и ТМ/металл, у которых начальное взаимодействие пор при растяжении отсутствует или не является массовым. В верхней части - ТМ, в которых поры взаимодействуют уже на начальном этапе растяжения, в связи с чем не способны выносить высокие нагрузки. Такой график может иметь практическое применение для быстрой оценки механических свойств ТМ и ТМ/металл.

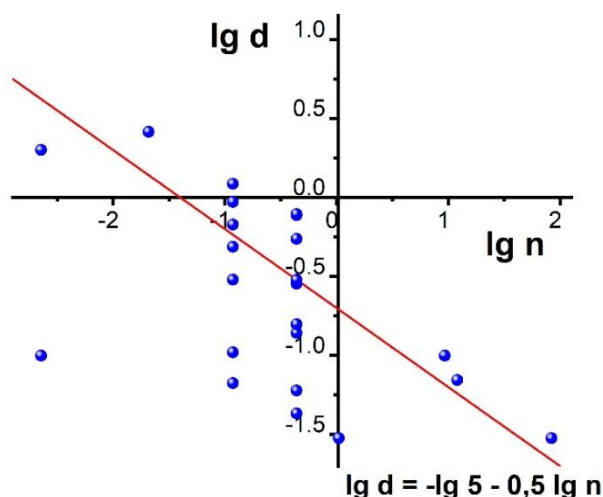


Рис.2. Графическое изображение условия взаимодействия полей напряжений вокруг пор ТМ и ТМ/металл; точками отмечены исследуемые образцы

Между двумя областями значений диаметров пор, описанными выше, должна располагаться область практически постоянного значения прочности:

концентрация напряжений на порах уже определяет развитие трещин, но при этом не зависит от их диаметра; еще нет начального взаимодействия полей напряжений между порами.

Прочность композитов ТМ/металл зависит также от ориентации системы пор в исходной ТМ. Причина та же, как в случае прочности ТМ: различный коэффициент напряжения для начальной формы поры, которая для наклонных пор в сечении представляет собой эллипс.

Независимо от вида металла и ориентации системы пор ТМ прочность композитов систематически ниже прочности соответствующих ТМ. Это означает, что адгезия металла в порах к полимеру невелика, и он фактически не дает ожидаемого аддитивного вклада в прочность композита. Более того, он пассивно (геометрически) препятствует увеличению прочности в процессе растяжения за счет эволюции формы пор и уменьшения концентрации напряжения. Таким образом, исследованные композиты нерационально использовать как конструкционные материалы. Однако среди таких композитов есть перспективные для техники функциональные материалы, для которых проблема прочности и деформативности остается актуальной.

Зависимость прочности металлизированной ТМ от скорости растяжения позволяет оценить вклад покрытия в механические свойства этого композита. С увеличением толщины покрытия прочность металлизированной ТМ увеличивается, разрывная деформация снижается, что объясняется прежде всего большей «запыленностью» выхода пор на поверхность.

Металлизированные полимерные плёнки находят широкое применение в технике, в том числе в авиакосмической промышленности. Формирование металлического покрытия на поверхности полимера с хорошей адгезией является достаточно сложной задачей, улучшение адгезии металла к полимеру достигается разными физическими и химическими методами. При частичном заполнении пор ТМ металл в порах служит точками закрепления металлической поверхностной пленки. Но одновременно поры остаются основными дефектами, как в объеме матрицы, так и в металлической поверхности. Вариация размеров и

плотности пор должны менять соотношение между этими двумя факторами.

Исследовались две серии ТМ с перпендикулярными порами: серия 1 с $n=1,18 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и $d=0,29 \text{ мкм}$ ($r \approx 3 \text{ мкм}$) и серия 2 с $n=4,41 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и $d=60 \text{ нм}$ ($r \approx 1,5 \text{ мкм}$). Для получения металлического покрытия первоначально на одну из сторон ТМ напылялось серебро: для 1 серии толщина слоя составляла 50, 100 и 200 нм, для серии 2 – 50 и 100 нм. В поры ТМ электрохимическим методом проводили осаждение меди. Глубина заполнения пор была 5 мкм.

Образцы размером $5 \times 40 \text{ мм}$ растягивались в поле зрения микроскопа Nikon Eclipse LV100 вплоть до разрушения на ручной разрывной машине. В процессе растяжения делались микрофотографии при различных деформациях образцов.

Для серии 1 на начальном этапе растяжения трещины ориентированы в основном перпендикулярно его направлению и проходят через поры. По мере растяжения образца длина трещин увеличивается, и при ε более 10 % на некоторых из них наблюдаются локальные отслаивания в форме ромба и своеобразные удлиненные дефекты-отслоения [А3]. Отслоения происходят по дефектам-порам, причем поры за счет деформации принимают эллипсовидную форму. Для серии 2 отсутствие взаимодействия полей упругих напряжений делает картину растрескивания несколько проще. Покрытие начинает отслаиваться при деформациях более 15%.

Количественно сопротивление металлического покрытия деформации образца оценивалось по двум значениям деформации: деформации, при которой появлялись трещины, и деформации разрушения образца $\varepsilon_{\text{разр}}$. За $\varepsilon_{\text{тр}}$ была принята условно деформация, при которой в поле зрения микроскопа появлялось не менее пяти трещин.

Величина деформации $\varepsilon_{\text{тр}}$ для образцов обеих серий уменьшается при переходе от толщины покрытия в 50 нм к толщине 100 нм. (табл.1). Вместе с тем $\varepsilon_{\text{разр}}$ закономерно растет с увеличением толщины покрытия, хотя толщина напыленной пленки существенно меньше толщины ТМ, т.ч. ее аддитивный вклад в прочность не существен. Увеличение $\varepsilon_{\text{разр}}$ с толщиной покрытия можно объяснить тем, что большая толщина соответствует большему «запылению»

выходов пор, т.е. к уменьшению начальной дефектности.

Таблица 1. Значение $\epsilon_{тр}$ и разрывной деформации $\epsilon_{разр}$ металлизированной ТМ для 2 серий образцов и вариации толщины покрытий.

	Серия 1			Серия 2	
	Покрытие			Покрытие	
	50 нм	100 нм	200 нм	50 нм	100 нм
$\epsilon_{тр}, \%$	7±3	3±1	4±1	9±1	5±1,5
$\epsilon_{разр}, \%$	38±6	47±16	62±15	70±18	71±14

Для серии 2 $\epsilon_{тр}$ и $\epsilon_{разр}$, при той же толщине покрытия больше, чем для серии 1, что объясняется прежде всего отсутствием взаимодействия полей напряжения вокруг пор. Кроме того, в серии 2 поры меньшего диаметра и при той же толщине покрытия «закрываются» серебром в большей степени.

Таким образом, для поставленной задачи получения достаточно прочного металлического покрытия на базе ТМ действительно перспективно уменьшение размеров пор и увеличение их плотности в пределах, обеспечивающих среднее расстояние между порами больше 5 их диаметров. При этом образуется система мелких трещин, не пересекающих образец по всей ширине и не нарушающих целиком проводимость и отражательную способность поверхности.

В отсутствие деформации проводимость исследуемых образцов примерно в 1,5 раза меньше проводимости массивного Ag ($6,3 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). С увеличением ϵ проводимость падает, но образец остается проводящим вплоть до ϵ в 40%. Эксперимент подтвердил перспективность использования металлизированных гибких полимерных пленок на основе ТМ с частично заполненными порами.

В **главе 4** описана простая стратегия изготовления ГКР-активных метаповерхностей путем термического напыления металла (Ag, Au) на коммерческую ТМ с последующим растяжением, которое приводит к образованию в металлическом покрытии системы микротрещин. Трещины служат источниками «горячих точек» для усиления ГКР-сигналов вследствие малых расстояний между «берегами» микротрещин. Для заметного эффекта

поверхностная плотность микротрещин должна быть велика, а их длина мала, что обеспечивается взаимодействием полей напряжения вокруг пор.

Были использованы коммерческие полимерные ТМ толщиной 10 мкм с системой пересекающихся пор, $d=70$ нм и $n=1,2 \cdot 10^9$ см⁻²; среднее расстояние между порами $r = n^{-1/2} = 290$ нм меньше пяти их диаметров. На поверхность ТМ наносили слой Ag или Au толщиной порядка 50 и 25 нм соответственно. Одноосное растяжение образцов осуществлялось с помощью минитестовой разрывной машинки, позволяющей деформировать образцы с параллельным наблюдением их поверхности в поле зрения микроскопа Nikon LV100 или с параллельным получением спектров ГКР. Кривые растяжения и релаксации деформации образцов после разгрузки проводились на испытательной машине Shimadzu AGX (скорость растяжения 4 мм/мин). Часть экспериментов на разрывной машине проводилась при одновременном измерении электрического сопротивления образца на UNIT UT-612LCR. Эксперименты проводились на Рамановском спектрометре Horiba LabRam Evolution (глава 2). В качестве модельного вещества для демонстрации усиления спектров был выбран МЗ.

На рис.3 представлены оптические фотографии и СЭМ-изображения Ag-металлизированной поверхности ТМ при деформациях растяжения: 5% и 15%. После разгрузки образцов и 3-дневного периода релаксации, металлизированные поверхности были повторно исследованы с помощью СЭМ FEI Scios.

ГКР-спектры молекул МЗ были получены при деформации образцов ϵ до 5%, 10%, 15% и 20%. Далее рассматриваются результаты применительно к наиболее выраженному пику спектра 1605 см⁻¹. Интенсивность остальных пиков увеличивается аналогично, причем их положение не меняется. С увеличением ϵ интенсивность пиков в спектре увеличивается (рис.4), что можно объяснить возникновением «горячих точек» на множестве микротрещин при определенной близости их «берегов».

Увеличение интенсивности сигнала ГКР после снятия нагрузки можно объяснить релаксацией макроскопической деформации полимерной ТМ, которая насильственно стягивает металлическую пленку и тем самым уменьшает

расстояния между «берегами» микротрещин и увеличивает область существования «горячих точек».

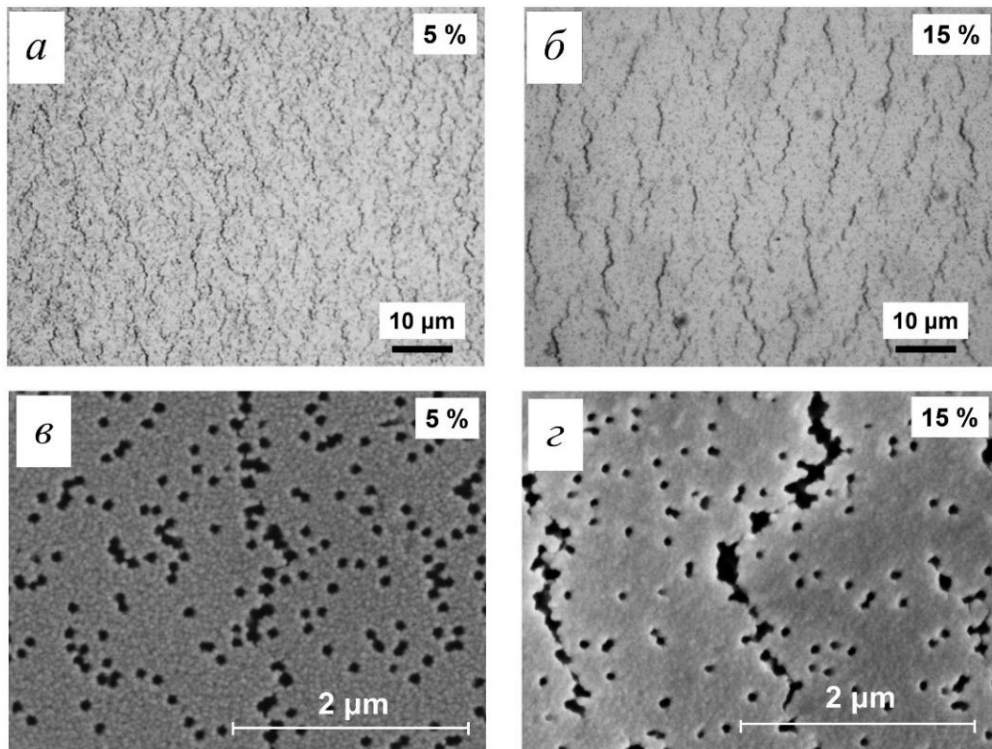


Рис.3. Изображение поверхности металлизированной ТМ, растянутой до деформации 5 и 15 %, в оптическом микроскопе (а, б); СЭМ изображение после снятия нагрузки и релаксации в течение 3 дней (в, г).

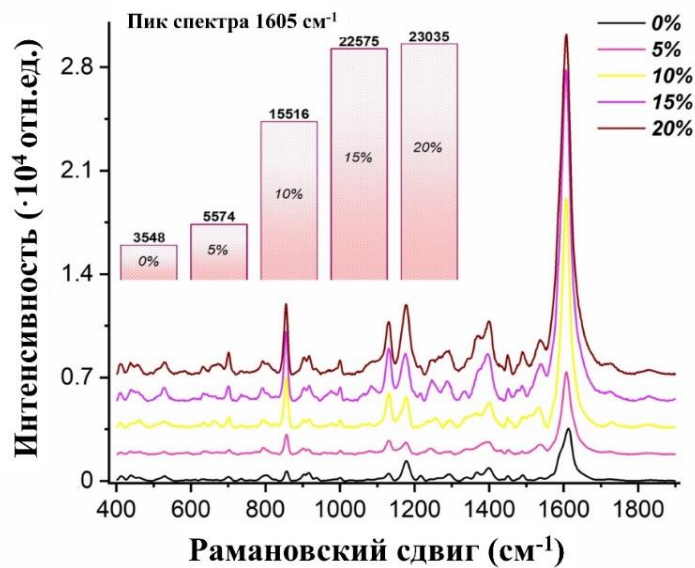


Рис.4. ГРК спектры молекул МЗ, адсорбированных на Ag-металлизированной ТМ, при различных деформациях.

Падение интенсивности пика ГКР сразу после разгрузки, связано с мгновенной упругой релаксацией образца и смыканием некоторых «узких» трещин, которые ранее обеспечивали «горячие точки». Увеличение интенсивности во времени после снятия нагрузки можно описать экспоненциальной зависимостью. Условное «время релаксации сигнала» зависит от достигнутой деформации и лежит в пределах 60–120 минут.

Для проверки предположения о связи увеличения интенсивности пика с макроскопическим процессом релаксации образца, на универсальной разрывной машине исследовалась релаксация деформации ε образцов (рис.5). Она может быть описана механической моделью, состоящей из последовательно соединенных элемента Гука и двух моделей Кельвина с временами релаксации $\Theta_1 \approx 170$ мин и Θ_2 порядка 15 часов (для $\varepsilon_0 = 10\%$). Для $\varepsilon_0 = 15\%$ $\Theta_1 \approx 140$ мин. Полученные примерные времена релаксации ГКР-сигнала по порядку величины соответствуют Θ_1 для макроскопической релаксации.

Наличие микротрещин на металлической пленке приводит, в частности, к изменению поверхностной проводимости образца, что позволяет косвенно судить о количестве трещин.

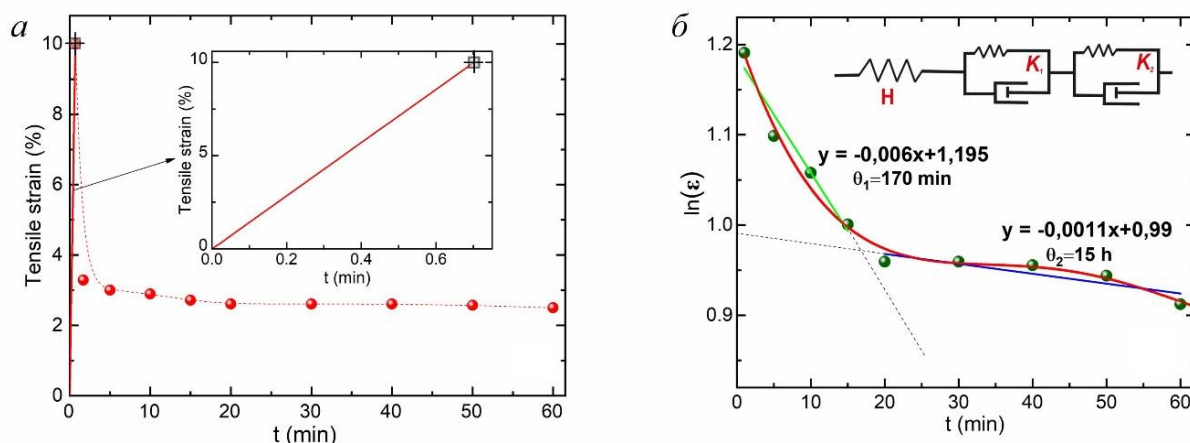


Рис.5: а - экспериментальная кривая зависимости деформации от времени для $\varepsilon_0 = 10\%$ и последующей релаксации б - временная релаксация макроскопической деформации ε образца.

Обнаруженные эффекты позволили поставить противоположную задачу [А9]: разработать методику регистрации трещин на металлической поверхности с помощью ГКР-спектроскопии. Простейшие модели позволяют предположить

линейную зависимость от поверхностной плотности трещин как проводимости, так и величины ГКР-сигнала. Экспериментальные данные для разных значений деформации подтверждают это предположение.

Изменение характеристик покрытия в процессе эксплуатации зависит как от поверхностной плотности микротрещин, так и от их размеров (длины). Это справедливо не только для электропроводности, но и для прочности, отражательной способности и других физических характеристик. Поэтому в качестве характеристики повреждения поверхности покрытия мы предложили принять произведение nl . Проведенный анализ позволил сформулировать методику оперативного дистанционного контроля с использованием ГКР-спектроскопии функциональных характеристик (в данном случае, поверхностной проводимости) металлизированных покрытий, изменяющихся вследствие наноструктурирования и/или формирования трещин, дефектов, шероховатостей (Патент [B1]).

Дополнительно разработано моделирование микротрещин, возникающих при деформации металлизированной ТМ, системой микроцарапин, контролируемо наносимых на металлизированную поверхность полимерной пленки с помощью микротвердомера ПМТ-3М. На ПЭТФ-пленку толщиной 50 мкм терморезистивным методом был нанесен Ag-слой 50 нм. Микроцарапины с разными расстояниями b между ними наносились вручную индентором Виккерса при нагрузке 2 г со скоростью царапания 0,5 мм/мин. В качестве анализа использовался водный раствор R6G с концентрацией 100 мкг/мл. ГКР-спектры снимались на портативном рамановском спектрометре ThermoFisher и анализировались по пикам: 1183 и 1364 см^{-1} . Эффективное усиление КР-сигнала составило порядка 10^3 раз.

С уменьшением «шага» b между царапинами наблюдается усиление сигнала (рис.6). Простые геометрические расчеты показали, что для микроцарапин подтверждается прямо пропорциональная зависимость между интенсивностью сигнала I и суммарной длиной царапин L в пятне лазера.

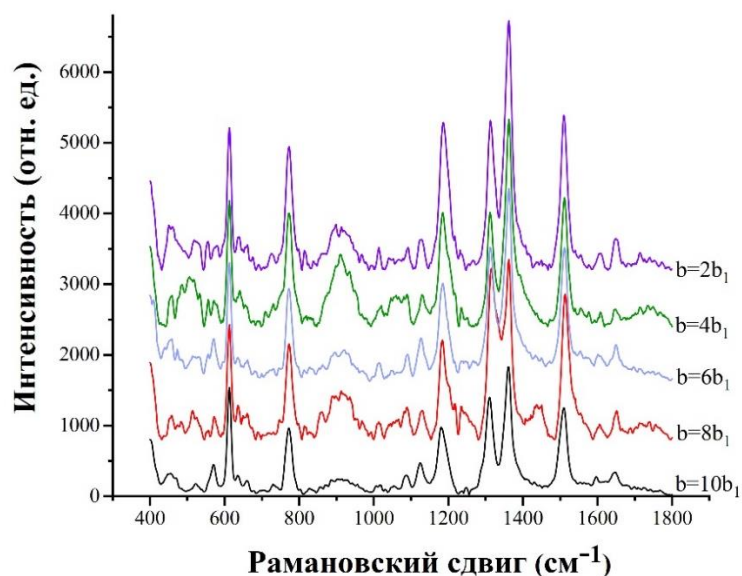


Рис.6. Спектры молекул R6G, нанесенных на систему царапин на серебряном покрытии с разным расстоянием b

Как и в случае системы микротрещин, релаксация полимерного материала в нижней части царапины и ее сужение приводит к усилению ГКР-сигнала со временем (микроцарапины на Ag и Cu покрытиях 100 нм через 30 и 60 минут после их нанесения).

Исследование геометрии микроцарапин методами СЭМ и АСМ показали наличие разнообразных нанонеровностей как на краях царапин, так и на их стенках, которые могут служить «горячими точками».

В **главе 5** рассматривается ГКР-активная структура из слипшихся нанопроволок, эффективность которой зависит от определенного сочетания размера пор исходной ТМ, их поверхностной плотности и длины НП.

В качестве матрицы использовались коммерческие ТМ с поверхностной плотностью пор от $9,3 \cdot 10^8$ до $8,4 \cdot 10^9$ см⁻² и диаметром пор от 60 до 100 нм. Поры заполнялись плазмонным металлом (Ag), далее полученные образцы отмывали от электролита, при температуре 60° С в концентрированном растворе щелочи (6М NaOH) растворяли полимерный шаблон. Было обнаружено, что после полного высыхания НП слипаются в пучки, а при небольших длинах возникают точечные слипания соседних НП вершинами (рис.7). Именно такие участки представляют собой особые «горячие точки» для ГКР спектроскопии,

усиливающие сигнал в большей степени, чем даже отдельно стоящие НП или пучки микронных размеров.

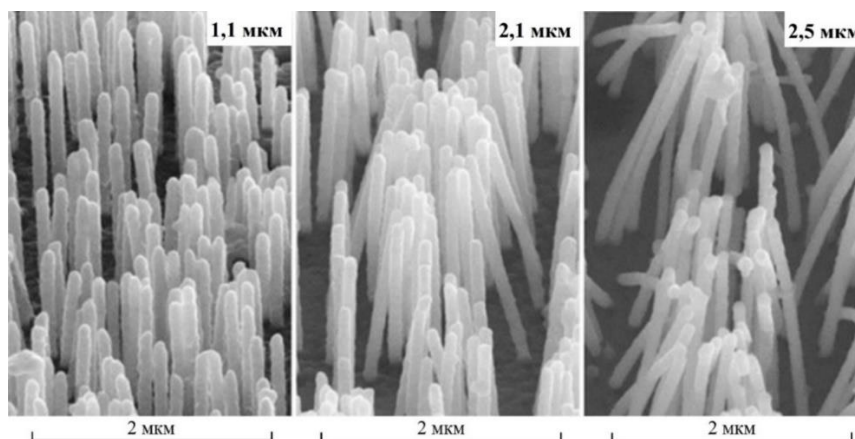


Рис.7. Микрофотографии массивов НП из серебра диаметром 100 нм и длиной 1.1, 2.1 и 2.5 мкм.

Обычно расчеты условий слипания НП включают учет сил межмолекулярного взаимодействия, капиллярные эффекты, упругость НП и др., являясь многопараметрической задачей, часто с неопределяемыми параметрами. Мы предложили энергетический подход [А4], аналогичный известной теории А. Гриффита для трещины при хрупком разрушении.

Были рассмотрены два случая симметричного слипания двух НП и два случая предельно асимметричного. Все промежуточные случаи будут соответствовать средним значениям расчетных величин. Считаем, что НП расположены на жесткой подложке, и капиллярные эффекты исключены, т.к. НП находятся целиком в воздухе или жидкости.

Получено выражение для равновесного значения радиуса изгиба НП и графический метод определения соответствующей ему не слипшейся длины НП. Количественные оценки были проведены для случая оптимального для ГКР слипания НП на их вершинах. Результаты расчета сопоставлялись с фотографиями Ag, Ni, Fe НП и согласуются с условиями их слипания.

В критерий слипания НП кроме их радиуса r (радиуса пор ТМ) и расстояния между ними (зависящего от поверхностной плотности пор ТМ) входят только две материальные характеристики металла: модуль упругости E и энергия разрушения на единицу поверхности α , которая превышает

поверхностную энергию α_s в данной среде, но для оценок может быть ею заменена. Более точные расчеты должны учитывать размерные эффекты и специфические свойства металла, выращенного в порах ТМ. Данный энергетический подход и некоторые формулы могут быть обобщены на случаи слипания деталей микро- и наномеханизмов в газовых и жидких средах.

В заключении приведены основные результаты работы.

Заключение

В диссертационной работе проведен комплекс исследований, направленных на разработку полимерных композиционных материалов на основе трековых мембран. Основное внимание уделено зависимостям физических свойств полученных композитов от параметров матрицы (диаметров пор, их плотности, ориентации системы пор), а также исследованию влияния пор и возникающих на их основе системы микротрещин на механические, электрические и оптические свойства рассматриваемых систем. В ходе выполнения работы были получены следующие результаты.

1. Отработана методика изготовления и синтезированы методом матричного синтеза композиты ТМ/металл при вариации характеристик матрицы и типа осажденного металла. Получены и систематизированы результаты по прочности композитов ТМ/Cu и ТМ/Ni.

2. Показано, что прочность исследованных композитов определяется локальными перенапряжениями на заполненных металлом порах. Этим же фактором объясняется увеличение прочности синтезированных композитов в случае системы наклонных параллельных пор по сравнению с порами, перпендикулярными поверхности. Факт меньшего значения прочности композита по сравнению с соответствующей ТМ объясняется особенностями эволюции формы поры и величины концентрации напряжения при растяжении.

3. Продемонстрирована существенная роль взаимодействия полей упругих напряжений вокруг частиц наполнителя при малых расстояниях между ними. При этом величина среднего расстояния оказывается существенно

меньше, чем реальное расстояние, приводящее к такому взаимодействию и следующее из вероятностного распределения пор по поверхности ТМ.

4. Полученные зависимости прочности металлизированной ТМ от скорости растяжения позволяют оценить вклад покрытия в механические свойства этого композита. С увеличением толщины покрытия разрывная деформация снижается, а прочность металлизированной ТМ увеличивается.

5. Показана возможность высокоэффективного усиления сигнала комбинационного рассеяния света (эффект ГКРС с коэффициентом усиления вплоть до 10^4 раз) на системе нано- и микротрещин в поверхностном слое металлизированной плазмонными металлами и растянутой трековой мембраны либо при нанесении с помощью индентора микроцарапин на металлизированную полимерную пленку.

6. Разработан энергетический критерий, представляющий собой эффективный метод описания процессов слипания нанопроволок. Включение характеристик как нанопроволок (радиус и среднее расстояние между ними), так и материала, из которого они состоят (модуль упругости и энергия поверхности, зависящая от среды), делает модель универсальной. Успешные расчеты и соответствие результатов экспериментам с Ag, Ni, Fe НП, а также возможность обобщения на микро- и наномеханизмы в различных средах, подчеркивают перспективность предложенного подхода.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах:

A1. Особенности разрушения трековых мембран и композитов полимер/металл, полученных на их основе методом шаблонного синтеза / В.Н. Гумирова, Г.С. Абдурашидова, С.А. Бедин, **Н.П. Забалуева**, М.А. Кувайцева, И.В. Разумовская // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – вып. 2. – С. 328-331

A2. **Ковалец, Н.П.** Прочность композитов металл/полимер на основе трековых мембран с различной ориентацией системы пор / Н.П. Ковалец, И.В. Разумовская, А.С. Кечекьян, С.А. Бедин // Деформация и разрушение материалов. – 2018. – № 4. – С.20-23.

A3. Образование отслоений в металлическом покрытии трековой мембраны / С.Л. Баженов, И.В. Разумовская, **Н.П. Ковалец**, С.А. Бедин // Доклады Академии наук.

– 2019. – Т. 488. – № 1. – С. 44-46.

A4. Агломерация нанопроволок на подложке для гигантского комбинационного рассеяния / И.В. Разумовская, **Н.П. Ковалец**, С.А. Бедин, Ю.В. Григорьев // ЖЭТФ. – 2021. – том 159. – № 5. – С. 924-929.

A5. **Ковалец, Н.П.** Агломерация ансамблей серебряных нанопроволок, полученных методом шаблонного синтеза / Н.П. Ковалец, Е.П. Кожина, И.М. Долуденко, И.В. Разумовская, С.А. Бедин, Ю.В. Григорьев, В.М. Каневский // Известия российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 8. – С. 1097-1101.

A6. **Ковалец, Н.П.** Точечная агломерация нанопроволок никеля и железа, синтезированных в порах трековых мембран / Н.П. Ковалец, Д.В. Панов, Ю.А. Филиппова, И.В. Разумовская // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 12. – С. 1754-1757.

A7. **Ковалец, Н.П.** Влияние напыленной пленки серебра на деформационно-прочностные свойства трековых мембран / Ковалец Н. П. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т. 85, № 12. – С. 1758-1760.

A8. **Kovalets, N.P.** Towards single molecule surface-enhanced raman scattering with novel type of metasurfaces synthesized by crack-stratching of metallized track membranes / N.P. Kovalets, E.P. Kozhina, I.V. Razumovskaya, S.A. Bedin, A.A. Piryazev, Y.V. Grigoriev, A.V. Naumov // J. Chem. Phys. – 2022. – V.156, №3. – 034902 (13 pp).

A9. **Ковалец, Н.П.** Гигантское комбинационное рассеяние света на поверхностях из плазмонных металлов как метод контроля их функциональных и надмолекулярных структурных характеристик / Н.П. Ковалец, И.В. Разумовская, С.А. Бедин, А.В. Наумов // Письма в ЖЭТФ. – 2023. – том 118. – №4. – С. 245–251.

A10. **Kovalets, N.P.** A thin-film polymer heating element with a continuous silver nanowires network embedded inside / E. Kozhina, D. Panov, N. Kovalets, P. Apel, S. Bedin // Nanotechnology. – 2023. – V.35, №3. – 035601 (13 pp).

Патенты:

B1. С. А. Бедин, **Н. П. Ковалец**, И. В. Разумовская, А. В. Наумов «Способ определения степени локального растрескивания покрытия из плазмонного металла, нанесенного на диэлектрическую подложку, и способ получения эталонного покрытия для его осуществления», патент RU №2801477 С1 от 09.08.2023.

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

C1. Прочность трековых мембран и композитов, полученных их основе методом шаблонного синтеза / Г.С. Абдурашидова, В.Н. Гумирова, С.А. Бедин, М.А. Кувайцева, Н.П. Забалуева // Материалы Шестой Всероссийской Каргинской конференции «ПОЛИМЕРЫ - 2014». – М. – 2014. – том 2. – С. 713.

C2. Kovalets, N.P. Mechanical properties of the polymer/metal composites fabricated by template synthesis on the base of track membranes / N.P. Kovalets, S.A. Bedin, V.N. Gumirova, P.Ju. Apel, I.V. Razumovskaya // 4-rd International Conference on Theoretical Physics. – М. – 2015. – P. 57.

С3. Ковалец, Н.П. Прочность композитов полимер/металл на основе трековых мембран / Н.П. Ковалец, Г.С. Абдурашидова, С.А. Бедин, В.Н. Гумирова, И.В. Разумовская // Сборник тезисов V всероссийской конференции с международным участием «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты». – М. – 2015. – С. 82.

С4. Ковалец, Н.П. Влияние ориентации сквозных пор и соответствующих металлических частиц наполнителя на прочность трековых мембран и композитов полимер/металл на их основе / Н.П. Ковалец, И.В. Разумовская, С.А. Бедин // Сборник тезисов VII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – М. – 2017. – С.595.

С5. Особенности разрушения трековых мембран и композитов на их основе / И.В. Разумовская, В.Н. Гумирова, Н.П. Ковалец, С.А. Бедин // Сборник трудов V международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов» (Сарсембиновские чтения). – Алматы. – 2018. – С. 25-30.

С6. Kovalets, N.P. The possibility to use track membranes to create a stable metallized coating of polymer film / N.P. Kovalets, I.V. Razumovskaya, A.B. Mironova, S.A. Bedin // IV International Conference On Modern Problems In Physics Of Surfaces And Nanostructures (ICMPSN-2019). – Yaroslavl. – 2019. – P. 114.

С7. Ковалец, Н.П. Исследование процесса растрескивания поверхности металлизированной трековой мембраны / Н.П. Ковалец, С.А. Бедин, С.Л. Баженов, И.В. Разумовская // VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (DFMN). – Москва. – 19-22 ноября 2019 г. – Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. – С. 503.

С8. Ковалец, Н.П. Влияние деформации на образование микротрещин и поверхностную проводимость металлизированных трековых мембран с частично заполненными порами / Н.П. Ковалец, Д.М. Варшавский // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» – Москва. – 2019. – Сборник материалов. – [Электронный ресурс].

С9. Ковалец, Н.П. Методика улучшения адгезии серебряного покрытия к полимерной пленке с использованием трековых мембран / Н.П. Ковалец, А.Б. Миронова // XV Неделя науки молодежи северо-восточного административного округа города Москвы: Сборник статей участников научных конференций и круглых столов. – Москва: Стратегема-Т, 2020. – С. 165-169.

С10. Агломерация ансамблей серебряных НП, полученных методом шаблонного синтеза / С.А. Бедин, Е.П. Кожина, Н.П. Ковалец, И.М. Долуденко, И.В. Разумовская, В.М. Каневский // XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследования наноструктур и наноматериалов». – г. Черноголовка. – 2020. – Том 2. – С. 221.

C11. Ковалец, Н.П. Влияние среднего расстояния между порами на механическое поведение трековых мембран и композитов на их основе / Н.П. Ковалец, В.Н. Гумирова, И.В. Разумовская // Физическое материаловедение. Актуальные проблемы прочности: Сборник материалов X Международной школы, посвященной 10-летию лаборатории "Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы" и LXIII Международной конференции. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2021. – С. 292-294.

C12. Ковалец, Н.П. Критерий точечной агломерации микропроволок / Н.П. Ковалец, Ю.А. Филиппова, И.В. Разумовская // Сборник Тезисов докладов VII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» ISBN 978-5-604-581-476 – Туапсе. – 2021.

C13. Ковалец, Н.П. SERS-спектроскопия на микротрещинах металлического покрытия трековых мембран / Н.П. Ковалец, Е.П. Кожина, И.В. Разумовская, С.А. Бедин, А.А. Пирязев, А.В. Наумов // XII международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021). – Казань. – 2021.

C14. Kovalets, N.P. SERS-spectroscopy on microcracks of metal coating of track-etched membranes / N. Kovalets, E. Kozhina, S. Bedin, I. Razumovskaya, A. Naumov // ALT 22: Abstracts the 29th International Conference on Advanced Laser Technologies. – Moscow. – 2022. – P. 114.

C15. Ковалец, Н.П. Спектроскопия оптического поглощения и комбинационного рассеяния металлизированных трековых мембран / Н.П. Ковалец, Е.П. Кожина, И.В. Разумовская, С.А. Бедин, А.В. Наумов // Комбинационное рассеяние - 95 лет исследований: Тезисы докладов Российской конференции и школы молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света. – Новосибирск. – 2023. – С. 67.

Список цитируемой литературы

1. Gusev A. I. Effects of the nanocrystalline state in solids // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. – 1998. – V. 168, № 1.

2. Кадомцев, А. Г. Структурно-детерминированные ансамбли микропор и прочность твёрдых тел: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Кадомцев Андрей Георгиевич. - СПб., 2009. - 230 с.

3. Doludenko I. M., Zagorskii D. L., Frolov K. V., Perunov I. V., Chuev M. A., Kanevskii V. M., Erokhina N. S., Bedin S. A. Nanowires Made of FeNi and FeCo Alloys: Synthesis, Structure, and Mössbauer Measurements // Physics of the Solid State. – 2020. – V. 62, № 9. – P. 1639-1646.

4. Zagorskiy D. L., Frolov K. V., Bedin S. A., Perunov I. V., Chuev M. A., Lomov A. A., Doludenko I. M. Structure and Magnetic Properties of Nanowires of Iron Group Metals Produced by Matrix Synthesis // Physics of the Solid State. – 2018. – V. 60, № 11. – P. 2115-2126.

5. Oleinikov V. Z. D., Bedin S., Volosnikov A., Emelyanov P., Kozmin Y. // Rad. Meas. – 2008. – V. 43. – P. 635-638.

6. Bedin S. A., Rybalko O. G., Polyakov N. B., Zagorskii D. L., Razumovskaya A. V., Bondarenko G. G., Oleinikov V. A. Metal micro- and nanowires fabricated by matrix synthesis and their application in mass spectrometry // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2010. – V. 1, № 4. – P. 359-364.

7. Kozhina E. P., Bedin, S.A., Nechaeva, N.L., Podoyntsyn, S.N., Tarakanov, V., Andreev, S.N., Grigoriev, Y., Naumov, A.V. Ag-Nanowire Bundles with Gap Hot Spots Synthesized in Track-Etched Membranes as Effective SERS-Substrates // *Applied Sciences*. – 2021. – V. 11. – P.1375-1388.

8. Kristavchuk O. V., Nikiforov I. V., Kukushkin V. I., Nechaev A. N., Apel P. Y. Immobilization of silver nanoparticles obtained by electric discharge method on a track membrane surface // *Colloid Journal*. – 2017. – V. 79, № 5. – P. 637-646.

9. Разумовская И.В., Гумирова В.Н., Апель П.Ю., С.Л. Баженов. Влияние пор в трековых мембранах на их прочность // *Преподаватель XXI*. –2009. – Т. 1. – С. 204-213.