

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П. Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ковалец Наталья Павловна

**Механические и электрофизические свойства
композитов и нанокompозитов полимер/металл,
полученных матричным синтезом на трековых мембранах**

Специальность 1.3.8 - Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор РАН, чл.-корр. РАН
Наумов Андрей Витальевич

Москва – 2023

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1 Прочность и разрушение твердых тел и композитов.....	13
1.2 Полимерные композиты	18
1.3 Трековые мембраны	22
1.4 Метод матричного синтеза материалов	25
1.4 Функциональные материалы на основе трековых мембран	30
Глава 2. Экспериментальная часть	33
2.1 Характеристики использованных матриц - трековых мембран.....	33
2.2 Экспериментальные методики	34
2.2.1 Матричный синтез композитов ТМ/металл.....	34
2.2.2 Особенности осаждения металлов.....	37
2.2.3 Механические испытания.....	39
2.2.4 Исследование электропроводности	40
2.2.5 Микроскопия	40
2.2.6 Спектроскопия ГКР.....	40
2.2.6 Атомно-силовая микроскопия	41
2.2.7 Метод склерометрии	41
Глава 3. Исследование механических свойств нанокompозитов и композитов ТМ/металл.....	42
3.1 Сопоставление прочности ТМ и композитов на их основе.....	42
3.2 Влияние скорости нагружения на прочность металлизированных ТМ.....	49
3.3 Металлизированные ТМ с частичным заполнением пор	54
Глава 4. Микротрещины и царапины как усиливающие метаповерхности для спектроскопии ГКР.....	61
4.1 Одноосно растянутые металлизированные ТМ как ГКР-активные подложки	61
4.2 Методика регистрации растрескивания металлической поверхности с помощью ГКР	73
4.3 ГКР на микроцарапинах в металлизированной полимерной пленке	75

Глава 5. Агломерация нанопроволок на жесткой подложке для спектроскопии ГКР	89
Заключение	101
Благодарности	103
Публикации автора по теме диссертации.....	104
Список использованной литературы	109

Введение

Актуальность темы. Сложность современных технологий сделала композиционные материалы основными материалами XXI века. Ведущая роль металлических и полимерных материалов привела к активному использованию их сочетания в композитах. Металлы остаются основой нашей технической цивилизации. Принципиально расширило область их применения создание наноструктурированных и аморфных металлов, металлических композитов [1]. Соответственно появились микро- и нанокомпозиты полимер-металл. 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 металл/ТМ 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 - 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 нанопроволоки (НП) [7], трещины в металлизированной поверхности ТМ [А8], ТМ с иммобилизованными наночастицами серебра [8]. В случае [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 вследствие их структуры связана проводимость. При использовании композитов с напыленным на ТМ металлическим слоем 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 процессе деформации форма дефектов эволюционирует, фактор времени может быть отчасти выявлен при вариации скорости деформации образцов.

В случае металлизации поверхности ТМ выходы пор на поверхность также являются дефектами, инициирующими рост микротрещин в металлической

поверхности. 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.

Спектроскопия ГКР является перспективным и удобным инструментом для точного и воспроизводимого анализа структуры молекул следовых концентраций. Метод востребован не только в академических задачах химии и физики, но и в области криминалистики, в медицине и химической промышленности, применяется для экологического мониторинга. Принципиальным в этом направлении науки и технологий является поиск методов синтеза высокоэффективных ГКР-поверхностей. Особенно расширяют возможности инженерных решений для производства сенсоров большой площади и упрощения технологии их изготовления гибкие плазмонные подложки на основе массива микро- и нанотрещин [А8]. Использование в этих целях металлизированных ТМ позволяет регулировать параметры системы микротрещин в металле за счет продуманного варьирования размера пор и их поверхностной плотности.

Перспективным типом активной ГРК-поверхности оказалась система нанопроволок плазмонных 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. В критерии слипания необходимо учитывать такие геометрические параметры пор исходной ТМ, как среднее расстояние между порами и их диаметр.

Во всех случаях получения композитов ТМ/металл или вторичных структур их основные характеристики неизбежно наследуют геометрические параметры системы пор исходных ТМ.

Работа посвящена исследованию прочности и особенностей разрушения композитов ТМ/металл, полученных матричным синтезом, и при напылении на ТМ

металла, а также 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 проводимость и оптические свойства металлической поверхности. Даны модели трех ГКР-активных метаповерхностей: 1) системы микротрещин на поверхности металлизированной и затем растянутой ТМ, 2) контролируемой системы микроцарапин на металлизированной полимерной пленке и 3) горячих точек на слипшихся металлических нанопроволоках.

Целью диссертационной работы является матричный синтез композитов и нанокомпозитов 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 нанокомпозитов ТМ/металл с заполнением пор ТМ электрохимическим методом и с металлизацией их поверхности.

2. Установление закономерностей процесса деформации и разрушения полученных композитов и нанокомпозитов 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 композитов ТМ/металл. Моделирование данного эффекта на системе микроцарапин, контролируемо наносимой на металлизированную полимерную пленку.

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

Научная новизна:

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. Превалирование 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 (серебро и золото) 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 [В1]), а также методика изготовления эффективных ГКРС-метаповерхностей для высокочувствительного спектрохимического анализа. Предложенный

энергетический критерий агломерации нанопроволок 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» (Москва, 2014); международной конференции «Теоретическая физика и ее приложения» (Москва, 2015); V всероссийской конференции с международным участием «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты» (Солнечногорск, 2015); Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2017, 2019); V международной научной конференции «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 Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 2020); XXVII Международной конференции «Ломоносов» (Москва, 2020); II Международной конференции «Физика конденсированных состояний» (Черноголовка, 2021); VII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2021); XII международном симпозиуме 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 автора. 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 данных 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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Прочность и разрушение твердых тел и композитов

Механические свойства остаются основной характеристикой твердых тел, включая композиционные и наноматериалы. Несмотря на разнообразие функциональных свойств современных материалов, они должны удовлетворять некоторому комплексу требований к свойствам механическим, в зависимости от условий эксплуатации.

Кроме того, механические свойства непосредственно связаны с такими фундаментальными характеристиками твердых тел, как характер сил межатомного взаимодействия и структура (включая ее дефекты). Именно поэтому первые расчеты в области теории твердых тел в 20-х годах прошлого века относились к энергии, прочности и упругости ионных кристаллов.

Результаты расчетов прочности идеальных кристаллов (так называемой теоретической прочности) в простейших случаях однородной деформации показали ее значительное отличие, иногда на порядки, от прочности реальной [9, 10]. Вдобавок монокристаллы проявляли пластическую деформацию при малых напряжениях сдвига. Эти факты потребовали создания моделей и теорий, учитывающих роль дефектов. Применительно к хрупкому и квазихрупкому разрушению, отличающимся малой разрушающей деформацией, речь шла прежде всего о трещинах. Твердые тела всегда содержат разнообразные дефекты, возникающие уже при их формировании, а затем в процессе взаимодействия со средой, включая манипуляции при обработке или в эксперименте. При приложении механического напряжения на дефектах, отличающихся своими механическими свойствами от окружающего материала, возникают перенапряжения, которые принято характеризовать коэффициентом концентрации напряжения. Именно на дефектах начинают рваться межатомные связи и возникают первые микротрещины [11]. Они могут развиваться в магистральную трещину, разделяющую образец, деталь на части. Могут взаимодействовать за счет своих полей упругих напряжений, создавая систему микротрещин. В теориях разрушения, как правило,

рассматриваются именно трещины или идеализированные начальные дефекты, типа круглых отверстий [12]. Для пластических кристаллов рассматривается связь пластической деформации с разрушением, роль дислокаций в возникновении и развитии микротрещин [13-15]. Применение компьютерных программ и моделирования существенно увеличили возможности теоретических исследований.

В первой физической теории разрушения, созданной А. Гриффитом в 1921 году, рассматривалась одиночная трещина в бесконечном однородном материале при одноосном растяжении [16]. Согласно работам механиков [17], наличие трещины длиной L вызывает появление области разгрузки размером порядка $L \times L$, и энергия растянутого с напряжением σ образца уменьшается по сравнению с энергией E_0 растянутого образца без трещины на величину, равную

$$W_1 = -\frac{\pi \mu L^2 \sigma^2}{4E} \delta, \quad (1)$$

где δ – толщина образца (случайный параметр, который в дальнейших расчетах сократится), μ – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга, $\sigma^2/2E$ – удельная упругая энергия.

Одновременно наличие трещины увеличивает энергию образца за счет двух свободных поверхностей площадью $L\delta$ каждая:

$$\Delta W_2 = 2\alpha L\delta, \quad (2)$$

где α – энергия образования единицы площади свободной поверхности; в теории Гриффита это поверхностная энергия, но фактически в α входят и энергетические потери при явно неравновесном процессе роста трещины. В итоге энергия образца с трещиной равна

$$W = W_0 - \frac{\pi \mu L^2 \sigma^2}{2E} \delta + 2\alpha L\delta \quad (3)$$

и рост или смыкание трещины длиной L при данном напряжении σ определяется энергетической выгодностью процесса: при $\frac{\partial W}{\partial L} < 0$ трещина растет, при $\frac{\partial W}{\partial L} > 0$ она смыкается. Из условия $\frac{\partial W}{\partial L} = 0$ следует формула для реальной прочности в модели Гриффита:

$$\sigma_r = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\alpha E}{\mu L}} \quad (4)$$

Заметим, что зависимость реальной прочности от поверхностной энергии открывает возможности применения эффекта Ребиндера.

Теория Гриффита соответствует так называемому атермическому (не зависящему от тепловых флуктуаций) разрушению. Трещина при достижении критического значения напряжения растет с быстротой, сопоставимой со скоростью звука, что наблюдалось в экспериментах на неорганических стеклах [18]. Смыкание же микротрещин при уменьшении напряжения, видимо, происходит только частично, не на атомарном уровне, так как в реальных условиях обычно присутствуют такие неучтенные факторы, как молекулы среды в вершине трещины, локальные пластические деформации и пр.

Сам подход Гриффита, сопоставление изменений упругой энергии и энергии образования новой поверхности, продолжает использоваться в различных задачах: критерии отслоения покрытия [19], оценках микропрочности и пр.

Далее выяснилось, что процесс разрушения не обязательно носит катастрофический, атермический характер. В работах школы академика С. Н. Журкова [20-22] было показано, что время жизни образцов из множества различных по природе материалов описывается формулой (формула Журкова)

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}}, \quad (5)$$

где τ – долговечность или время от приложения к образцу одноосного напряжения σ при температуре T до его разрушения, U_0 – энергетический барьер, τ_0 – постоянная для всех твердых тел в пределах 10^{-13} - 10^{-12} с (близка к периоду тепловых колебаний атомов), γ – коэффициент, определяющий степень снижения исходного барьера U_0 под действием растягивающего напряжения σ , k – постоянная Больцмана.

Сам вид формулы (5) указывает, что связи в вершине трещины рвутся за счет тепловых флуктуаций, а роль напряжения сводится к уменьшению потенциального барьера разрыва связей. Константа γ в формуле учитывает структуру материала и

коэффициент концентрации напряжения β на рвущихся связях. По флуктуационной теории прочности, предложенной Г. М. Бартеневым [23], $\gamma = \omega\beta$, где ω – зависящий от структуры материала флуктуационный объем.

В реальных условиях долговечность материала часто не определяется простой формулой (5). В процессе разрушения меняются условия разрыва связей на дефектах и в вершинах трещин: пластическая деформация и релаксационные процессы в микрообъемах разгружают материал; циклическое нагружение существенно увеличивает локальную температуру перенапряженных областей; молекулы среды попадают или не попадают в вершину трещины в зависимости от соотношения скорости ее роста и скорости их поверхностной диффузии или вязкого течения и пр. и пр. Поэтому главным в кинетической теории прочности твердых тел остается выражение для вероятности Ω элементарного акта разрыва межатомной связи:

$$\Omega = \Omega_0 e^{-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}} \quad (6)$$

В ряде работ [22, 24-26] более сложные случаи разрушения, чем описываемые формулой (5), были рассмотрены на базе кинетической концепции С. Н. Журкова.

Для практических оценок долговечности и надежности материалов при хрупком разрушении полезен критерий суммирования разрушений (критерий Бейли) [27]:

$$\int_0^{t_r} \frac{dt}{\tau[\sigma(t)]} = 1 \quad (7)$$

где t_r – время жизни материала в сложных условиях эксплуатации с изменяющимся напряжением, температурой и структурой, а τ – долговечность, которая была бы при мгновенных значениях этих условий в момент времени t . Критерий (7) предполагает, что восстановления прочности (например, смыкания трещин) не происходит, разрушения «суммируются». Кроме того, критерий (7) не учитывает влияния на τ в интеграле уже происшедшей части разрушения. Однако можно показать, что это замечание не очень существенно, т.к. основной вклад в долговечность, как правило, дает начальный, медленный этап разрушения.

Разные случаи применения критерия Бейли рассмотрены в работе [26]. Чаще всего этот критерий используется, чтобы по скоростной зависимости прочности, полученной на разрывной машине, оценить функцию, определяющую зависимость долговечности от напряжения [28].

Если долговечность выражается формулой (5), то при постоянной температуре как функция напряжения она равна

$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma} \quad (8)$$

Для резин, как показал Г. М. Бартенев [23], справедлива эмпирическая формула.

$$\tau = B\sigma^{-b} \quad (9)$$

Соответственно применение критерия Бейли к случаю (5) должно давать прямолинейную зависимость между значением прочности σ_p и $\ln w$, где w – постоянная скорость нагружения ($\sigma = wt$):

$$\sigma_p = \frac{1}{\alpha} \ln A\alpha + \frac{1}{\alpha} \ln w \quad (10)$$

где $A = \tau_0 e^{U_0/kT}$, $\alpha = \gamma/kT$.

В случае временной зависимости прочности (9) экспериментальные данные должны давать линейную зависимость в логарифмических координатах:

$$\log \sigma_p = \frac{1}{b+1} \log[B(b+1)] + \frac{1}{b+1} \log w \quad (11)$$

Оценочный характер метода компенсируется простотой получения сведений о характере временной зависимости прочности не в итоге длительных испытаний, а быстрыми экспериментами на разрывной машине.

Следует заметить, что если кривая деформации при данной постоянной скорости деформации на разрывной машине имеет сложный вид и совершенно не соответствует условию постоянной скорости нагружения, то формулы (10) и (11) напрямую применять нельзя.

1.2 Полимерные композиты

Полимеры характеризуются разнообразными релаксационными процессами, которые влияют на разрушение [29-31]. Эта особенность проявляется и в полимерных композиционных материалах (ПКМ).

Композитом называется двух- или многокомпонентный материал, в котором принято выделять матрицу и наполнитель. По самому названию ясно, что матрица – некоторая непрерывная фаза, между ней и частицами наполнителя существуют явные межфазные границы. Кроме наличия двух и более фаз, важным условием композита является существенное различие характеристик компонентов. В западных исследованиях определяют также относительную концентрацию наполнителя – не менее 5 % [32]. Существуют много матричные композиты. Наполнителей также может быть несколько, при этом иногда проявляется синергетический эффект при небольшой добавке нового наполнителя, особенно такого специфического, как углеродные нанотрубки или наноалмазы.

К нанокompозитам относят композиты, в которых хотя бы одна составляющая характеризуется наноразмерной структурой (от 1 до 100 нм).

Композиты с металлической матрицей пока слишком дороги и используются фактически в авиакосмической промышленности. Например, компанией «Lockheed» был разработан композит с мягкой алюминиевой матрицей и жесткими микрочастицами бериллия. Удельный вес композита – всего 2,09. Преимущество этих композитов – такие же технологии обработки, как у металлов. В будущем такие композиты на основе т.н. «легких металлов» (Al, Ti, Be) будут использоваться прежде всего в автомобильной промышленности для экономии топлива.

Полимерные композиты – композиты с полимерной матрицей – получили широкое распространение. В качестве наполнителя используются самые разнообразные материалы – от углеродных нанотрубок до кевлара (в парусах яхт, корпусах небольших кораблей).

Как все материалы, композиты делятся на конструкционные и функциональные. В конструкционных композитах обычно используется полимерная матрица, хорошо поглощающая энергию удара и других механических воздействий, и жесткий, прочный наполнитель. В авиакосмической промышленности успешно используются легкие прочные углепластики с наполнителем в виде углеродных волокон. Современный самолет больше чем на 50% состоит из углеродных композитных материалов.

Для получения необходимых конструкционных или функциональных свойств кроме подбора материалов матрицы и наполнителя важно обеспечить оптимальный размер частиц наполнителя, оптимальную его концентрацию и обеспечить обязательное условие совместной работы матрицы и наполнителя – хорошую адгезию на поверхностях раздела этих фаз [32]. Последнее достигается за счет специфической химической обработки.

Применение ПКМ представляет собой перспективное направление исследований в области материаловедения и инженерии, где разработчики и ученые стремятся улучшить свойства и расширить возможности ПКМ для различных приложений [33, 34].

ПКМ конструкционного назначения представляют собой структурно сложные материалы, которые состоят из двух основных компонентов — это полимерной матрицы и укрепляющего наполнителя. Полимерная матрица предотвращает от распространения повреждений и выполняет роль связующего, окружающего и удерживающего наполнитель, в то время как наполнитель, или усилитель, обеспечивает материалу дополнительные улучшенные механические свойства, такие как прочность и жесткость. Таким образом, эти композиты представляют собой оптимальный баланс между механической прочностью металлов и малым весом полимеров [35]. Включение металлов повышает жесткость и прочность на растяжение, что делает композит пригодным для использования в качестве несущих элементов в авиакосмической, автомобильной и строительной отраслях.

ПКМ как функциональные материалы являются классом высокотехнологичных материалов, в которых полимерные матрицы сочетаются с различными специфическими наполнителями для достижения конкретных требуемых свойств. Например, в работе [36] решается сложная задача повышения теплопроводности за счет добавления в полимерную матрицу из полидиметилсилоксана золотых НП с объемной долей менее 3%, что привело к существенному 30-кратному увеличению теплопроводности, превосходящему в 6 раз теоретические прогнозы. Благодаря учету диаметра и соотношения сторон НП удалось одновременно с теплопроводностью обеспечить низкий модуль упругости и электропроводность. Солнечные паруса в реализованных космических проектах представляют собой металлизированные пленки полиимида, отличающегося радиационной и термостойкостью.

Среди последних разработок в этой области наиболее популярны ПКМ, включающие:

- композиты с добавлением наночастиц (углеродных нанотрубок, графена и др.) в полимерную матрицу для улучшения механических, термических или электрических свойств композита;
- биоразлагаемые полимерные композиты, пригодные для использования в окружающей среде. Эти материалы могут разлагаться бактериями или другими микроорганизмами на биологические продукты, не оставляя вредных отходов.
- 3D-напечатанные полимерные композиты для создания сложных композитных конструкций [37]. Эта технология позволяет создавать более эффективные и индивидуальные изделия, а также уменьшать количество отходов и время производства.
- умные полимерные композиты [38] с встроенными электронными или керамическими компонентами, которые могут реагировать на внешние условия или иметь специальные свойства, такие как самовосстановление или самоочищение.

Различные виды и критерии разрушения полимерных композитов подробно рассмотрены в работах [32, 39].

Механические свойства композитов из частиц и полимеров сильно зависят от размера частиц, степени адгезионного взаимодействия на границе раздела частиц и матрицы и концентрации частиц.

Размер и форма частиц оказывает очевидное влияние на механические свойства [40], они определяют уровень локальных перенапряжений в полимерной матрице и в результате приводят к различному деформационному поведению композитов. Например, более мелкие частицы карбоната кальция обеспечивают более высокую прочность наполненных полипропиленовых композитов при заданной концентрации частиц [41]. В работе [42] авторы подчеркнули интерес к замене микрочастиц диоксида кремния его наноразмерным аналогом, поскольку наноразмерные частицы диоксида кремния обладают превосходными механическими свойствами. Они обнаружили, что эти наночастицы придают полимерам более высокую жесткость и предел текучести. Меньший размер частиц дает более высокую вязкость разрушения для полиэтилена высокой плотности с наполнителем из карбоната кальция [43]. Точно так же эпоксидная смола с наполнителем из тригидрата оксида алюминия, содержащая более мелкие частицы, демонстрирует более высокую вязкость разрушения [44].

Адгезия на границе раздела частиц и матрицы является важнейшим фактором [45]. Механическое поведение композита при слабой адгезии зависит от прочности полимерной матрицы в зависимости её верхнего предела текучести. Если прочность ниже верхнего предела текучести, то увеличение количества наполнителя приводит к хрупкому разрушению композита. При прочности полимера выше происходит переход к однородному пластическому деформированию. Например, прочность на разрыв полистирольных композитов, наполненных стеклянными шариками, зависит от адгезии частицы к матрице и увеличивается вместе с ней. Когда химическая обработка была применена к частицам диоксида кремния, ударная вязкость наполненного полимера была значительно улучшена [46].

Прочность композитов полиимид/диоксид кремния увеличивается при концентрации частиц до 10 масс % [46], а после этого снижается, при этом наблюдалось улучшение прочности на изгиб. В [47] синтезировали полимерные нанокомпозиты на основе полиметилметакрилата и полистирола, наполненными наночастицами диоксида кремния с различными концентрациями. Введение 20% масс. SiO_2 приводит к увеличению модуля упругости полимерных матриц на 30% при изгибе.

Исследования свойств и применения полимерных композитов имеют огромный потенциал и значение для науки, техники, развития промышленности. Эволюция микро- и наноэлектромеханических систем сопровождается повышенным интересом к исследованию механических свойств полимер-металлических материалов на наномасштабе.

1.3 Трековые мембраны

Трековые мембраны (ТМ), появившиеся из области ядерной физики в середине XX века, превратились в основу многофункционального класса материалов. Разработка ТМ берет свое начало с 1959 года, когда было обнаружено образование треков в твердых телах при облучении их осколками деления ядер, такие мембраны были названы ядерными. В 70-е годы в Объединённом институте ядерных исследований (ОИЯИ) в г. Дубна проводились исследования в области ионной бомбардировки и более глубокого понимания формирования ионных треков [34]. В соответствии с идеями одного из основателей ОИЯИ академика Г. Н. Флерова технологию получения мембран модифицировали, и на ускорителе были получены первые полимерные «ядерные фильтры», которые теперь чаще называют трековыми мембранами.

Поликарбонат и полиэтилентерефталат стали наиболее популярными материалами для производства ТМ из-за их возможности образования треков и коммерческой доступности.

Трековые мембраны получили широкое распространение в электронных технологиях, обеспечивая создание ультрачистых сред. Эффективное применение этих мембран в биологии, медицине, пищевой промышленности и других областях стало возможным благодаря развитию специализированных методов и установок. Работы по поиску сверхтяжелых элементов в природе стимулировали разработку точных методов элементного анализа. Эксперименты по измерению ультрамалых активностей актиноидов и синтезу новых элементов привели к созданию сверхчувствительного метода изучения метаболизма плутония в организме человека, нашедшего применение в радиобиологии. Использование больших ионизационных потерь энергии тяжелых ионов в различных средах стало важным инструментом для имитации высоких радиационных нагрузок в материаловедении и в тестах электронных модулей для космических полетов.

ТМ обладают такими преимуществами, как малые размеры и калиброванность пор, возможность изменять их геометрию и ориентацию к поверхности [48]. В работах [49-52] было показано, что прочность ТМ определяют три фактора – это уменьшение рабочего сечения образца за счет пористости; концентрация механических напряжений на порах; взаимодействие пор. Введена формула для уменьшения рабочего сечения полимерной матрицы при одноосном растяжении за счет пор, аналогичная известной формуле Нильсена для трехмерных композитов (поры рассматриваются как своеобразный наполнитель):

$$S = S_0(1 - d\sqrt{n}) \quad (12)$$

где S_0 – номинальное, а S – реальное рабочее сечение полимерной матрицы, d – диаметр пор, n - их поверхностная плотность.

На первых этапах растяжения и в случае пор, наклонных к поверхности ТМ, новая форма поры имеет эллиптический вид (рисунок 1.1). Коэффициент концентрации напряжения β по известной формуле равен

$$\beta = 1 + 2\sqrt{\frac{L}{\rho}}, \quad (13)$$

где L - длина трещины, ρ - радиус кривизны в вершине.

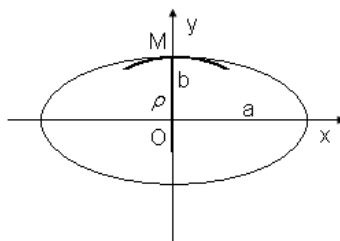


Рисунок 1.1. Модель эволюции круглой формы поры при деформации ТМ.

Взято из [49].

Длина трещины совпадает для эллипса с малой полуосью. Радиус кривизны эллипса ρ в точке $M(x,y)$ и соответствующий коэффициент концентрации напряжения найдется по формуле:

$$\rho = a^2 b^2 \left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4} \right)^{3/2} = \frac{r_1 r_2^{3/2}}{ab}$$

в точке M $x = 0, y = a, l = b$, следовательно, $\rho = a^2 b^2 \left(\frac{b^2}{b^4} \right)^{3/2} = \frac{a^2}{b}$

$$\beta = 1 + 2 \frac{b}{a}.$$

При деформации ТМ происходит уменьшение длины поры, и одновременное увеличение радиуса ее кривизны (рисунок 1.2). В результате снижается значение параметра β , что влечет за собой снижение перенапряжения на порах [49].

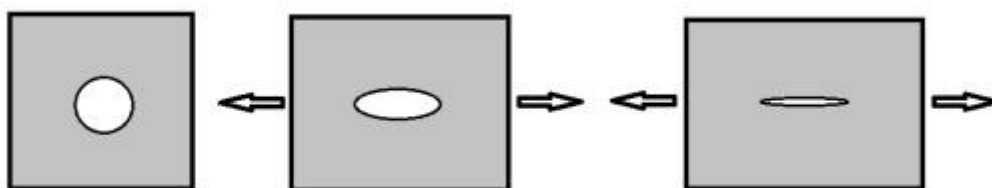


Рисунок 1.2. Схема растяжения поры. Взято из [51].

Анализ напряженно-деформированного состояния в области круглых отверстий представляет собой значимый аспект исследования теории разрушения. Работа [12] включает в себя расчеты и анализ полей напряжений в плоскости с двумя и множеством круговых отверстий.

1.4 Метод матричного синтеза материалов

Синтез и рост материалов с контролируемой морфологией и структурой позволяет им играть ключевую роль в различных областях науки и производства. В обзорах [53, 54] описано два основных метода синтеза нано- и микро материалов - «снизу вверх» и «сверху вниз», а также продемонстрировано разнообразие и возможности данных методов синтеза. Технология «сверху вниз» является наиболее распространенной и включает в себя такие технологии, как механическое измельчение порошков (фрезерование), литография, напыление, лазерная абляция и др., в свою очередь, метод «снизу вверх» – это обратная мицелла, золь-гель, гидротермальный способ, химическое осаждение из паровой фазы. Среди других методов получения микро- и наноструктур авторы отмечают темплейтный (или матричный, шаблонный) синтез, главным преимуществом которого является эффективный контроль над размерами, структурой и морфологией конечного продукта (вторичной наноструктуры). На рисунке 1.3 схематично изображены типы матриц и получаемых на их основе структур.

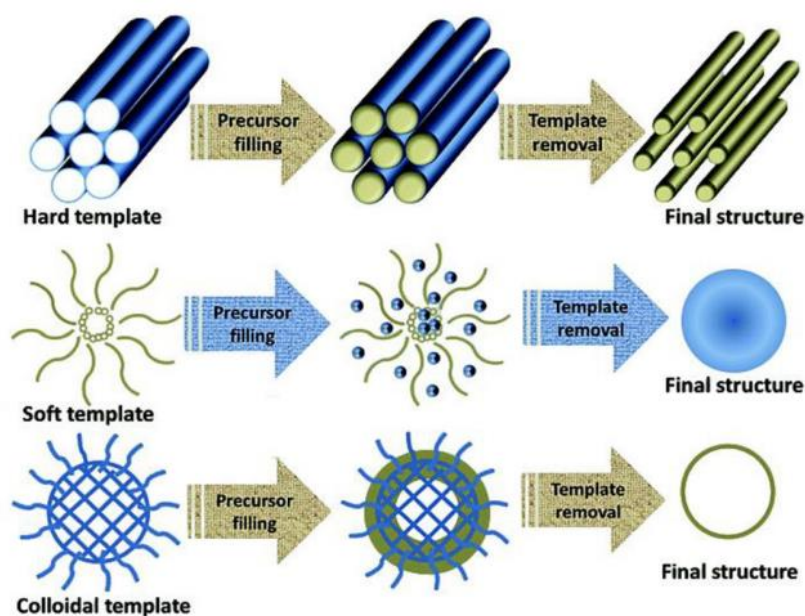


Рисунок 1.3. Схема синтеза материалов с помощью разных шаблонов. Взято из [54].

Метод матричного синтеза подразумевает получение различных структур требуемой морфологии при заполнении пор определенным материалом в каком-либо пористом материале, называемом в этом случае матрицей или шаблоном. Пористый оксид алюминия [55] и трековые мембраны [56] эффективно выполняют роль таких темплатов. Проведение осаждения металлических наночастиц на пористом оксиде алюминия способствует формированию нанокomпозитов с уникальными оптическими и каталитическими свойствами [57, 58].

Существует два основных метода матричного синтеза в порах трековых мембран – химический и электрохимический. При использовании химического метода происходит проникновение вещества в пору - его «фиксация» и «репликация» формы порового канала. Данным методом материал осаждается на стенку поры. В другом варианте создаются условия для пристеночного зарождения осадка вакуумным напылением металлического слоя перпендикулярно поверхности трековой мембраны (для того, чтобы металлическое покрытие образовывалось и внутри входных поверхностей каналов). Последующее осаждение металла достигается при движении через каналы мембраны при заданном токе ионов металла вместе с электролитом. В обоих случаях заполнение поры начинается от стенок пор, и результатом синтеза является нанопроволока или нанотрубка. Толщина стенок образовавшейся нанотрубки зависит от продолжительности и условий процесса осаждения. В свою очередь, длина нанопроволок также обуславливается временем осаждения.

Электрохимический метод заполнения пор в ТМ является наиболее распространенным. Преимуществами методов электрохимического осаждения вещества, является их достаточная простота и возможность контроля процессов осаждения. Электрохимический синтез — это метод гальванического нанесения материала (в частности, металла) в поры матрицы [59].

Электрохимический синтез привлекает внимание в первую очередь благодаря возможности контроля размера, формы и состава наноструктур при использовании шаблонов для осаждения материала. Особенно интересным результатом является получение массива вертикально стоящих НП на

металлической подложке. Использование шаблона из оксида алюминия дает возможность достичь высокой плотности столбиков, что представляет интерес для оптических приложений. С другой стороны, трековая мембрана в качестве шаблона обеспечивает меньшую плотность расположения проволок, но при этом позволяет изменять ориентацию столбиков и геометрию пор, создавая, например, поры в форме конусов, песочных часов, сигарообразные поры.

Также стоит отметить, что полимерный шаблон можно удалить, что приводит к получению чистого массива нанопроволок на металлической подложке (рисунок 1.4.е). В связи с вышесказанным выбор трековой мембраны для дальнейшего рассмотрения метода шаблонного синтеза становится вполне обоснованным.

Внутри пористых матриц может быть синтезировано в принципе практически любое твердое вещество. Из недостатков шаблонного синтеза можно отметить проблему закупорки пор, стабильности матрицы к химическим реакциям, смачиваемости пор.

Для электроосаждения материала в поры матрицы одна из её сторон покрывается металлическим слоем, который используется в качестве катода для гальванического осаждения [52, 60, 61]. Затем после подачи напряжения постоянного тока на рабочий электрод желаемый материал в форме раствора осаждается посредством электрохимической реакции внутри пор (рисунок 1.4-а, б, в). Объем поры непрерывно заполняется, начиная со дна поры. Таким образом, длину наноструктуры можно контролировать, изменяя количество осажденного материала. На зарождение структур на электродной подложке влияют такие факторы, как кристаллическая структура подложки, удельная свободная энергия, адгезия, ориентация решетки подложки. Конечное распределение размеров структур сильно зависит от кинетики роста и зарождения. Данным методом могут быть синтезированы нанопроволоки и нанотрубки из металлов и проводящих полимеров. Процесс проводится при постоянном потенциале, так что осаждение можно было отслеживать по отклику тока. Синтезированные структуры могут оставаться либо внутри шаблонов, либо они могут быть освобождены и собраны в виде ансамбля. В качестве альтернативы также можно получить ансамбль нано- и

микроструктур, выступающих из поверхности, как щетинки щетки. Эта техника отличается простотой, и нано-/микроструктуры были получены с необычайно малыми размерами, которые иначе трудно изготовить с помощью литографических методов. Массивы однородных и непрерывных микро- и нанопроволок получают после растворения шаблона, Ni НП были получены в работах [62], Co – в [63], Fe – в [64]. Электрохимия шаблонного синтеза НП была изучена с помощью сравнения потенциостатически измеренных характеристик тока-времени, полученных во время роста проволоки до различных размеров пор. В работе [65] была обнаружена зависимость коэффициента диффузии ионов металла от размера пор.

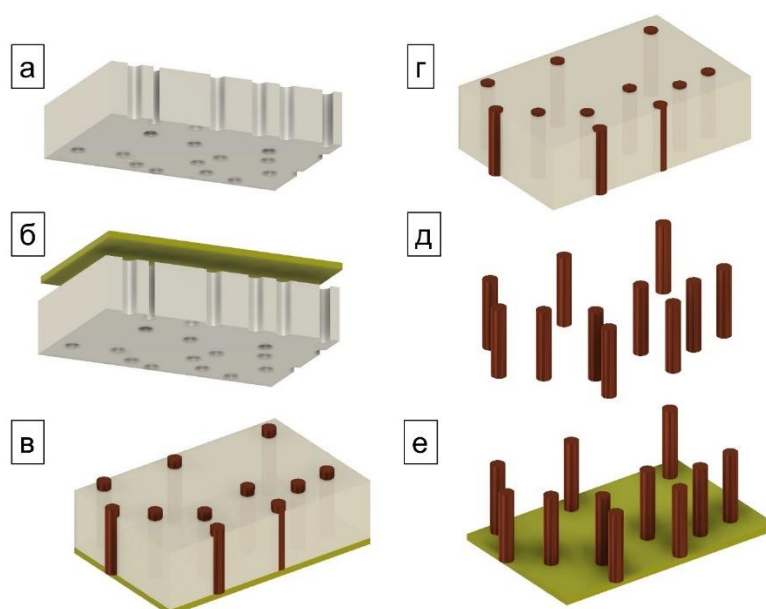


Рисунок 1.4. Шаблонный синтез на основе ТМ: а) исходная ТМ, б) вакуумное напыление тонкого металлического слоя, в) гальваническое осаждение металла внутри пор ТМ, г) удаление начального токопроводящего слоя – получение композита, д) удаление ТМ и металлического слоя - получение НП, е) удаление ТМ – получение НП на металлической подложке

Безэлектродное осаждение включает в себя использование химического вещества для нанесения материала из окружающей фазы на поверхность шаблона [66-70]. В отличие от предыдущего метода, в данном случае поверхность для

нанесения покрытия не обязательно должна быть электрохимически проводящей. Осаждение материала в порах начинается со стенки поры. Поэтому после короткого времени осаждения в каждой поре образуется полая трубочка, длительное время осаждения приводит к образованию сплошных НП. Данным методом получают структуры, которые проходят по всей толщине шаблона. Внутренний диаметр трубочек можно регулировать, изменяя время осаждения, внешний диаметр определяется размерами пор. На рисунке 1.5.2 показана схема получения массива трубочек LiMn_2O_4 методом безэлектродного осаждения [70]. Сначала пористая мембрана оксида алюминия была «закупорена» платиновым электродом (рисунок 1.5.1а).

Водный раствор нитратов Li и Mn затем был нанесен для заполнения пор шаблона (рисунок 1.5.1б). Мембрана нагревалась при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч, в результате чего образовались трубочки LiMn_2O_4 в порах шаблона (рисунок 1.5.1.с). Наконец, мембрана была растворена с помощью раствора NaOH , в результате чего были получены трубчатые массивы LiMn_2O_4 (рисунок 1.5.1.d). В работе [71] этим же методом осаждалось серебро (рисунок 1.5.2) . Полоска скотча была прикреплена к гладкой поверхности поликарбонатной мембраны (рисунок 1.5.2а), которая затем была активирована раствором хлорида олова (II) (рисунок 1.5.2б). Лента была удалена (рисунок 1.5.2с), и активированная Sn_2C мембрана была помещена в свежеприготовленный раствор для электролитического серебрения. Это привело к осаждению Ag на стенках активированных пор (рисунок 1.5.2d) с образованием серебряных наноструктур.

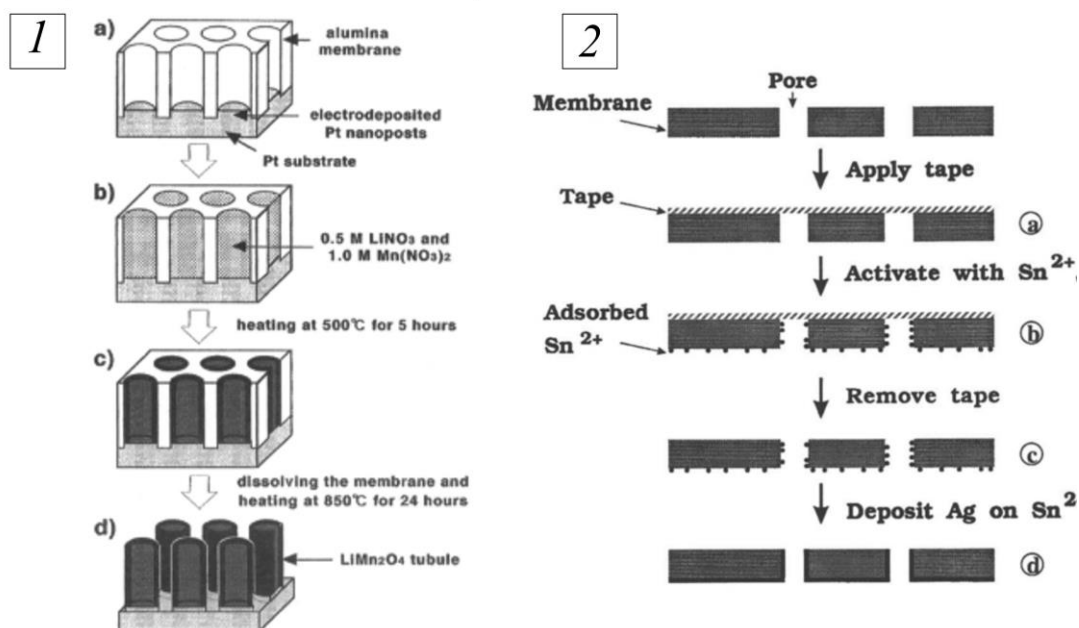


Рисунок 1.5. Схематическое изображение метода безэлектродного осаждения для получения 1- трубочек LiMn_2O_4 [70], 2 – трубочек Ag [71].

Изменение параметров матриц, наполнителя и условий синтеза делает полученные композиты функциональными материалами. В зависимости от геометрии шаблона и контролирующих факторов, функциональной процедуры и сопутствующих параметров, создаваемые структуры могут быть монодисперсными, гомогенными или гетерогенными, многослойными, короткими или длинными проволоками, полыми трубочками, коническими (одиночными или двойными конусами) и т.д.

1.4 Функциональные материалы на основе трековых мембран

Особенности структуры и свойств ТМ позволили использовать их для производства разнообразных функциональных материалов. В обзоре [72] представлены мембранные материалы, описаны основные требования к ним – селективность, высокая производительность, механическая прочность, стоимость, химическая стабильность, эластичность и др. Показано, что ежегодно растут области применения мембран. ТМ с порами, заполненными металлом, представляют собой отдельный класс функциональных материалов. Эта

модификация добавляет металлические свойства к структуре мембраны, расширяя её возможности в различных областях.

Заполнение пор металлом или металлизация поверхности ТМ придает мембране электропроводные свойства, что открывает возможности для использования в электрохимических устройствах, сенсорах и др., где необходимо эффективное электрическое взаимодействие [73].

Систематические исследования были проведены по синтезу и магнитным свойствам массивов ферромагнитных нанопроволок - однородных, слоевых и из сплавов металлов [3, 4, 74-76]. Слойные структуры Co/Cu были исследованы методом ядерного магнитного резонанса (на ядрах ^{59}Co) в работе [75]. Выявлено, что в нанопроволоках с более тонкими слоями наблюдается большая доля атомов Co, координированных атомами Cu, что связано с тем, что примесь меди входит и в кобальтовые слои. Кроме того, авторами проведено сравнение гомогенных нанопроволок из железа (ЯМР на ядрах ^{57}Fe) с образцами объемного железа. Обнаружен сдвиг линии в сторону высоких частот (на 0.3 МГц), свидетельствующий об увеличении поля примерно на 0.2 Т. Значительное уширение линии и уменьшение времени спин-решеточной релаксации может свидетельствовать о значительном разбросе величин локального магнитного поля.

Ансамбли медных конических структур могут быть успешно использованы в качестве подложек для осаждения материала, анализируемого в масс-спектрометре [5, 6]. Показано, что с ростом мощности лазерного излучения, а также с увеличением концентрации белка грамицидина (тестового вещества) интенсивность масс-спектрометрического сигнала растет нелинейно. Кроме того, структурное разрушение ориентированных микропроволок приводит к полному исчезновению сигнала масс-спектрометра для анализируемого вещества.

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 нанопроволоки (НП) [7, 77], трещины в металлизированной поверхности ТМ [A8], ТМ с иммобилизованными

наночастицами серебра [8], металлизированные nanoостровковые пленки [78]. В случае [8] материал параллельно с сепарацией молекул анализируемого вещества обеспечивает их ГКР детектирование.

Выводы по главе 1

Проведенный анализ имеющихся литературных данных по получению, структуре и свойствам композитов и нанокompозитов полимер/металл показал, что практически отсутствует систематическое исследование механических и связанных с ними электрофизических свойств таких композитов, созданных матричным синтезом на трековых мембранах. Между тем использование этих композитов в разнообразных технических, медицинских, научных приложениях все увеличивается и принимает коммерческий характер. Это делает необходимым последовательное изучение влияния на механические свойства характеристик исходной матрицы – поверхностной плотности пор, их диаметра – вида металла и связи механических свойств в динамике их проявления при деформации с некоторыми электрофизическими свойствами, прежде всего проводимостью в случае металлизированной ТМ.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Характеристики использованных матриц - трековых мембран

В работе в качестве исходных объектов (матриц) использовались ТМ [79], полученные в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (г. Дубна) на основе пленок полиэтилентерефталата $(C_{10}H_8O_4)_n$ ПЭТФ, которые подвергались облучению ионами Kr энергией 2–4 МэВ/а.е.м. Начальная толщина плёнок равна 12 мкм. Значения плотности пор n составляют $1,18 \cdot 10^7$ см⁻² и $8,4 \cdot 10^9$ см⁻². Диаметры пор d изменялись от 30 нм до 0,7 мкм. Величина разброса значений диаметров пор равна 2–5%. Значения плотности, диаметра и ориентации пор исследуемых в работе ТМ представлены в Таблице 1. На рисунке 2.1 показана микрофотография поверхности ТМ ($d=2,6$ мкм, $n=2 \cdot 10^6$ см⁻²), полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Таблица 1. Параметры исследованных ТМ

Перпендикулярные поры		Наклонные поры		Промышленные ТМ	
Диаметр пор, нм	Плотность пор, см ⁻²	Диаметр пор, нм	Плотность пор, см ⁻²	Диаметр пор, нм	Плотность пор, см ⁻²
60	$4,41 \cdot 10^7$	48	$4,41 \cdot 10^7$	30	$8,4 \cdot 10^9$
67	$1,2 \cdot 10^7$	56	$1,2 \cdot 10^7$	60	$1,2 \cdot 10^9$
100	$1,2 \cdot 10^7$	125	$1,2 \cdot 10^7$	100	$9,3 \cdot 10^8$
158	$4,41 \cdot 10^7$	139	$4,41 \cdot 10^7$	100	$1,3 \cdot 10^9$
300	$1,2 \cdot 10^7$	285	$4,41 \cdot 10^7$	200	$3,2 \cdot 10^8$
300	$4,41 \cdot 10^7$	290	$1,2 \cdot 10^7$	600	$3,5 \cdot 10^7$
490	$1,2 \cdot 10^7$	510	$1,2 \cdot 10^7$		
680	$1,2 \cdot 10^7$	772	$4,41 \cdot 10^7$		

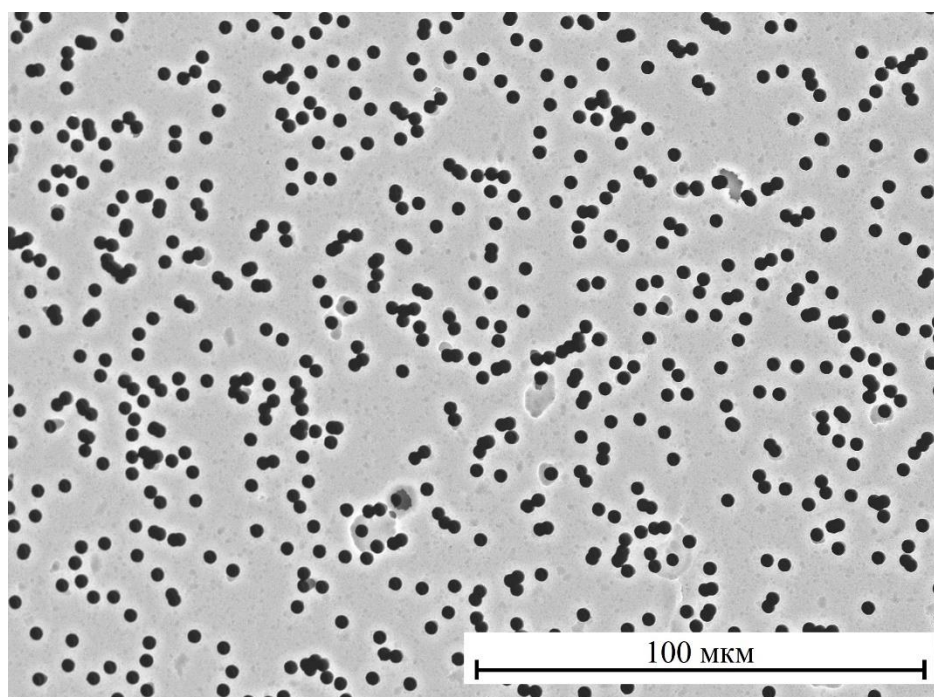


Рисунок 2.1. Микрофотография поверхности ТМ (СЭМ).

В зависимости от углов облучения пленок ПЭТФ исследовали образцы ТМ с разной ориентацией системы пор (рисунок 2.2). Расположение пор относительно поверхности ТМ показано на рисунке 1. Для массива наклонных пор (рисунки 2.2б, 2.2в) угол их наклона к поверхности ТМ близок к 45° ($43,5^\circ$).

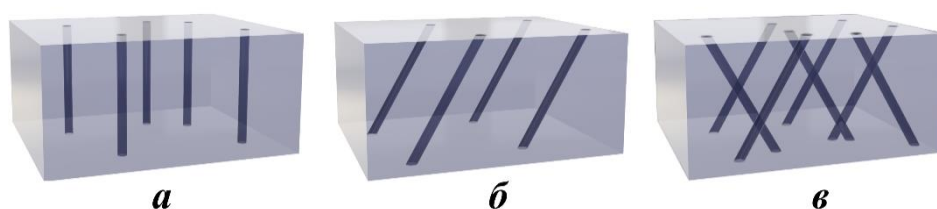


Рисунок 2.2. Варианты расположения пор в исследуемых ТМ: *а* – сквозные поры, перпендикулярные поверхности мембраны, *б* – наклонные непересекающиеся поры, *в* – промышленные ТМ с пересекающимися порами

2.2 Экспериментальные методики

2.2.1 Матричный синтез композитов ТМ/металл

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. Для анализа полученных данных проводилось также напыление на пленки ПЭТФ. Методом ионного распыления на установке ВУП-ЭМ12 (рисунок 2.3а) производилось нанесение тонких плёнок серебра и золота толщиной 50–60 нм. Остаточное давление в камере 5–10 Па. Резистивное напыление выполнялось на установке вакуумного напыления Saha (рисунок 2.3б). В зависимости от конкретной задачи исследования напыляли Cu, Ag или Au. Толщина напыляемого металла составляла от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров.

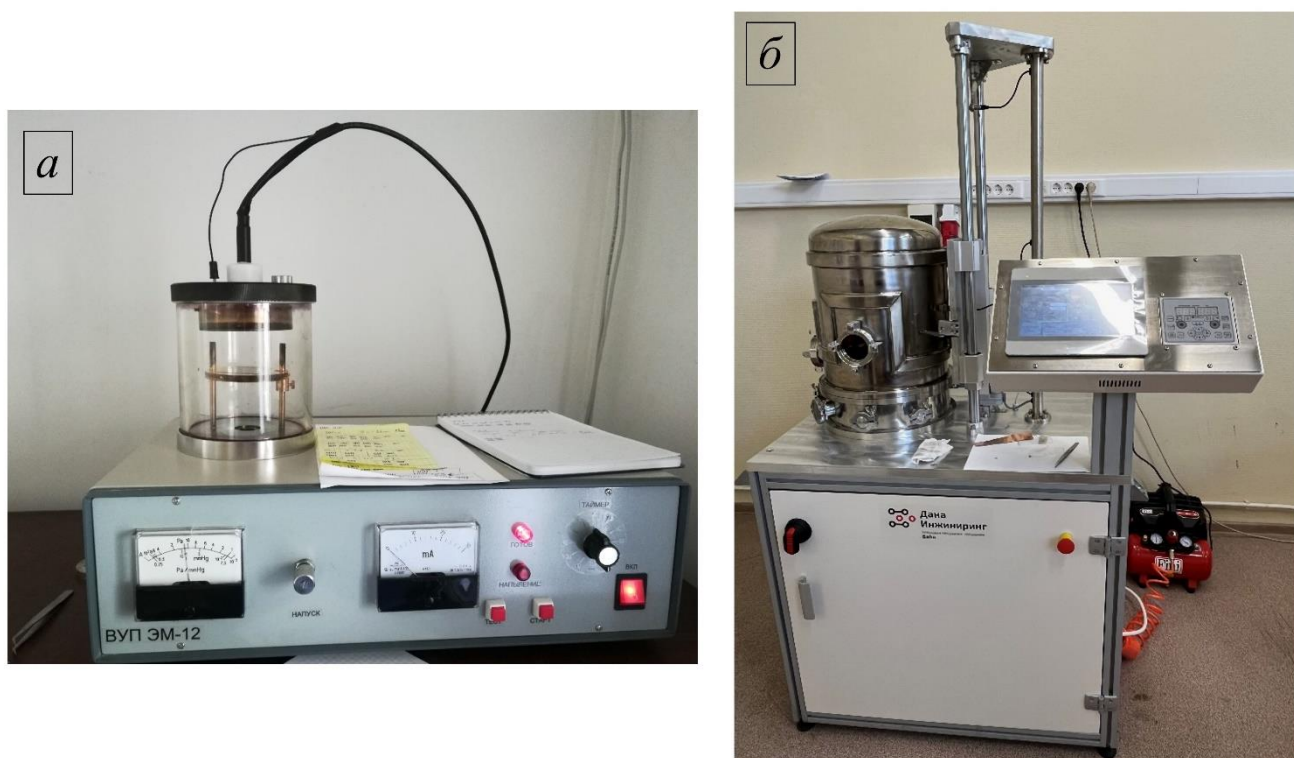


Рисунок 2.3. Установки для напыления металла - вакуумный пост ВУП ЭМ-12 (а) и установка вакуумного напыления Saha (б)

Матричный синтез композита металл/полимер на основе ТМ проводился в два основных этапа: а) на одну из сторон матрицы напылялся тонкий токопроводящий слой толщиной 50–60 нм; б) затем электрохимическим методом заполняли поры ТМ требуемым металлом (рисунок 2.4). В данной работе наполнителем были медь, никель, серебро. Для повышения электропроводности слоя, напыленного на первом этапе, проводилось осаждение медной основы в

гальванической ванне. Контактный медный слой удаляется раствором H_2O_2 ; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (300 г/л); NaCl (50 г/л). Данный метод позволяет получать композитный материал полимер/металл на основе ТМ с порами различного диаметра, заданной поверхностной плотностью пор и ориентацией относительно поверхности образца.

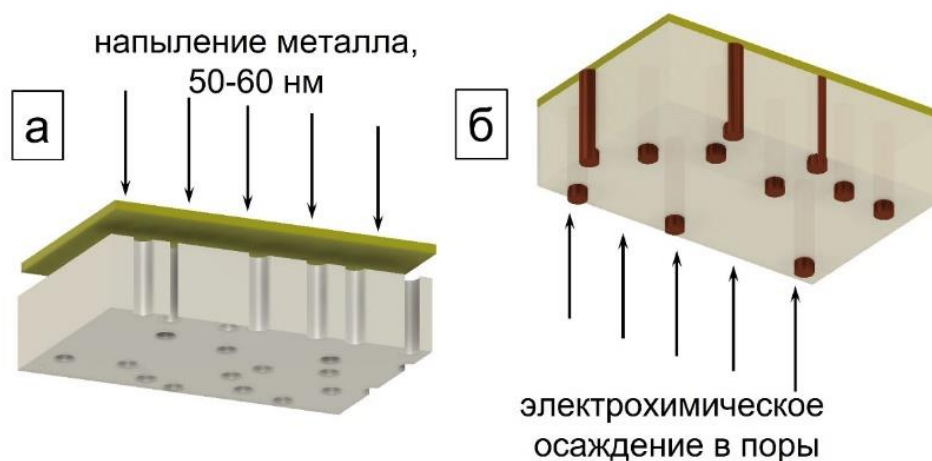


Рисунок 2.4. Схема получения композитов ТМ/металл с цилиндрической формой пор

Для осаждения металлов были использованы специально изготовленные методом 3D печати ячейки из поликарбоната (PC) с эффективной площадью 20 см^2 , что позволило за один гальванический процесс изготавливать до 8 образцов (рисунок 2.5). Дальнейшее увеличение эффективной области осаждения является нецелесообразным, так как это привело бы к резкой неоднородности заполнения пор на всей поверхности ТМ.

Ячейка для электрохимического осаждения содержит емкость для электролита и крышки (или дна), на которой размещается катод с зафиксированной на нём металлизированной ТМ. Второй электрод (анод) в виде пластины из осаждаемого металла, помещается сверху в емкость с электролитом. Герметичность ячейки обеспечивается наличием прокладки из термополиуретана (TPU), также распечатанной на 3D принтере. Образец устанавливается металлизированной поверхностью на катод.

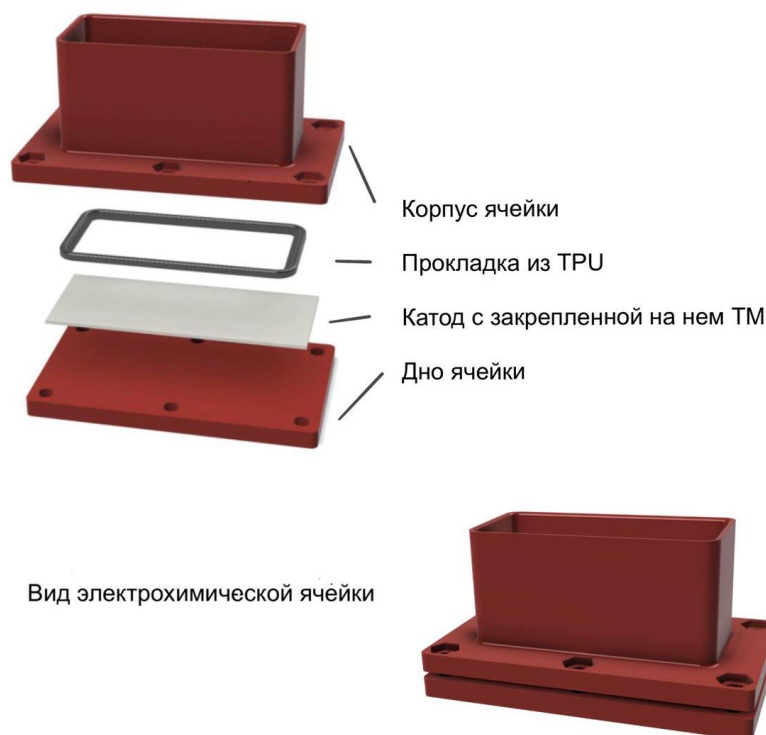


Рисунок 2.5. Элементы и вид ячейки для гальванического процесса осаждения металла.

Питание ячейки осуществлялось от потенциостата - гальваностата Элинс Р-30S (Россия, Черноголовка), что позволило задавать ток, протекающий через ячейку, в пределах от нескольких нА до 2 А. С помощью данного прибора можно проводить осаждение в стационарных режимах (гальваностатическом, потенциостатическом), а также можно программировать различные режимы импульсного осаждения. Подключение прибора к гальванической ванне осуществлялось по двухэлектродной схеме.

2.2.2 Особенности осаждения металлов

Для осаждения наполнителя в поры матрицы был подготовлен соответствующий электролит (таблица 2). В случае осаждения меди это был кислый электролит. Для улучшения смачиваемости электролитом поверхности ТМ и лучшего проникновения электролита в поры в электролит добавлялся этиловый спирт.

Вследствие использования ячейки с большей эффективной площадью некоторые поры заполнялись металлом значительно быстрее соседних из-за более раннего проникновения к ним электролита, более раннего зарождения центров кристаллизации. В результате этого величина плотности тока в этих порах значительно возрастала и как результат возрастала скорость осаждения. Решить эту проблему удалось благодаря применению реверсивного тока осаждения [2, 3]. По этой методике для меди рекомендуется использовать чередующиеся импульсы прямого и обратного тока равной величины, то есть величина катодного тока (прямого) равна величине анодного тока (обратного). При этом соотношение времени катодного импульса (t_k) ко времени анодного импульса (t_a) составляет 10:1 ($t_k: t_a$), а периодичность смены направления тока 5–10 раз в минуту. В данной работе для осаждения металла использовался импульсный режим с чередующимися импульсами прямого и обратного тока. Осаждение проводилось в режиме чередования положительных импульсов напряжением – «500 мВ» и длительностью – 10 с и отрицательных импульсов величиной – «-500 мВ» и длительностью 2 с. Таким образом, при протекании прямого тока происходило осаждение металла в порах ТМ, а во время импульса обратной полярности происходило растворение областей, где осаждение происходило наиболее интенсивно. Останавливали процесс осаждения при появлении на поверхности мембраны налета металла, что указывало на появление на поверхности металла так называемых «шапочек» и выходе металла за пределы пор (Рисунок 2.6а).

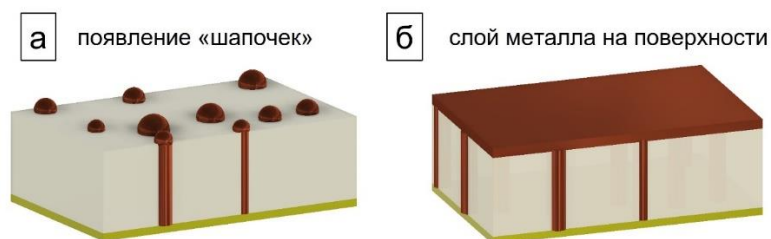


Рисунок 2.6. Особенности осаждения металла в поры матрицы – ТМ

Продолжение процесса осаждения металла после заполнения пор приводит к получению сплошной металлической поверхности (Рисунок 2.6б). Благодаря приведённому выше режиму осаждения меди, практически на всех ТМ удалось

добиться однородного заполнения пор медью.

Для осаждения никеля был использован сернокислый электролит (электролит Уоттса). При осаждении никеля из раствора вместе с чистым металлом на катоде выделяется водород. В связи с выделением газа на катоде осаждение проводили при небольшой плотности тока (порядка 1,5-2 А/дм²), что позволило получить более равномерный осадок.

Таблица 2. Составы электролитов и режимы осаждения металлов в поры

Наносимый материал	Компоненты электролита	Режимы осаждения
	Источник атомов осаждаемого материала	
Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O (200 г/л) H ₂ SO ₄ (60 г/л)	температура осаждения 18-30°C; $i_k = 2-7 \text{ А/дм}^2$
Ni	NiSO ₄ ·7H ₂ O (300 г/л) NiCl ₂ ·6H ₂ O (45 г/л) H ₃ BO ₂ (38 г/л)	температура осаждения – 40–60 °C; + перемешивание; pH – 1,5–4,5; $i_k = 1,5-10 \text{ А/дм}^2$
Ag	AgNO ₃ K ₄ [Fe (CN) ₆] (50 г/л) KSCN (50 г/л)	температура осаждения 18-30°C; $i_k = 0,1-1 \text{ А/дм}^2$

2.2.3 Механические испытания

Для проведения механических испытаний ТМ и композитов на их основе образцы размером 3 x 0,5 см были вырезаны с помощью ручного вырубного прессы REY RAN (Великобритания). Прочность образцов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине Autograph AGS – 10kN фирмы «Shimadzu» при постоянной скорости растяжения 2 мм/мин. Для получения скоростной зависимости прочности были использованы скорости растяжения от 1 до 250 мм/мин. Направление растяжения для образцов с

наклонными порами было параллельно проекции оси цилиндрической поры на поверхность пленки. Каждой точке на графиках соответствовало не менее 15 образцов.

2.2.4 Исследование электропроводности

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 спектров ГКР. Часть экспериментов на растяжение проводилась с одновременным измерением электрического сопротивления образца двухпроводным методом с использованием мостового измерителя импеданса UNIT UT-612LCR.

2.2.5 Микроскопия

Морфология образцов была изучена с помощью двухлучевого полевого эмиссионного сканирующего электронно-ионного микроскопа Scios (0,5–30 кВ) (FEI, США) и электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7001F фирмы «Jeol», Tesla BS-340.

2.2.6 Спектроскопия ГКР

Спектроскопия ГКР проводилась на рамановском спектрометре Horiba LabRam Evolution, оснащенном одномодовым лазером для возбуждения рамановских спектров в схеме конфокального микроскопа с пространственным усилением $\times 100$. Длина волны рабочего лазера составляла 532 нм, с максимальной мощностью 170 мВт. В измерениях использовали 5 % от максимально возможной мощности лазера (8,5 мВт). В качестве анализируемых веществ были использованы растворы малахитового зеленого (МЗ) с концентрацией 10 и 100 мкг/мл и родамина (R6G) с концентрацией 100 мкг/мл.

Портативный рамановский спектрометр фирмы Thermo Fisher Scientific применялся для сравнения результатов с лабораторным оборудованием Horiba LabRam Evolution.

2.2.6 Атомно-силовая микроскопия

Профили поперечного сечения микроцарапин снимались в комнатных условиях на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegra Prima (NT-MDT, Россия) со следующими параметрами сканирования: кантилевер NSG10, скорость сканирования образцов 0.75 Гц на линию, СКО по $Z = 0,25$ нм на 1 сек. Области сканирования в эксперименте: 20x20 мкм (500x500 точек). Точность сканирования в плоскости ХУ была сравнима с аппаратной функцией АСМ (радиус закругления зонда 10–15 нм).

2.2.7 Метод склерометрии

Микроцарапины наносились вручную с помощью индентора Виккерса на микротвердомере ПМТ-3М при минимальной нагрузке 2 г со скоростью царапания порядка 0,5 мм/мин. Индентор Виккерса представляет собой усечённую четырехгранную алмазную пирамиду (0,2 кт в соответствии с ГОСТ 9377–81) с углом 136° между противоположными гранями. Царапины получались путем внедрения индентора в поверхностный слой и перемещения его параллельно одной из диагоналей отпечатка.

Глава 3. Исследование механических свойств нанокompозитов и композитов ТМ/металл

3.1 Сопоставление прочности ТМ и композитов на их основе

В работе сравниваются механические свойства ТМ и композитов ТМ/Cu и ТМ/Ni, синтезированных на их основе, а также свойства композитов при вариации диаметров пор, поверхностной плотности пор и ориентации системы пор к поверхности материала.

Характеристики прочностных свойств образцов ТМ и композитов ТМ/Cu приведены в таблице 3. По данным таблицы построен приведенный ниже график при одной и той же плотности $n = 1,18 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. При обработке результатов прежде всего было учтено уменьшение рабочего сечения полимерной матрицы за счет пор (формула 12). Роль металла в порах может характеризовать разница между кривыми ТМ и ТМ/Cu.

Таблица 3. Прочностные характеристики ТМ и микро- и нанокompозитов ТМ/Cu на их основе при разных диаметрах пор, их плотности и ориентации системы пор относительно поверхности образцов.

Плотность пор, см^{-2}	Диаметр пор, мкм	Ориентация пор относительно нормали к поверхности, град.	Среднее расстояние между порами в d	Прочность ТМ, МПа	Прочность ТМ с учетом уменьшения рабочего сечения, МПа	Прочность ТМ/Cu, МПа	Прочность ТМ/Cu с учетом уменьшения рабочего сечения, МПа
1,18·10 ⁷	0,067	0	41,0	174±6	177	167±15	171
	0,056	+ 43,5	52,0	179±11	182,5	177±13	181
	0,105	0	27,5	174±10	163	152±16	157
	0,125	+ 43,5	23,1	178±7	186	180±4	188
	0,29	+ 43,5	9,9	174±14	193,5	175±8	195
	0,302	0	9,6	174±9	187	153±13	171
	0,487	0	5,9	148±8	159	123±7	148
	0,51	+ 43,5	5,6	153±13	186	136±6	166
	0,674	0	4,2	127±8	155	107±6	140

	0,699	+ 43,5	4,1	134±3	171	138±6	156
	0,938	0	3,0	101±5	138	94±12	134
	1,22	0	2,3	77±5	116	74±5	120
4,41·10 ⁷	0,048	+ 43,5	31,4	176±9	182	167±5	172
	0,060	0	25	171±9	178	171±9	178
	0,139	+ 43,5	11,6	178±7	195	184±5	201
	0,158	0	9,5	155±10	173	147±17	164
	0,285	+ 43,5	5	154±8	189	132±8	163
	0,301	0	5	143±5	179	118±6	147
	0,548	0	2,7	73±2	117	68±11	109
	0,772	+ 43,5	2	50±5	101	52±13	105
	0,772	0	1,9	49,5±3	104	66±10	138

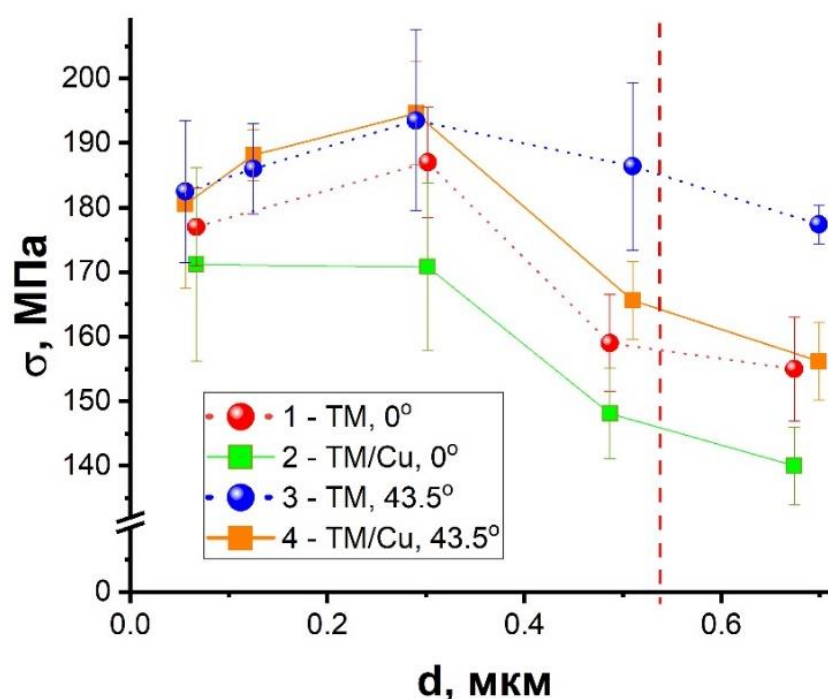


Рисунок 3.1. Зависимость прочности ТМ (1,3) и соответствующих композитов ТМ/Сu (2,4) от диаметра пор; 1, 2 – для системы сквозных непересекающихся пор, перпендикулярных к поверхности пленки, 3, 4 – для системы пор, направленных под углом около 45° к поверхности. $n = 1,18 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$

Для малых диаметров пор (до 0,1 мкм) значения прочности для всех 4-х серий образцов (ТМ и композиты) в пределах ошибки практически совпадают (рисунок

3.1). Это можно объяснить тем, что очень малые поры так же опасны при разрушении, как и естественные дефекты пленки ТМ. С увеличением диаметров поры становятся существенными дефектами, перенапряжения на них определяют прочность, но поры находятся на достаточно большом расстоянии и не взаимодействуют. При этом абсолютный размер поры (или частички металла), ее диаметр не столь важен: коэффициент концентрации напряжения зависит от геометрии одиночной поры и эволюции ее формы при растяжении, и прочность меняется мало (с учетом разброса данных).

Взаимодействие полей механических напряжений вокруг пор, пустых или заполненных металлом, начинает влиять на прочность (как правило, прочность уменьшается), когда среднее расстояние между ними r достигает критического значения, равного пяти диаметрам [80]. В случае регулярного распределению пор (квадратная решетка) $r = \frac{1}{\sqrt{n}}$. Условие

$$\frac{r}{d} \leq 5 \text{ или } d\sqrt{n} \geq \frac{1}{5} \quad (14)$$

можно считать оценочным критерием наличия взаимодействия полей напряжений. На рисунке 3.1 значения диаметров пор справа от пунктирной линии соответствуют условию (14). В действительности поры распределены по поверхности ТМ случайным образом, то есть имеет значение среднее по наименьшим расстояниям (распределение Гаусса) и $r = \frac{1}{2\sqrt{n}}$, то есть выполняется условие

$$\frac{r}{d} \leq 10 \text{ или } d\sqrt{n} \geq 0,1 \quad (15)$$

На рисунке 3.1 это значение равно примерно 0,28 мкм. С увеличением n условие (15) из-за взаимодействия полей механических напряжений вокруг пор начинает выполняться раньше, и раньше начинает падать прочность ТМ и композита с увеличением диаметра пор (Рисунок 3.2).

Ниже в таблице 4 отдельно сопоставлены данные по прочности ТМ и композитов ТМ/Cu с перпендикулярными порами и разной поверхностной плотностью при двух близких значениях диаметров. Для плотности $4,41 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ $r=5d$, что приводит к существенному уменьшению прочности как ТМ (143 МПа по

сравнению с 174 МПа для другой плотности пор), так и композита (117 МПа по сравнению с 153 МПа).

Таблица 4. Зависимость прочности ТМ и композитов ТМ/Си от плотности пор для двух их диаметров.

Диаметр пор, мкм	Прочность ТМ, МПа	Прочность ТМ/Си, МПа	Плотность пор, см ⁻²	<i>r</i> в диаметрах
0,302	174±8,5	153±13	1,18·10 ⁷	9,6
0,301	143±5	117±5,5	4,41·10 ⁷	5

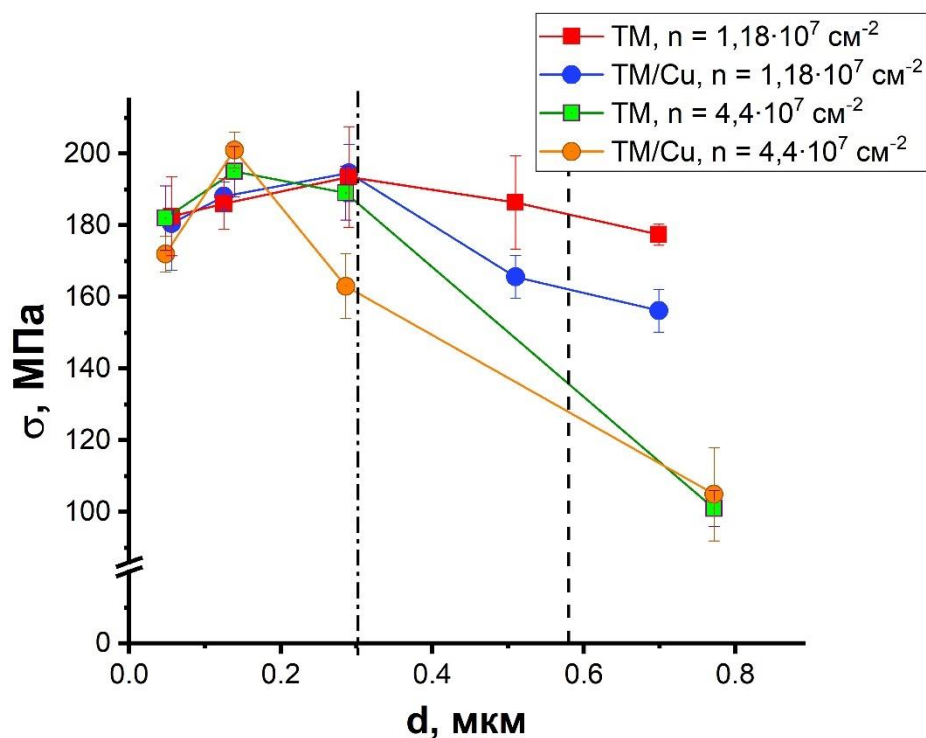


Рисунок 3.2. Зависимость прочности ТМ и соответствующих композитов ТМ/Си для системы пор, направленных под углом около 45° к поверхности при двух поверхностных плотностях $n = 1,18 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и $4,41 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$

На основе формулы 14 можно построить график (рисунок 3.3) «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 композиты на их основе, у которых начальное взаимодействие пор при растяжении отсутствует, или не является

массовым. В верхней части - ТМ, в которых происходит взаимодействие пор уже на начальном этапе растяжения, в связи с чем они не способны выносить высокие нагрузки и более хрупки.

Такой график может иметь практическое применение для быстрой оценки механических свойств ТМ и композитов на их основе.

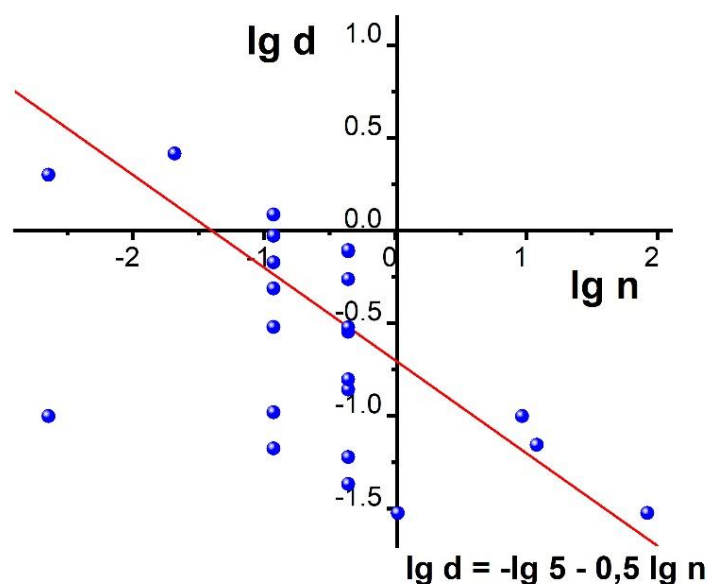


Рисунок 3.3. Графическое изображение условия взаимодействия полей упругих напряжений вокруг пор ТМ и композитов на их основе; точками отмечены ТМ, использованные в данной работе.

Прочность синтезированных на базе ТМ композитов закономерно уменьшается с увеличением диаметра пор. Прочность композитов систематически меньше, чем мембран, на базе которых они синтезированы.

Кроме взаимодействия напряжений вокруг пор другим фактором, влияющим на прочность, является эволюция формы поры в процессе растяжения. Металл фиксирует ширину поры, не давая ей превратиться в «щель» (рисунок 1.2), и тем самым в роли концентратора механического напряжения играет более существенную роль, несмотря на то что аддитивный вклад в прочность композита частиц наполнителя мог бы повысить его прочность. Микрофотографии разрушенных композитов в электронном и оптическом микроскопах на рисунках

3.4 и 3.5 соответственно подтверждают это предположение.

В случае композита учет дополнительного вклада в прочность металлического наполнителя не проводился, так как не было данных по адгезионной прочности связи частиц наполнителя с полимерной матрицей внутри пор. Кроме того, требуются дополнительные исследования специфики структуры и соответственно прочности металлических частиц, выращенных в порах ТМ.

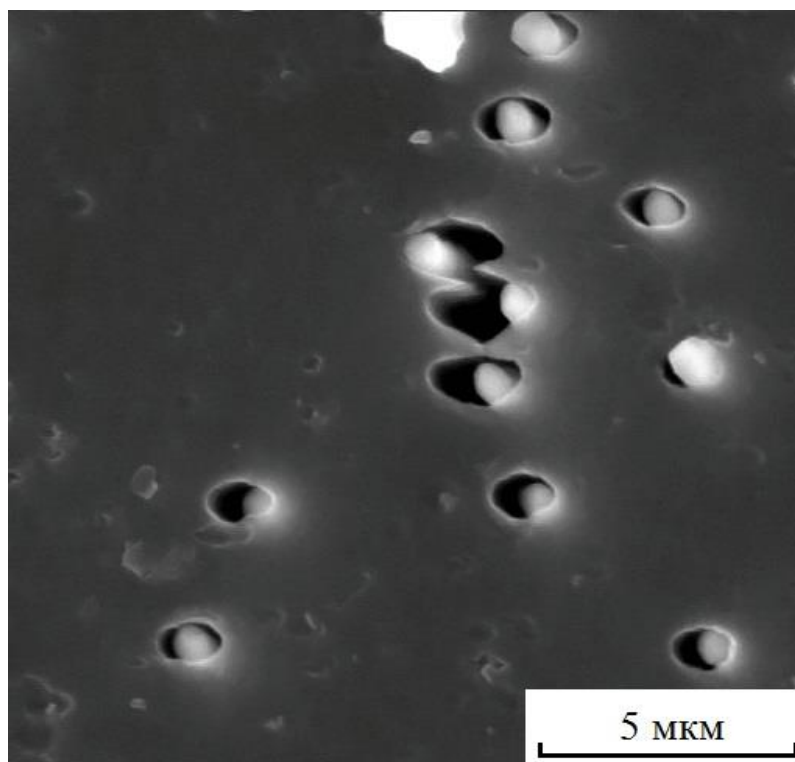


Рисунок 3.4. Микрофотография композита ТМ/Cu с перпендикулярными порами после разрушения в электронном микроскопе Tesla BS-340.

Прочность композитов ТМ/металл зависит также от ориентации системы пор в исходной ТМ (рисунок 3.2). Причина та же, как в случае прочности ТМ [49]: различный коэффициент напряжения β_0 из-за различной начальной формы поры. Для наклонных пор ТМ форма поверхностного сечения поры представляет собой эллипс с $\beta_0 \approx 2,5$ [81], для перпендикулярных пор - круг и $\beta_0=3$ (рисунок 3.10). Для заполненных металлом пор значения β_0 должны несколько отличаться, но соотношение, видимо, остается.



Рисунок 3.5. Микрофотография разрушенного композита ТМ/Сu с наклонными порами в микроскопе Nikon Eclipse LV100.

Данные рисунка 3.6 ещё раз подтверждают, что прочность композитов ТМ/Сu и ТМ/Ni меньше, чем прочность ТМ. Для малых диаметров пор различие сравнимо с разбросом данных, но тем не менее закономерно. Прочность композитов ТМ/Сu выше прочности ТМ/Ni. Это может быть связано не столько с разной природой металлов, как с различным температурным режимом электролиза для ТМ/Сu и ТМ/Ni: со слишком быстрым остыванием образца ТМ/Ni при перемещении его из электролита с температурой 50° в дистиллированную воду комнатной температуры. Для проверки часть образцов ТМ/Ni с параметрами $d=0,158$ мкм и $n=4,41 \cdot 10^7$ см⁻² были помещены в дистиллированную воду при 50° и остывали естественным образом. Прочность этих композитов ТМ/Ni оказалась равной 135 ± 5 МПа вместо 116 ± 17 МПа.

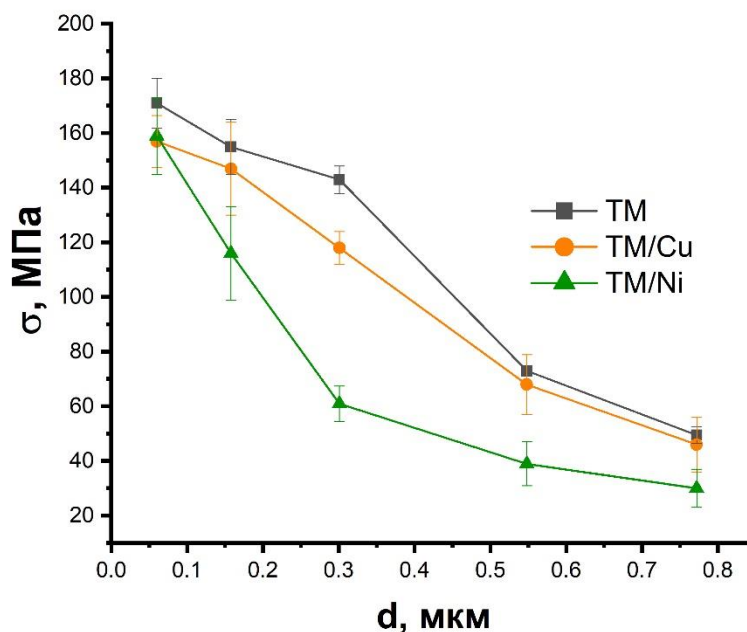


Рисунок 3.6. Зависимость прочности ТМ/Сu и ТМ/Ni от диаметров пор в ТМ с плотностью пор $4,41 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$

Для плотности пор $1,18 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ эффективный коэффициент концентрации напряжения как для ТМ, так и для композитов с медью меняется от 1 до 2,4, причем для композитов он закономерно больше.

При плотности пор $4,41 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ для композитов с медью эта тенденция сохраняется при некотором общем увеличении β . Для композитов с никелем β существенно больше.

3.2 Влияние скорости нагружения на прочность металлизированных ТМ

Как уже было сказано выше, напыление металла на поверхность ТМ является первым этапом многих экспериментальных манипуляций с ними: получения композитов и нанокompозитов ТМ/металл, выращивания вторичных структур и др. При этом поры ТМ в той или иной степени «запыляются», т.е. их опасность как поверхностных дефектов меняется. Сам напыленный слой, обычно имеющий толщину 50–200 нм, достаточно тонок по сравнению с ТМ (толщина порядка 10

мкм), поэтому обычно предполагается, что он не вносит существенного аддитивного вклада в прочность конструкции металлический слой/ТМ.

Для понимания влияния тонкого металлизированного слоя на прочность ТМ были изучены деформационно-прочностные свойства этих образцов путем вариации скорости растяжения – от 1 до 250 мм/мин при комнатной температуре. Исследовались коммерческие ТМ с плотностью пор $8,4 \cdot 10^9$ см⁻² и диаметром пор 30 нм. Данные параметры образцы выбраны, потому что среднее расстояние между порами составляло порядка пяти диаметров, что означало уже на начальном этапе наличие взаимодействия полей механических напряжений вокруг пор. Толщина пленки серебра, напыленной термовакuumным методом, равнялась 50 и 100 нм. Таким образом, были исследованы три серии образцов – ТМ, Ag/ТМ с напылением 50 нм, Ag/ТМ с напылением 100 нм.

Образцы с размером рабочей части 5x30 мм растягивали на универсальной разрывной машине AG-10kNX производства Shimadzu Corp. при семи значениях скоростей растяжения w . Для увеличения точности результатов измерений были проведены испытания не менее 10 образцов для каждой скорости растяжения.

На рисунке 3.7 приведен характерный вид диаграммы растяжения для исследованных образцов. При всех значениях скорости растяжения деформация развивается однородно, шейка образуется вдоль всего образца с постепенным упрочнением.

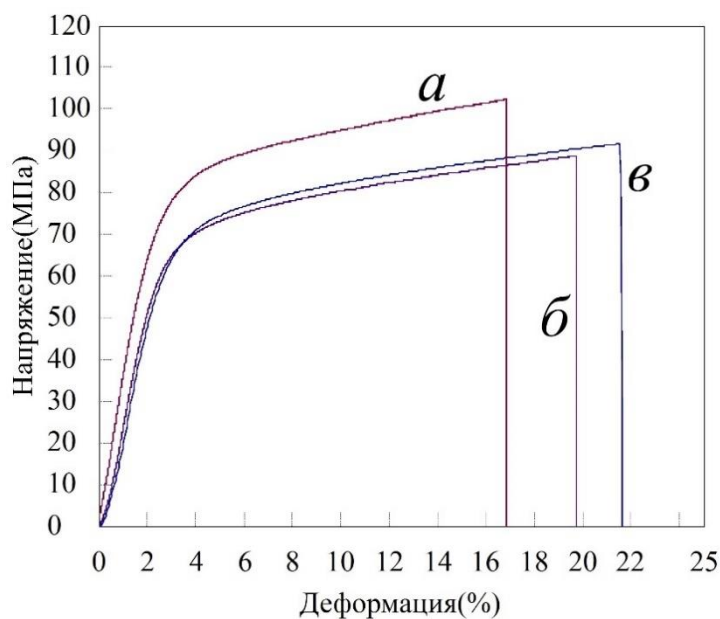


Рисунок 3.7. Кривые растяжения для ТМ (в) и ТМ с напылением толщиной 50 (б) и 100 нм (а) при скорости растяжения 5 мм/мин.

Один из возможных подходов к решению оценки зависимости долговечности материала от напряжения – использование данных, полученных на разрывной машине при разных скоростях деформации и принципа суммирования разрушений (см. главу 1). Однако в рассматриваемом случае вид кривых деформации свидетельствует об изменении механизма разрушения после деформаций порядка 15% и выше. В этом случае простое применение критерия Бейли некорректно. Однако некоторые выводы из полученных результатов сделать возможно.

Из данных рисунка 3.8 следует, что при всех скоростях растяжения прочность σ_p увеличивается со скоростью. Само наличие временного фактора (скоростная зависимость прочности) свидетельствует о термофлуктуационном характере процесса разрушения [24]. Формально, с учетом разброса данных, зависимости σ_p от $\ln w$ можно представить прямыми (рисунок 3.8).

По степени влияния скорости нагружения на прочность можно качественно судить о дефектности образцов: чем эта зависимость сильнее, тем дефектность больше. Близкий наклон условных «прямых» для образцов трех серий свидетельствует о близком значении их дефектности. Видимо, запыление выходов пор на поверхность ТМ не влияет существенно на эффективное значение

концентрации напряжения. Однако при этом прочность в целом повышается при напылении слоя в 50 нм и еще в большей степени – при напылении слоя 100 нм. Разрывная деформация снижается при увеличении толщины слоя металла. Это показывает, что напыленный слой металла влияет на механические свойства композита металлическое покрытие/ТМ.

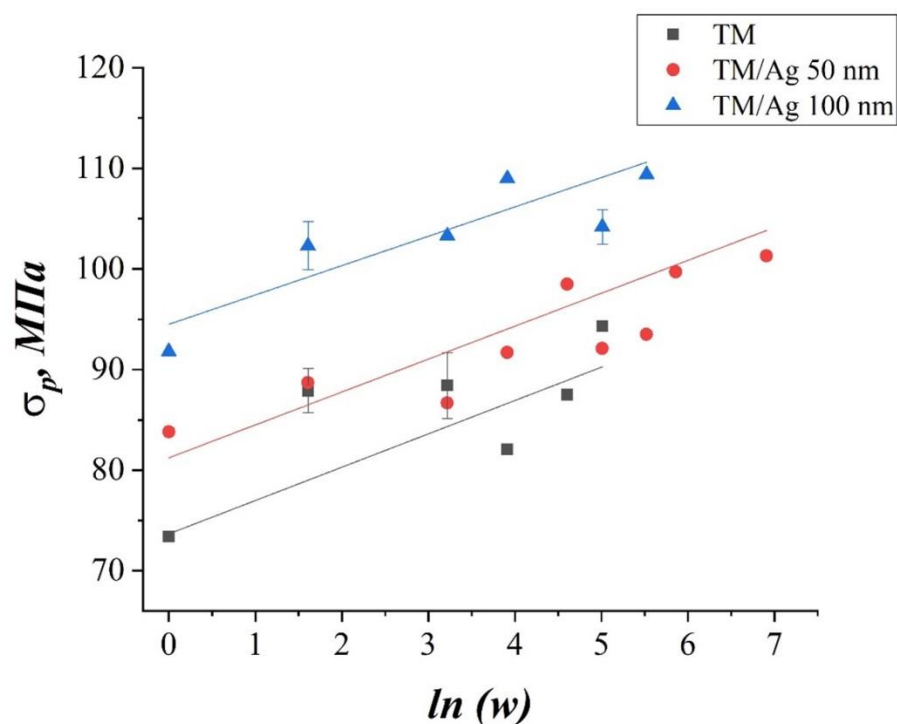


Рисунок 3.8. Зависимость фактической прочности ТМ и металлизированной ТМ от скорости растяжения.

Как уже упоминалось, при нанесении на ТМ пленки металла он частично закрывает поры. На металлизированной поверхности от пор остаются следы в виде «ямок», которые на фотографиях нерастянутой пленки выглядят как темные точки (рисунок 3.9). В нашем эксперименте при толщине покрытия 100 нм поры «закрываются» серебром в большей степени. Металлизированная ТМ разрушается за счет развития дефектов (в основном пор) в полимере. Однако частичное заполнение пор металлом видимо влияет на начальный этап деформации и разрушения. Это можно иллюстрировать следующей схемой (рисунок 3.10). Пунктиром обозначены начальной границы поры. Металл в вершинах пор мешает

их эволюции в более безопасную форму, и начальная дефектность композита по сравнению с ТМ увеличивается, причем тем в большей степени, чем больше запыление. Кроме того, увеличивается общий модуль упругости, пока не порвется (по выходам пор) металлическая пленка, и начнется свободная деформация полимерной подложки вплоть до ее разрушения.

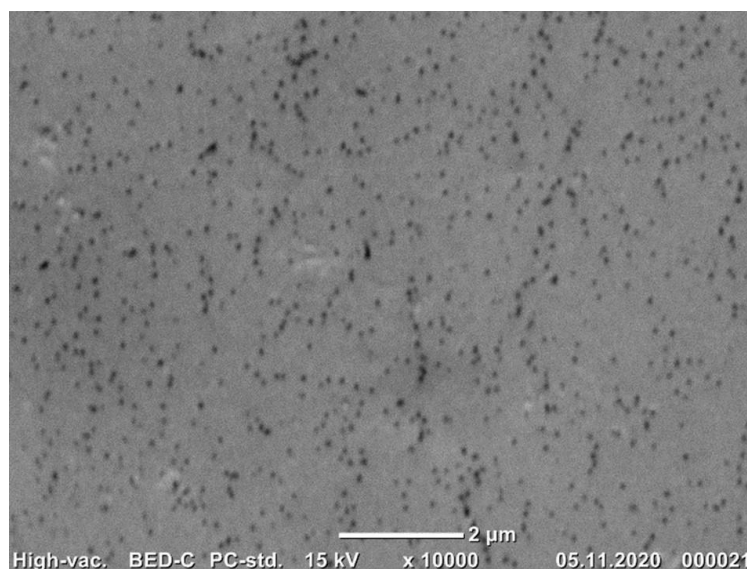


Рисунок 3.9. СЭМ изображение ТМ с покрытием серебром толщиной 50 нм.

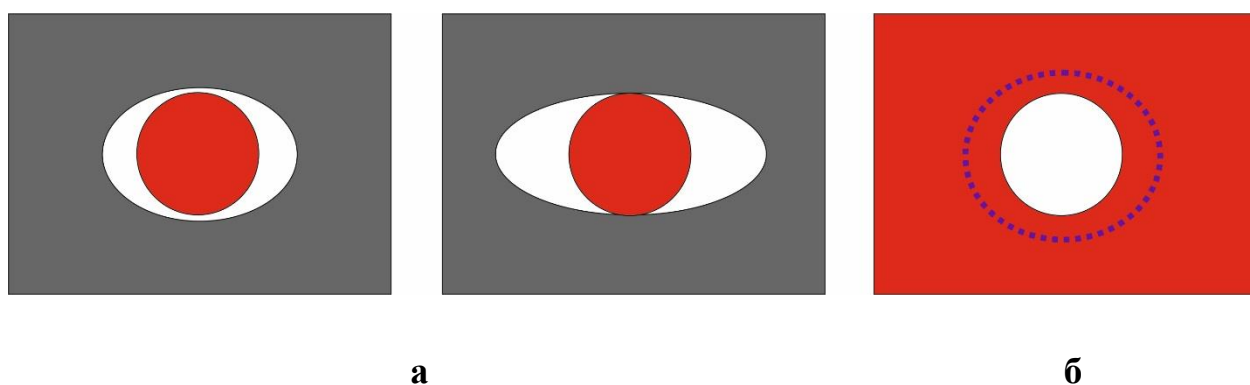


Рисунок 3.10: а – схема роли металла в порах ТМ при ее растяжении: металл препятствует вытягиванию пор в эллипс с уменьшением коэффициента концентрации напряжения вокруг пор; б – аналогичное действие при частичной блокировке растяжения пор металлом, «затекшим» по стенкам пор в их вершинах; пунктиром обозначены начальные границы поры.

Таким образом, 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.

Применение критерия Бейли, вероятно, можно провести применительно к начальному участку кривой растяжения, до точки завершения упругой деформации. В этом случае под разрушением можно понимать (как это иногда делают при оценке эксплуатационных свойств материалов) достижение «текучести».

3.3 Металлизированные ТМ с частичным заполнением пор

Металлизированные полимерные плёнки находят широкое применение в технике, в том числе в авиакосмической промышленности (высоко отражающие материалы, радиоантенны и пр.). Формирование металлического покрытия на поверхности полимера с хорошей адгезией полимер/металл является достаточно сложной задачей [82], улучшение адгезии металла к полимеру достигается различными физическими и химическими методами модификации поверхности полимера.

Особенности разрушения металлического покрытия на сплошной полимерной подложке изучены достаточно подробно [19, 83, 84]. Если деформация разрушения металлического слоя меньше, чем эта характеристика полимерной подложки, то слой при растяжении растрескивается на полосы определенной ширины. При этом перпендикулярные растяжению трещины пересекают всю ширину покрытия.

В работах [83, 85] хорошая связь металлического покрытия с полимером достигалась за счет создания градиентного слоя наночастиц металла. По аналогии нами была рассмотрена возможность увеличить прочность связи металлического покрытия с полимерной пленкой в виде ТМ за счет частичного заполнения пор металлом. В этом случае металл в порах служит точками закрепления металлической поверхностной пленки.

Таким образом, поры служат одновременно и точками закрепления металла, и своеобразными дефектами. Вариация размеров пор и их плотности должны менять соотношение между этими двумя факторами. Видимо, для сохранения механических, проводящих и отражательных свойств металлизированной полимерной пленки наилучший результат будет соответствовать условию, когда при воздействии на металлизированную поверхность растягивающих или термонапряжений в ней будет развиваться не несколько крупных опасных трещин, а множество мелких. Исходя из предыдущих результатов нашей работы, это соответствует отсутствию взаимодействия механических напряжений вокруг пор, то есть определяется критерием $r = 1/\sqrt{n}$.

Исследовались две серии металлизированных ТМ с порами, перпендикулярными поверхности пленки: серия 1 с плотностью пор $1,18 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и диаметром пор 0,29 мкм и серия 2 с плотностью пор $4,41 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и диаметром 60 нм. Выбор этих характеристик определялся наличием или практическим отсутствием взаимодействия полей упругих напряжений вокруг пор. Критическим в этом отношении является расстояние между порами, равное пяти их диаметрам. Толщина ТМ равна 10 мкм.

В первой серии среднее расстояние между порами $r = \frac{1}{\sqrt{n}} \approx 3 \text{ мкм}$, а с учетом распределения пор по поверхности $r = \frac{1}{2\sqrt{n}} = 1,5 \text{ мкм}$, что практически совпадает по величине к пяти диаметрами пор ($5d=1,45 \text{ мкм}$), т.е. взаимодействие упругих полей напряжений вокруг пор должно быть существенным. Во второй серии образцов $r \approx 1,5 \text{ мкм}$ (с поправкой на распределение 0,75 мкм), а $5d = 0,3 \text{ мкм}$: взаимодействие упругих полей напряжений вокруг пор менее существенно, чем для образцов первой серии.

Для получения металлического покрытия первоначально на одну из сторон ТМ методом вакуумного напыления наносили слой Ag: для 1 серии толщина слоя составляла 50, 100 и 200 нм, для серии 2 – соответственно 50 и 100 нм. Выбор серебра определялся, в частности, тем, что оно используется для хорошо отражающих поверхностей в условиях дальнего космоса.

В поры ТМ тем же электрохимическим методом, которым ранее были получены композиты полимер/металл, проводили осаждение меди (рисунок 3.11). Выбор меди определялся простотой технологии и хорошей адгезией с серебром. При осаждении был использован потенциостатический режим: напряжение осаждения 300 мВ и длительность 360 с (серия 1) и 200 с (серия 2). Время осаждения было выбрано так, чтобы глубина заполнения пор в обоих случаях была порядка 5 мкм. Процесс останавливался до полного заполнения пор, т. к. целью было создать достаточно «укоренившуюся» металлическую поверхность, но без лишних технологических затрат на металл и электроэнергию.

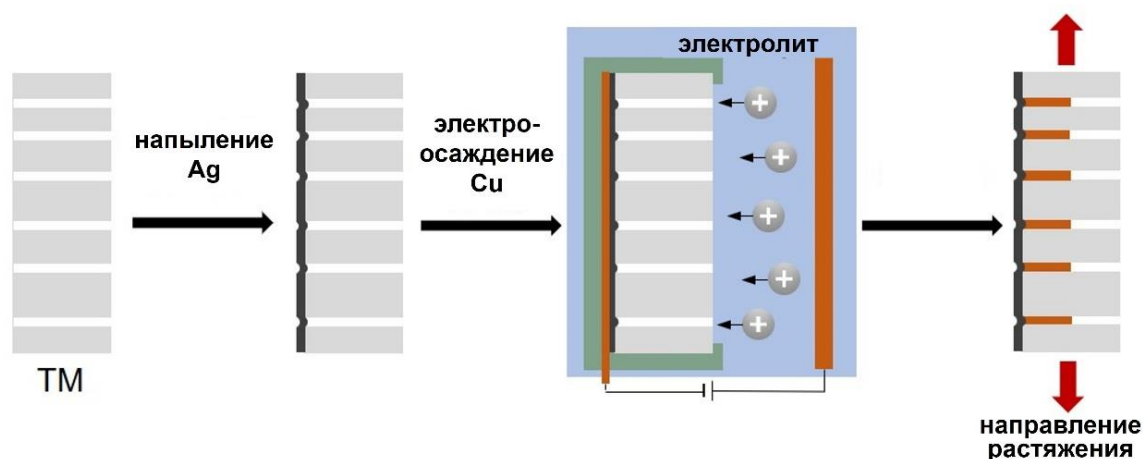


Рисунок 3.11. Схема металлизации плёнки.

Образцы размером 5×40 мм вырезались с помощью вырубного прессы REY RAN (Великобритания) и растягивались в поле зрения микроскопа Nikon Eclipse LV100 (рисунок 3.12) вплоть до разрушения на оригинальной ручной разрывной машине, описанной в главе 2. В процессе растяжения делались микрофотографии при различных деформациях образцов. Часть образцов при фиксированном растяжении исследовалась на ЭМ высокого разрешения JSM-7001F фирмы «Jeol». Для каждой серии и для каждой толщины покрытия испытывались 15–17 образцов.

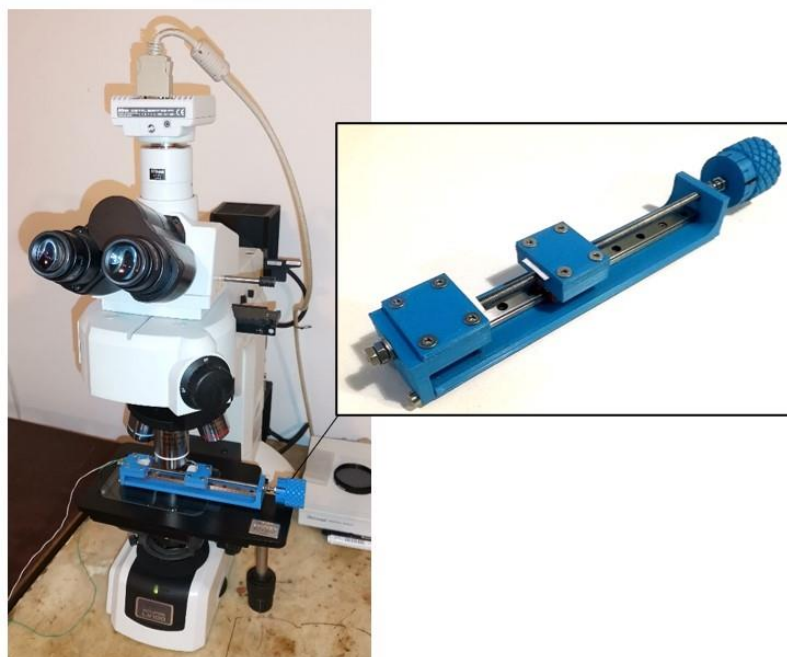


Рисунок 3.12. Ручная разрывная машина, установленная на микроскоп Nikon Eclipse LV100.

Для первой серии образцов (со значительным взаимодействием полей механических напряжений вокруг заполненных пор) уже на начальном этапе растяжения (деформация 3–4%) начали появляться короткие трещины, ориентированы в основном перпендикулярно растяжению. Трещины проходят через поры, которые являются концентраторами напряжения. По мере растяжения образца количество и длина трещин увеличивается, и при деформациях более 10 % на некоторых из них наблюдаются локальные отслаивания в форме ромба и своеобразные удлиненные дефекты-отслоения [84]. Отслоения инициируются только трещинами со значительным раскрытием. После деформации в 20% некоторые отслоившиеся поверхности объединяются, и уже можно увидеть разрыхление поверхности. Плотность трещин увеличивается примерно в 10 раз.

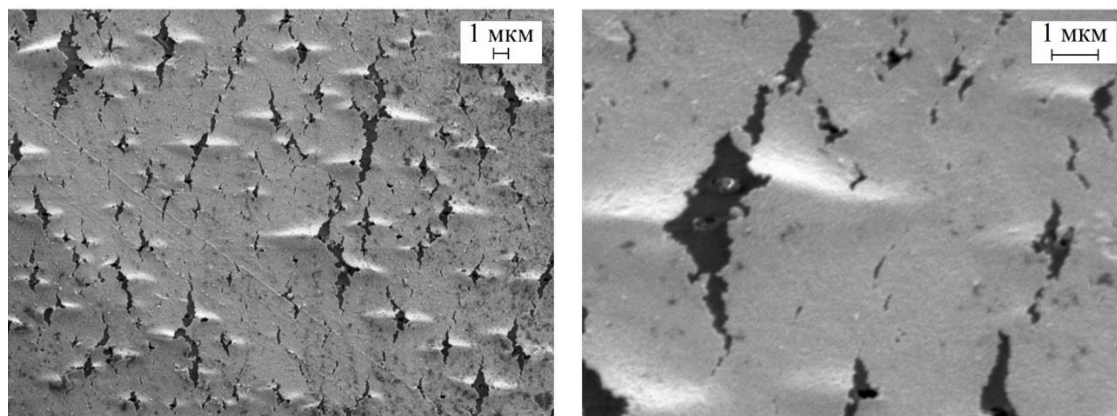


Рисунок 3.13. Фотографии металлизированной поверхности ТМ в электронном микроскопе для образцов серии 1 с толщиной покрытия 200 нм при $\varepsilon=30\%$.

Отслоения происходят по дефектам-порам, причем поры за счет деформации принимают эллипсовидную форму. Это демонстрирует фотография на рисунке 3.13.

Для второй серии образцов отсутствие взаимодействия полей упругих напряжений (по крайней мере, для небольших деформаций) делает картину растрескивания металлической поверхности несколько проще. Трещины имеют классическую ориентацию перпендикулярно направлению растяжения и соединяют места выхода пор. Похоже, что эти дефекты, имея небольшой коэффициент концентрации напряжения, фактически останавливают дошедшую до них трещину. 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 деформацию появления трещин $\varepsilon_{\text{тр}}$ была принята условно деформация, при которой в поле зрения микроскопа (увеличение 100-х) 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. (таблица 5). Для серии 1 использовалась также толщина 200 нм; при этом значения $\varepsilon_{\text{тр}}$ для толщины в 100 и в 200 нм практически совпадают. Эти результаты можно объяснить масштабным эффектом применительно к самому покрытию.

Вместе с тем разрывная деформация закономерно увеличивается с увеличением толщины покрытия. Заметим, что толщина напыленной пленки существенно меньше толщины ТМ (10 мкм), т.ч. ее аддитивный вклад в прочность не существенен. Видимо, увеличение $\epsilon_{\text{разр}}$ с толщиной покрытия можно объяснить тем, что большая толщина соответствует большему времени нанесения покрытия. Это приводит к большему сглаживанию выходов пор ТМ на поверхность, то есть к уменьшению начальной дефектности.

Для второй серии образцов деформация $\epsilon_{\text{тр}}$ при той же толщине покрытия больше, чем для первой серии. Больше и разрывная деформация, что можно объяснить двумя причинами. Кроме запланированного отсутствия взаимодействия полей напряжения вокруг пор, во второй серии поры меньшего диаметра и при той же толщине покрытия «закрываются» серебром в большей степени. Как дефекты они становятся менее опасны.

Таблица 5. Значение $\epsilon_{\text{тр}}$ и разрывной деформации $\epsilon_{\text{разр}}$ металлизированной ТМ для разных серий образцов и вариации толщины покрытий.

	Серия 1			Серия 2		ТМ (серия 3) Покрытие 50 нм
	Покрытие 50 нм	Покрытие 100 нм	Покрытие 200 нм	Покрытие 50 нм	Покрытие 100 нм	
$\epsilon_{\text{тр}}, \%$	7±3	3±1	4±1	9±1	5±2	6±2
$\epsilon_{\text{разр}}, \%$	38±6	47±16	62±15	70±18	71±14	45±7

Таким образом, для поставленной задачи получения достаточно прочного металлического покрытия на базе ТМ действительно перспективно уменьшение размеров пор (это уменьшает их опасность как дефектов из-за большего запыления металлом) и увеличение их плотности в пределах, обеспечивающих среднее расстояние между порами больше 5 их диаметров.

Для сравнения исследовалось образование поверхностных трещин и разрывная деформация для посеребренной ТМ из серии 2 без заполнения пор

медью (серия 3 в таблице 5). Толщина покрытия равна 50 нм. Разрывная деформация образцов серии 3 заметно меньше, чем в случае частичного заполнения пор аналогичных образцов серии 2. Это подтверждает, что роль заполненных пор как точек закрепления больше, чем их роль как дефектов, и предлагаемый метод получения металлизированной полимерной пленки имеет перспективы.

Измерения поверхностной проводимости исследуемых образцов в процессе их растяжения представляли самостоятельный интерес, как эксплуатационная характеристика металлизированной поверхности. Кроме того, изменение проводимости определяется характером и степенью растрескивания. Электрическое сопротивление для посеребренных ТМ и ПЭТФ при толщине покрытия 50 нм измеряли непосредственно в процессе растяжения образца на разрывной машине двухпроводным методом с помощью мостового измерителя импеданса UT-612LCR. Ток через образец подавался от регулируемого источника постоянного тока, гарантирующую достаточную его стабильность во времени. Погрешность измерения сопротивления не превышала 3%.

В отсутствии деформации проводимость исследуемых образцов примерно в 1,5 раза меньше проводимости массивного серебра ($6,3 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). С увеличением деформации электропроводность падает, но даже при больших деформациях это уменьшение всего лишь двукратное. Образец остается проводящим вплоть до деформации в 40%. Проводимость сохраняется, несмотря на наличие системы мелких трещин, т.к. они не пересекают образец по всей ширине.

Таким образом, эксперимент подтвердил перспективность использования металлизированных гибких полимерных пленок на основе ТМ с частично заполненными порами.

Глава 4. Микротрещины и царапины как усиливающие метаповерхности для спектроскопии ГКР

4.1 Одноосно растянутые металлизированные ТМ как ГКР-активные подложки

Принципиально новым типом ГКР-активных подложек являются растянутые металлизированные полимерные пленки [86, 87]. Поверхность таких композитных пленок после растяжения покрыта системой периодических микротрещин со средним размером зазора 20 нм в сочетании с нано-выемками, расположенными вдоль направления растяжения. Структура в целом функционирует как ГКР-активная подложка. Эффект усиления в этом случае, видимо, связан с наличием нанозазоров в нано- и микротрещинах.

В данной работе представлена простая стратегия изготовления ГКР-активных метаповерхностей путем термического напыления металла (серебро, золото) на коммерческую ТМ с последующим растяжением, которое приводит к образованию в металлическом покрытии системы микротрещин. Ожидалось, что эти трещины послужат источниками горячих точек для усиления ГКР-сигналов вследствие малых расстояний между «берегами» микротрещин (во всяком случае, вблизи их вершин). Очевидно, что для заметного эффекта поверхностная плотность микротрещин должна быть велика, а их длина мала.

При напылении металла на поверхность ТМ ее поры запыляются частично, образуя «ямки». Они видны в оптическом микроскопе как темные точки и являются начальными дефектами при разрушении поверхностной металлической пленки [88, 89]. Именно на них преимущественно возникают микротрещины при деформации. Если поверхностная плотность пор ТМ достаточно велика, и расстояние между порами в среднем меньше пяти диаметров пор, то поля упругих напряжений вокруг пор взаимодействуют. В итоге на металлической пленке развивается множество микротрещин. С увеличением деформации число трещин растет. При значительной

деформации образца они начинают удлиняться и сливаться, возникают своеобразные отслоения металла от поверхности [84].

Для создания ГКР-активных метаповерхностей были использованы коммерческие полимерные ТМ из ПЭТФ толщиной 10 мкм с системой пересекающихся пор, направленных под углом около 43° к поверхности мембраны, диаметром пор 70 нм и поверхностной плотностью пор $1,2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (производство ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна) [79]. Данные параметры ТМ были выбраны таким образом, чтобы среднее расстояние между порами $d = n^{-1/2} = 290 \text{ нм}$ было меньше пяти их диаметров, что обеспечивало при растяжении ТМ развитие системы мелких трещин. Предполагалось, что это позволит обнаружить эффект ГКР на трещинах.

На одну из поверхностей ТМ методом термического напыления в вакууме наносили слой серебра или золота толщиной порядка 50 и 25 нм соответственно. Для равномерности напыления ТМ размещалась на вращающемся держателе под углом 45° к источнику распыления. Температура ТМ в процессе напыления не поднималась выше 40° .

Образцы металлизированных ТМ с рабочей частью $5 \times 40 \text{ мм}$ вырубались на ручном вырубном прессе фирмы REY RAN. Одноосное растяжение образцов осуществлялось с помощью специальной минитестовой разрывной машинки, позволяющей деформировать образцы с параллельным наблюдением их поверхности в поле зрения микроскопа Nikon LV100 или с параллельным получением спектров ГКР. Для изучения растрескивания покрытия регулярно делались фотографии во время удлинения образца. После испытания на растяжение часть образцов были изучены с помощью электронного микроскопа FEI Scios (30 kV).

Кривые растяжения и релаксации деформации образцов после разгрузки проводились на универсальной испытательной машине Shimadzu AGX. Скорость растяжения составляла 4 мм/мин. Релаксация деформации определялась после снятия нагрузки в течение 60 минут. Часть экспериментов на разрывной машине проводилась при одновременном измерении электрического сопротивления образца двухпроводным методом с помощью мостового измерителя импеданса

UNIT UT-612LCR. Ток через образец подавался от регулируемого источника постоянного тока, что гарантировало достаточную его стабильность во времени. Погрешность измерения сопротивления не превышала 3%.

Эксперименты проводились на Рамановском спектрометре Horiba LabRam Evolution, длина волны возбуждающего лазера – 532 нм, мощность - 170 мВт. Использовалась мощность лазера 5% с решеткой 600 штрихов на 10 мм и объективом x100. При измерениях время экспозиции составляло 5 секунд, 3 накопления.

В качестве модельного вещества для демонстрации эффекта усиления спектров вещества был выбран малахитовый зеленый (МЗ) - органический краситель с известным спектром. Концентрация МЗ была равна 100 мкг/мл, объем наносимой капли составлял 3 мкл. По гидрофобной поверхности ГКР-активной подложки капля исследуемого вещества не растекалась, ее диаметр был равен $1,6 \cdot 10^3$ мкм.

Спектры ГКР были получены при различных деформациях металлизированной ТМ: 5%, 10%, 15% и 20%. Разрывная деформация образцов в среднем равна 28%.

Эксперимент показал, что увеличение деформации образцов приводит к увеличению высоты пиков спектра ГКР (рисунок 4.1). Эту зависимость можно объяснить тем, что сигнал ГКР возникает на множестве микротрещин при определенной близости их «берегов». В процессе растяжения число трещин растет, и увеличивается «горячая область» ГКР.

Далее рассматриваются результаты эксперимента применительно к наиболее заметному пику спектра 1605 см^{-1} . Остальные пики спектра увеличиваются аналогично, причем их положение не меняется.

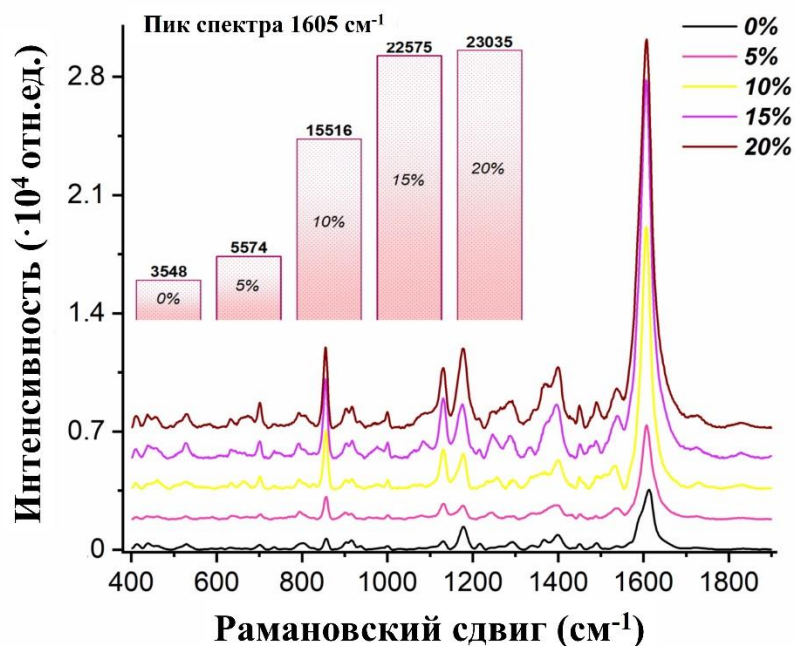


Рисунок 4.1. ГКР спектры молекул МЗ, адсорбированных на металлизированной серебром ТМ, при различных деформациях.

ГКР спектры молекул МЗ, полученные на золотом покрытии ТМ, отличаются большим разрешением основных линий (рисунок 4.2).

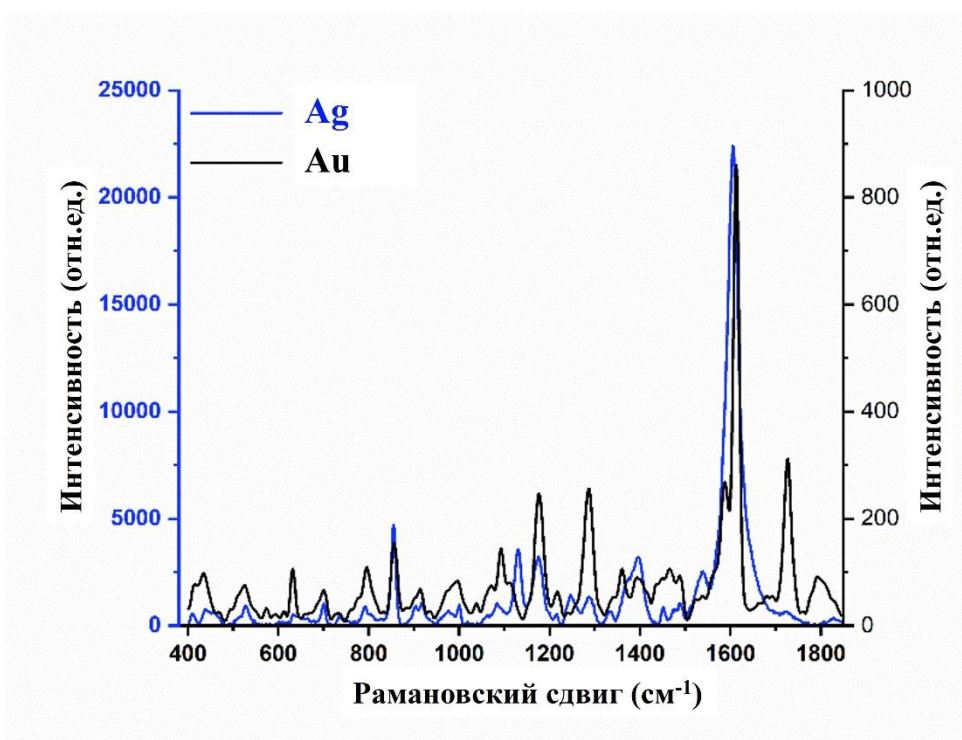


Рисунок 4.2. ГКР спектры молекул МЗ, адсорбированных на металлизированной серебром и золотом ТМ, при деформации $\varepsilon=15\%$.

На рисунке 4.3 приведены оптические фотографии металлизированной поверхности ТМ при деформациях растяжения 5 и 15 %. Количество трещин увеличивается с ростом деформации. После полной разгрузки и релаксации деформации в течение 3 суток металлизированные поверхности были исследованы с помощью СЭМ. На образцах, растянутых до деформации 5%, трещины визуально полностью закрыты (рисунок 4.3а и 4.3в). Для случая $\epsilon_0 = 15\%$, количество трещин уменьшилось, но, по-видимому, наиболее крупные из них не исчезли (рисунок 4.3б и 4.3г).

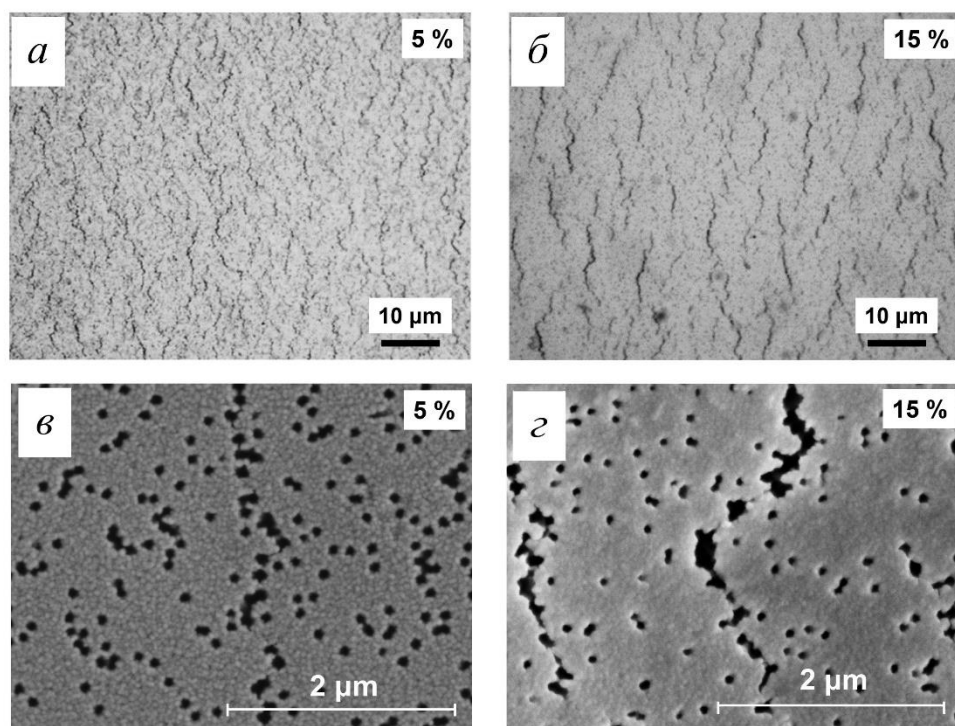


Рисунок 4.3. Изображение поверхности, растянутой до деформации 5 и 15 % в оптическом микроскопе (а,б); СЭМ изображение после снятия нагрузки и релаксации в течение 3 дней (в,г).

Неожиданным оказался факт увеличения сигнала ГКР после снятия нагрузки. На рисунке 4.4 приведены ГКР спектры молекул на трещинах серебряной и золотой поверхности ТМ, растянутой до 15%, при разных временах после разгрузки.

Вначале, сразу после разгрузки образца, величина сигнала уменьшается, но затем начинает расти со временем. Для серебряного покрытия через 60 минут после разгрузки интенсивность пика при всех деформациях превышает интенсивность в

конце растяжения (таблица б). Для золотого покрытия спектры снимались только до времени в 30 минут после разгрузки, но в этом интервале их интенсивность также монотонно увеличивалась. Экспериментальные данные в полулогарифмических координатах (рисунок 4.5) позволяют ввести приблизительные времена релаксации Θ .

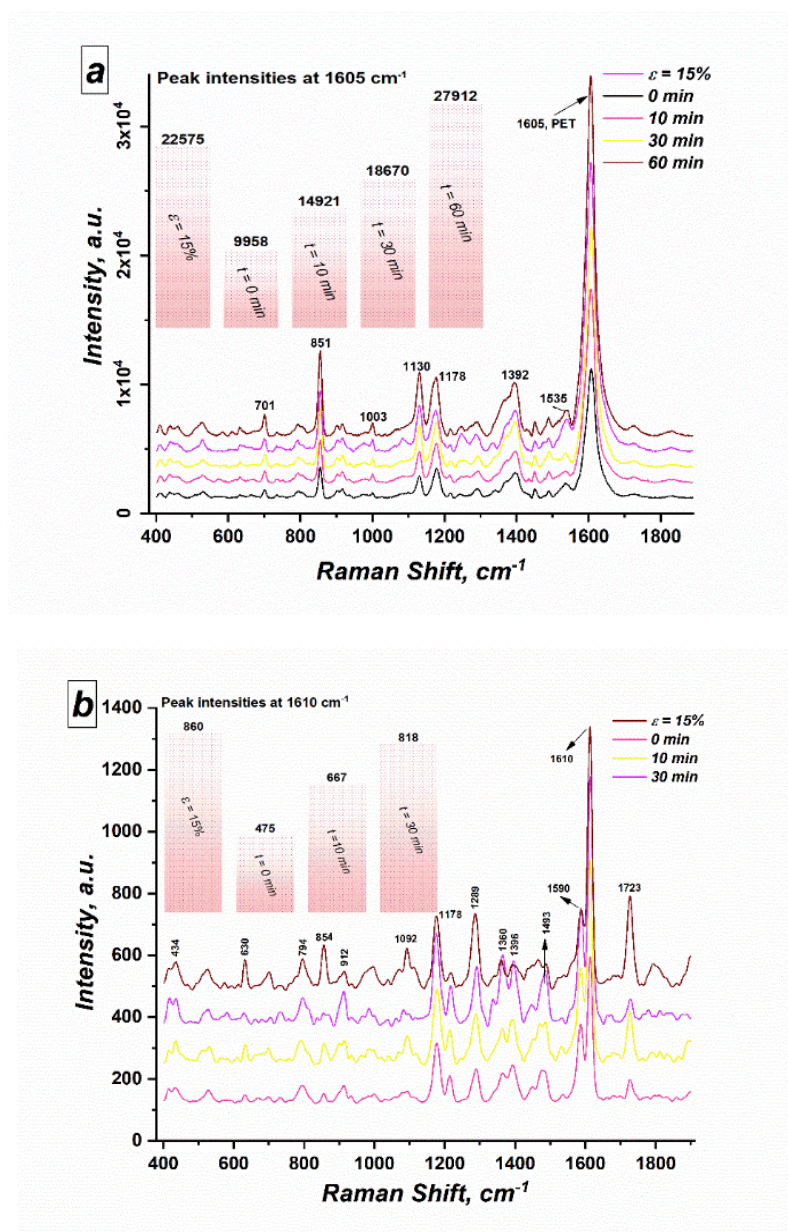


Рисунок 4.4. ГРП спектры молекул МЗ, адсорбированных на поверхности, металлизированной серебром (а) и золотом (б) ТМ: при деформации $\varepsilon_0=15\%$, сразу после разгрузки и дальнейшей релаксации в течение 60 минут. Взято из [90].

Этот результат можно объяснить релаксацией макроскопической деформации полимерной ТМ, которая насильственно стягивает металлическую

пленку и тем самым уменьшает расстояния между «берегами» микротрещин. При этом увеличивается область существования ГКР. Чем больше была деформация перед разгрузкой, тем больше возникло микротрещин, и тем большее их количество при редеформации оказалось достаточно «узкими», чтобы обеспечить ГКР. Падение интенсивности пика ГКР сразу после разгрузки, видимо, связано с мгновенной упругой редеформацией образца и практическим смыканием некоторых «узких» трещин, которые ранее обеспечивали «горячие точки».

Чтобы проверить предположение о связи увеличения интенсивности пика с макроскопическим процессом редеформации, на универсальной разрывной машине исследовалась релаксация деформации ε образцов.

Сразу после разгрузки исчезает упругая деформация ε_{el} . Далее идет замедленная редеформация полимерной подложки (рисунок 4.6а).

Таблица 6. Изменения величины пика ГКР для 1605 см^{-1} молекул МЗ (100 мкг/мл) при разгрузке и последующей релаксации ТМ, металлизированной серебром.

ε_0 , %	Интенсивность пика в конце деформации I_0	Интенсивность пика при разгрузке I_r	Интенсивность пика через 10 мин после разгрузки	Интенсивность пика через 30 мин после разгрузки	Интенсивность пика через 60 мин после разгрузки
5	5574 (100%)	3124 (56%)	4435 (80%)	5067 (91%)	6565 (118%)
10	15516 (100%)	9369 (60%)	12125 (78%)	13928 (90%)	16460 (106%)
15	22575 (100%)	9958 (44%)	14921 (66%)	18670 (82,7%)	27912 (124%)
20	23035 (100%)	10414 (45%)	15100 (66%)	18479 (80%)	27538 (120%)

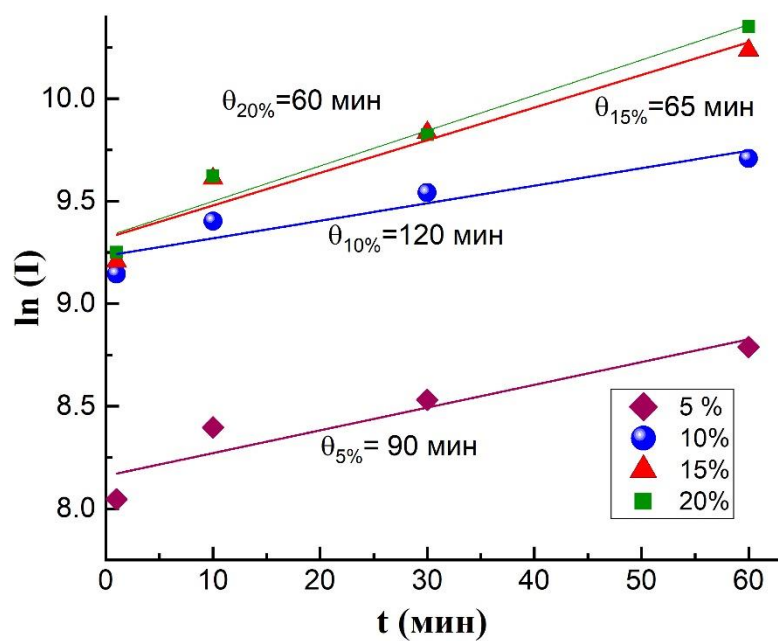


Рисунок 4.5. Зависимость относительной интенсивности ГКР-сигнала от времени после разгрузки при различных значениях деформации ϵ_0 .

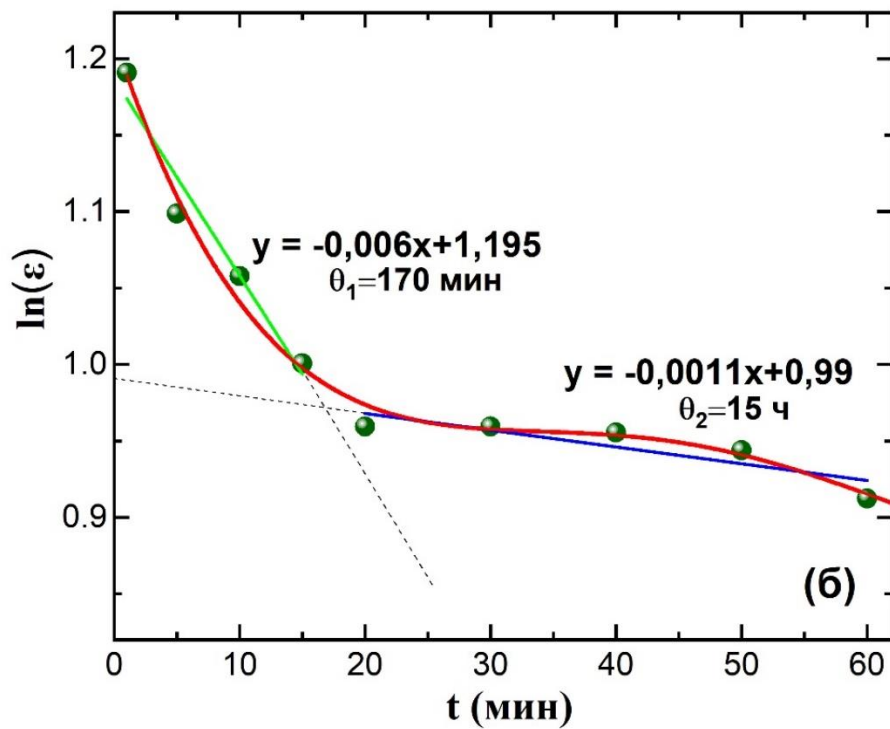
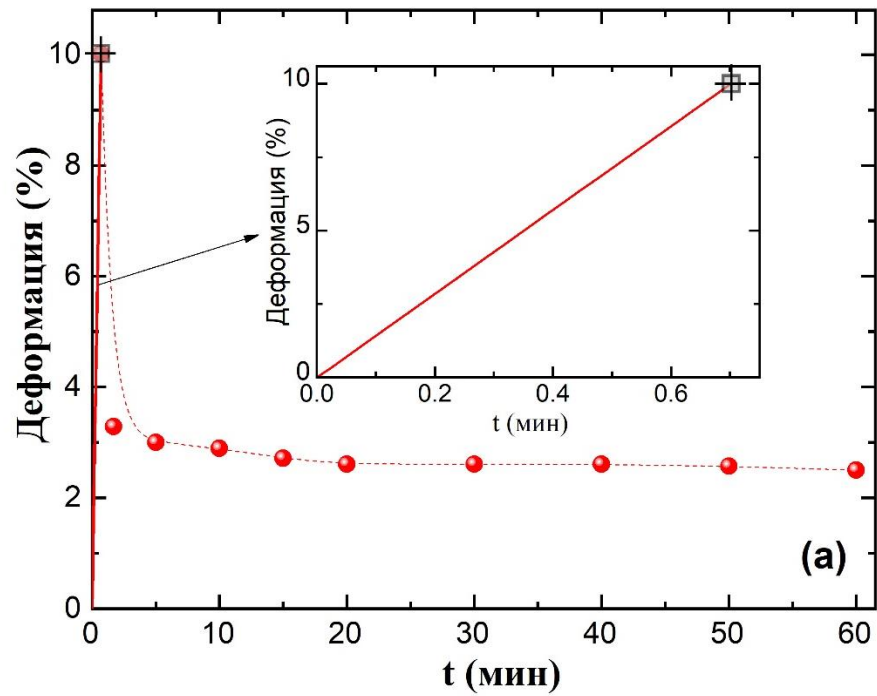


Рисунок 4.6. а - экспериментальная кривая зависимости деформации от времени для $\varepsilon_0=10\%$ и релаксации после полной разгрузки образца; б - временная релаксация макроскопической деформации ε образца.

Полагаем, что после исчезновения упругой деформации первую стадию релаксации можно моделировать простой механической моделью Кельвина. В этом случае деформация ε уменьшается во времени по закону

$$\varepsilon = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{el}) \exp(-t/\Theta_1) = C \exp(-t/\Theta_1), \quad (16)$$

где ε_0 – деформация в момент разгрузки, ε_{el} – упругая составляющая, «мгновенно» исчезающая после разгрузки образца, Θ_1 – время механической релаксации.

На рисунке 4.6б экспериментальные данные по релаксации нанесены в полулогарифмических координатах, соответствующих формуле (16). Точками обозначены экспериментальные данные (средние значения по 5 измерениям).

До $t \approx 20$ мин действительно наблюдается линейная зависимость между $\ln \varepsilon$ и t , при этом $\Theta_1 \approx 170$ мин. (2,8 часа). Далее видимо реализуется процесс с другим временем релаксации. По методике Тобольского [91], при обработке подобных кривых с несколькими временами релаксации из ординаты экспериментальной кривой вычитаются ординаты прямой для предыдущего времени релаксации. Две пунктирные прямые на рисунке 4.6б соответствуют двум релаксационным процессам. Сплошная кривая – теоретический результат наложения двух процессов релаксации. Итоговая прямая для второго релаксационного процесса при использовании формулы (16) дает Θ_2 порядка 15 часов. Аналогичный эксперимент для растяжения образцов на 15% дает $\Theta_1 \approx 140$ мин.

Таким образом, эксперимент показал, что редеформацию образцов можно описать механической моделью, включающей последовательное соединение упругого (гуковского) элемента и двух моделей Кельвина (рисунок 4.7). Учитывая небольшой объем экспериментальных данных, можно лишь отметить, что расчетные времена релаксации от 60 до 120 минут по порядку величины соответствуют Θ_1 для макроскопической редеформации. Кроме того, механизм макроскопического процесса редеформации не обязательно жестко связан с механизмом смыкания трещин; видимо, эти процессы проходят симбатно.

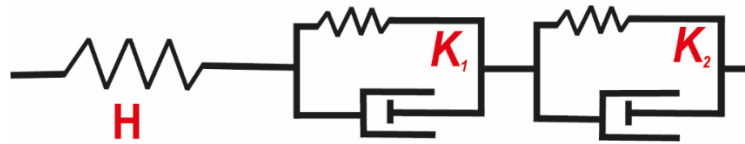


Рисунок 4.7. Механическая модель поведения металлизированной ТМ при редеформации: элемент Гука последовательно соединен с двумя элементами Кельвина.

Наличие микротрещин на металлической пленке приводит, в частности, к изменению электропроводности образца. Электропроводность фактически обеспечивается только проводимостью металлического слоя. Микротрещины представляют собой микроразрывы электрической цепи. Изменение во времени электропроводности образца при его деформации и последующей разгрузке позволяет косвенно судить о количестве трещин, ширина которых достаточно велика, чтобы уменьшать фактическое сечение электрической цепи. Конечно, условие к расстоянию между «берегами» трещины для разрыва цепи может несколько отличаться от аналогичного условия для обеспечения сигнала ГКР, но должна наблюдаться общая тенденция.

Полагаем, что отношение реального поперечного сечения проводника к сечению номинальному равно

$$S_{\text{real}}/S_{\text{nom}} = (l - L)/l, \quad (17)$$

где l – ширина образца, L – вклад трещин, перпендикулярных растяжению, который можно интерпретировать как среднее значение суммы длин всех трещин в поперечном сечении металлического проводника. Проводимость пропорциональна реальному сечению.

На рисунке 4.8б приведены данные по изменению во времени проводимости исследуемых образцов. По мере увеличения деформации до 10% проводимость существенно снижается за счет массового развития микротрещин. После разгрузки проводимость быстро увеличивается (этап упругого восстановления) и далее почти не меняется. При этом новое значение проводимости остается примерно в 1,6 раза меньше начального значения. Видимо, часть микроразрушений металлической поверхности (микротрещин) не восстанавливается, хотя трещины «сужаются»

(рисунок 4.3в и 4.3г). Этот факт косвенно свидетельствует о стабильности эффекта усиления сигнала ГКР после редеформации образцов.

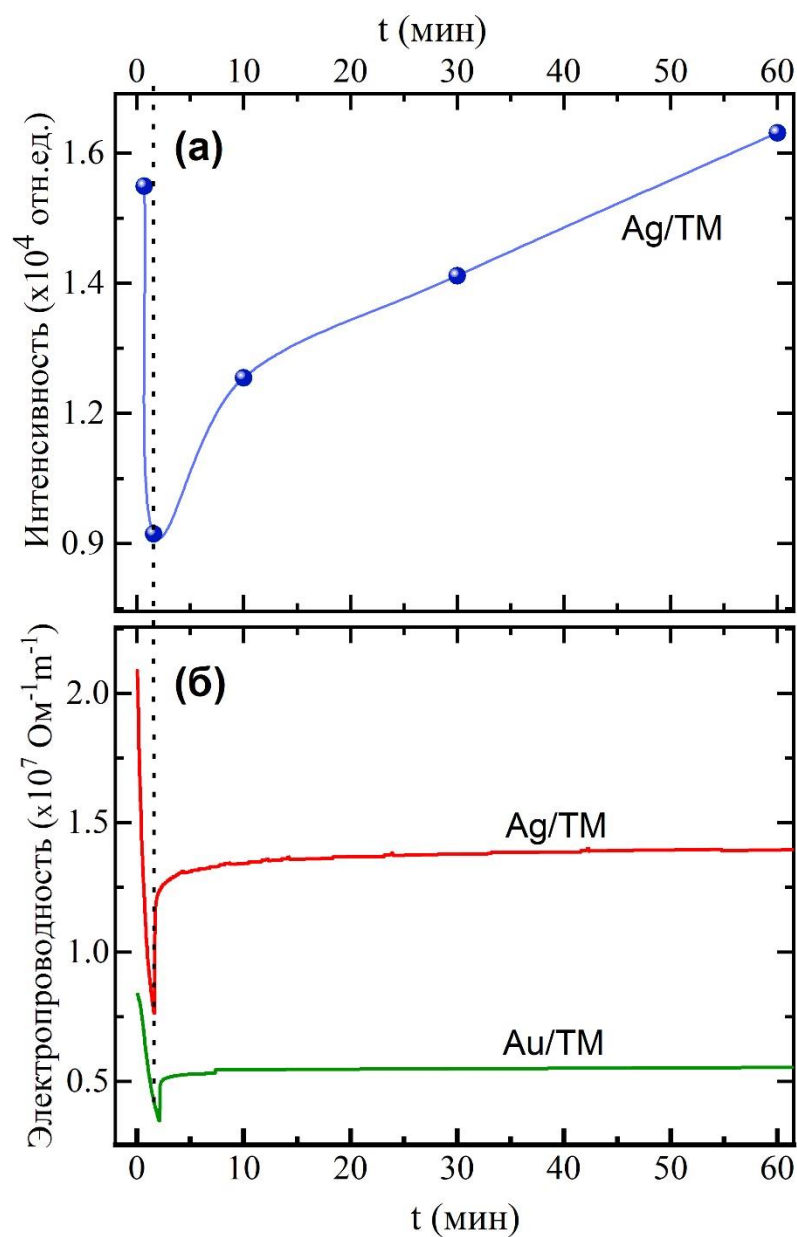


Рисунок 4.8. а - сравнение временных зависимостей проводимости металлизированных ТМ и интенсивности сигнала ГКР, б - проводимость металлизированных ТМ при деформации до 10 % и последующей разгрузке.

4.2 Методика регистрации растрескивания металлической поверхности с помощью ГКР

Обнаруженные эффекты позволяют поставить обратную задачу: развитие методики регистрации растрескивания металлической поверхности с помощью ГКР.

В работе [90] было показано, что система микротрещин на металлизированной серебром трековой мембране является ГКР- активной подложкой. Сопоставление данных по ГКР с данными по поверхностной проводимости металлизированной поверхности [92] позволили заключить, что интенсивность ГКР-сигнала (интенсивность одного из пиков спектра анализируемого вещества) пропорциональна суммарной длине микротрещин, образовавшихся на единице площади. Простейшие модели позволяют предположить линейную зависимость от поверхностной плотности трещин как проводимости σ_{real} , так и величины ГКР-сигнала I . Экспериментальные данные для разных значений плотности (разные деформации) в координатах $\sigma_{\text{real}}-I$ действительно ложатся на прямую (рисунок 4.9).

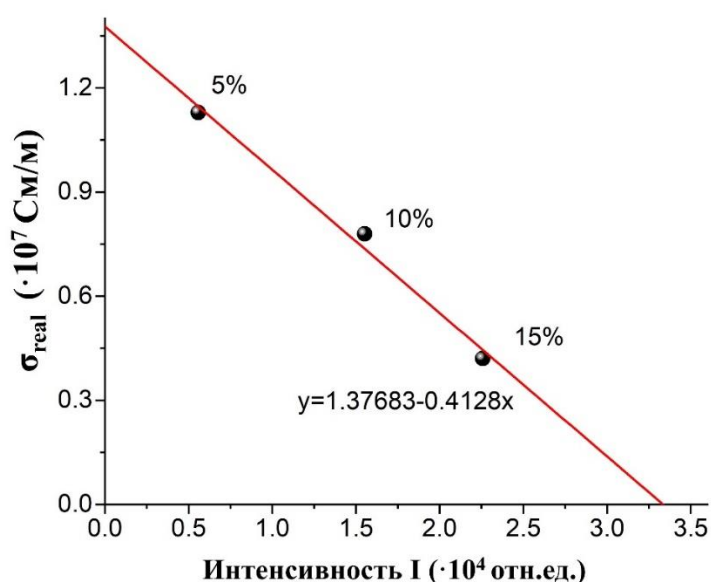


Рисунок 4.9. Экспериментальная зависимость $\sigma_{\text{real}} - I$ для трех значений n , соответствующих деформации образца 5, 10 и 15 %.

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 характеристикой повреждения поверхности покрытия мы предложили принять произведение nl , где n – поверхностная плотность микротрещин в исследуемой области, l – их средняя длина. 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 [В1]. Главная идея заявленного метода диагностики локального растрескивания покрытия заключается в получении эталонного покрытия. Образец, представляющий собой диэлектрическую (в частности, изготовленную из полимерного материала) подложку с покрытием из плазмонного металла (Ag, Au, Cu, Al и др.) толщиной от 50 до 200 нм. Эти значения толщины напыления выбраны, т.к. при толщине покрытия менее 50 нм невозможно обеспечить его однородность (вместо сплошного покрытия образуется так называемое «островковое»), при толщине покрытия более 200 нм появляются отслоения различной морфологии. В обоих случаях заявленная методика будет неприменимой. Прикладывают к образцу внешнее воздействие (например, деформирующую нагрузку, приводящую к одноосному продольному растяжению), которое моделирует условия эксплуатации и приводит к растрескиванию покрытия. Производят измерение средней длины микротрещин эталонного покрытия и определяют поверхностную плотность микротрещин эталонного покрытия n_e как количества микротрещин на единицу площади поверхности длиной R и шириной L . При этом ориентация микротрещин значения не имеет. Определяют, с помощью рамановского спектрометра, интенсивность ГКР-сигнала эталонного покрытия I_e . Характеристический параметр рассчитывается по формуле $nl = n_e l_e (I/I_e)$.

Интенсивность I ГКР-сигнала при воздействии лазером пятна площадью S пропорциональна суммарной длине микротрещин внутри пятна («горячие области» сосредоточены на краях микротрещин), получаем $I = iSnl$, где i – величина условного «единичного» сигнала, рассчитанного на единицу длины микротрещины. Для определения параметра i и следует иметь эталонный образец с известным значением $n_e I_e$ для данного вида покрытия, величины площади S пятна от лазера, его мощности и вида аналита, применяемого в ГКР-спектроскопии. Контрольное измерение даст для него величину сигнала I_e . По данным рисунка 4.9 для серебряного покрытия толщиной 50 нм, напыленного на трековую мембрану, и малахитового зеленого (МЗ) в качестве аналита можно определить значение произведения $iS/\delta \approx 3.3 \cdot 10^4$ отн. ед. $S \approx 25$ мкм². Величина δ зависит от механизма электропроводности покрытия при наличии микротрещин с нанометровой шириной. Упрощая модель, можно считать значение δ порядка ширины микротрещины. Это и другие упрощения определяются экспрессным характером предлагаемой методики. Если, в соответствии с данными микроскопии, принять в качестве величины δ среднюю ширину микротрещины, примерно 100 нм, то $i \approx 0,1$ отн. ед./нм.

4.3 ГКР на микроцарапинах в металлизированной полимерной пленке

Природа усиления ГКР-сигнала на микротрещинах остается неизвестной. Можно предположить, что горячими точками являются либо края микротрещин (tip hot spot), либо нанозазор между их «берегами» (gap hot spot), либо значимыми являются оба фактора. Во всех случаях эффект определяется суммарной длиной микротрещин в пятне лазера. Кроме того, значительную роль играет полимерная подложка (в работах [92, 93] – трековая мембрана на основе ПЭТФ): ее механическая релаксация после завершения образования системы микротрещин и снятия напряжения растяжения образца сопровождается усилением ГКР-сигнала. Отсюда появилась задача нашей смоделировать микротрещины, естественно возникающие при деформации металлизированной трековой мембраны, системой микроцарапин, контролируемо наносимых на

металлизированную поверхность полимерной пленки с помощью микротвердомера ПМТ-3М. Подобная методика позволяет менять глубину микроцарапин, их длину и расстояние между ними (поверхностную плотность), взаимную ориентацию и тем самым моделировать статистически распределенную систему естественных микротрещин с вариацией их по длине. Зависимость интенсивности ГКР-сигнала от суммарной длины микроцарапин в пятне лазера легко установить. В отличие от случая беспорядочно расположенных микротрещин разной длины, при этом не надо прибегать к дополнительным экспериментальным методам. Кроме того, появляются экспериментальные возможности прояснить природу усиления ГКР-сигнала.

При этом полученная система микроцарапин является контролируемой ГКР-активной метаповерхностью.

Метод склерометрии (микроцарапания) активно используется для детального анализа механических свойств поверхностных слоев различных материалов: влияния на характер их деформации и разрушения величины приложенной к индентору нагрузки, его ориентации по направлению царапания, скорости царапания, температуры и т.д. [94-96]. Однако цели исследований не затрагивали проблему ГКР-активных поверхностей. Например, в работе [94] ставилась задача текстурирования поверхности кремния для повышения эффективности работы солнечных элементов. В работе [95] задача была обратной: обосновать методику обработки поверхности керамики карбида кремния для легких космических зеркал, для нужд атомной промышленности и пр. с минимальной шероховатостью.

Для основного эксперимента была выбрана пленка из полиэтилентерефталата толщиной 50 мкм с серебряным покрытием. Покрытие наносилось терморезистивным методом на установке вакуумного напыления Saha. Толщина напыляемого слоя (ток 115 А, время напыления 40 сек.) равнялась 50 нм, что соответствует толщине аналогичного покрытия на ТМ из ПЭТФ в работе [90]. Давление в вакуумной камере во время напыления было около 10^{-6} Торр. Напыление меди на ПЭТФ проводилось при токе 125 А. Толщина напыления

определялась временем напыления, которое составляло 40 сек для слоя 50 нм, 80 сек – 100 нм.

Микроцарапины наносились вручную с помощью индентора Виккерса на микротвердомере ПМТ-3М при минимальной нагрузке 2 г со скоростью царапания порядка 0,5 мм/мин. Индентор Виккерса представляет собой усечённую четырехгранную пирамиду с углом 136° между противоположными гранями. Царапины получались путем внедрения индентора в поверхностный слой и перемещения его параллельно одной из диагоналей отпечатка (рисунок 4.10а).

Геометрические параметры системы параллельных микроцарапин оценивались на микроскопе Nikon Eclipse LV100 (Japan) (рисунок 4.10б) и с помощью СЭМ на приборе JSM-7401F (JEOL, Япония).

Полученные 5 систем параллельных микроцарапин имели следующие параметры: ширина микроцарапины b_1 – 10 мкм, расстояние b между центрами микроцарапин равно двум, четырем, шести, восьми и десяти значениям их ширины b_1 . Длина микроцарапин заведомо превышала диаметр пятна лазера.

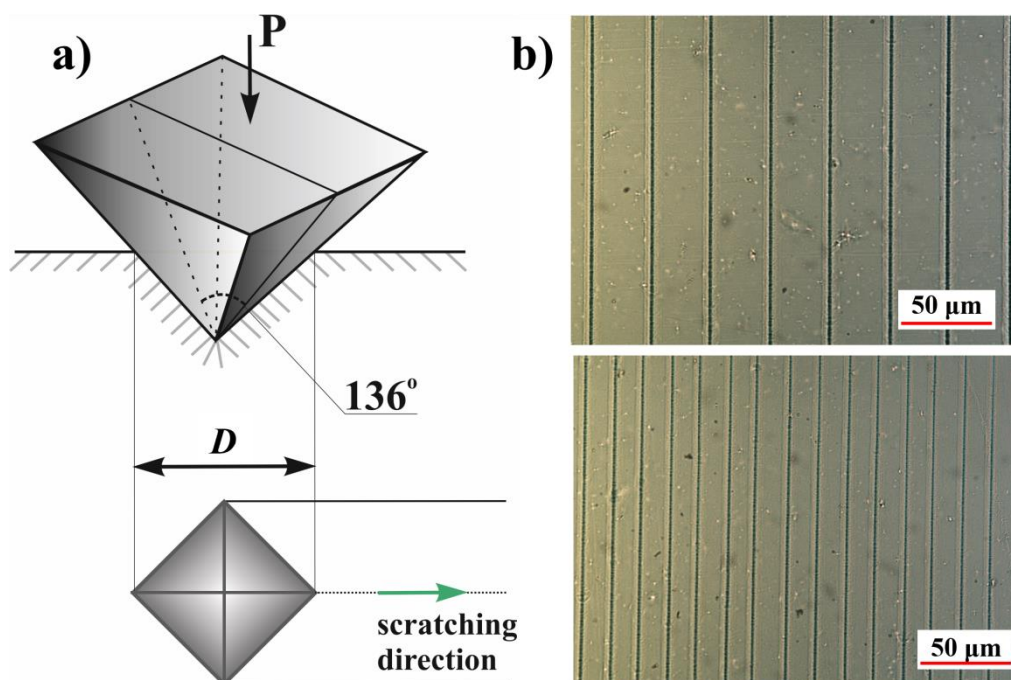


Рисунок 4.10. Схема индентора Виккерса и фотографии системы микроцарапин в оптическом микроскопе.

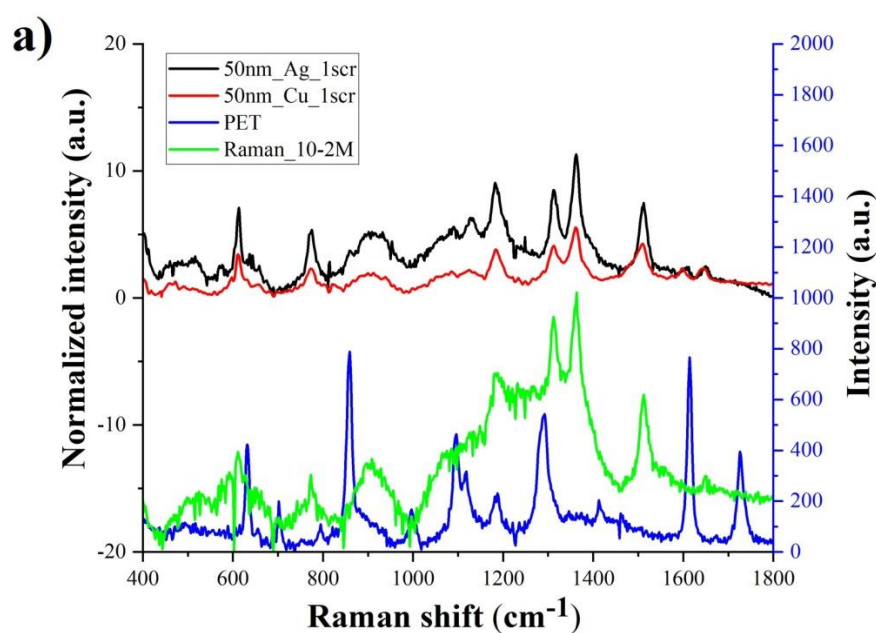
В качестве аналита использовался водный раствор родамина (R6G), с концентрацией 100 мкг/мл для снятия ГКР спектров, для снятия спектра КР R6G на фольге была использована концентрация 10^{-2} М. Спектры снимались на портативном рамановском спектрометре фирмы ThermoFisher. Сравнительный анализ усиления сигнала для различных систем микроцарапин проводился на наиболее выраженных пиках спектра: 1183 и 1364 см^{-1} .

Для установления коэффициента усиления сигнала родамин наносили на полимер с медным и серебряным напылением, толщиной 50 нм с царапиной и без. Для эффективной оценки растекания аналита использовалась техника эпифлуоресцентной микроскопии. Чтобы оценить смачиваемость дендритов люминофором, в работе [97] была создана экспериментальная установка эпифлуоресцентного микроскопа с широким полем засветки. Источником лазерного излучения был полупроводниковый лазерный модуль (длина волны 525 нм, выходная мощность 200 мВт). Излучение лазера фокусировалось на оптическое волокно, на выходе которого дефокусировалось с помощью эпи-линзы в широкое и однородное пятно лазерной засветки (около 2 см в диаметре) для однородного облучения всей площади образцов. С помощью делительной пластины и системы линз и объектива излучение от образца фокусировалось в изображение на CCD камере PCO Sensicam SVGA. Для регистрации люминесценции от родамина использовался широкополосный светофильтр и высокое время экспозиции (1-3 секунды) на камере.

Использование усиливающих поверхностей для измерений спектров в не лабораторных условиях является необходимым условием при анализе жидкостей и малых концентраций веществ. Стоит отметить, что длины волн источника возбуждающего излучения в портативных спектрометрах выбирают в near red and IR диапазоне, так как такие источники слабо возбуждают флуоресценцию. Как известно, медные наноструктуры имеют плазмонный резонанс в ИК, что вызывает практический интерес к их исследованию ввиду низкой себестоимости данного металла. На рисунке 4.11а приведены экспериментальные спектры R6G, адсорбированного на полимер с медным и серебряным напылением, толщиной 50

нм с царапиной. В том числе приведены спектры полимера ПЭТФ и спектр КР R6G на фольге. Спектр КР R6G на фольге был предварительно обработан, так как мешал сильный фон флюоресценции вещества. Видно, что спектр полимера не присутствует на ГКР спектрах R6G, адсорбированного на медную и серебряную поверхность с одной царапиной. Это, по всей видимости, связано либо с доминирующей ролью отвалов при усилении, либо с протягиванием металла внутрь царапины.

На рисунке 4.11b приведены экспериментальные спектры R6G, адсорбированного на полимер с медным и серебряным напылением, толщиной 50 нм с царапиной и без. Для корректного сравнения двух усиливающих поверхностей, изготовленных из двух разных плазмонных металлов, была введена нормировка интенсивности ГКР спектров на время снятия сигнала. Целесообразность данной нормировки обуславливается линейной зависимостью интенсивности сигнала от времени накопления. Ввиду того, что портативный спектрометр подбирает время снятия сигнала в автоматическом режиме, данный параметр нельзя не принимать во внимание.



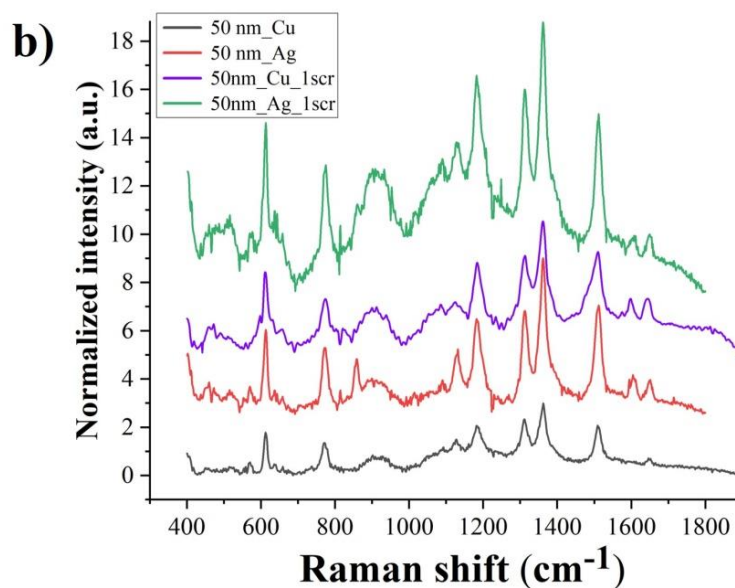


Рисунок 4.11. а Спектры молекул R6G на поверхностях Ag/ПЭТФ и Cu/ПЭТФ с одной царапиной, спектры КР ПЭТФ и R6G на фольге; б Спектры молекул R6G на поверхностях Ag/ПЭТФ и Cu/ПЭТФ без царапин и с одной царапиной, нормированные на время снятия сигнала.

Для оценки коэффициента усиления сигнала КР R6G на металлизированном серебре и медью полимере без и с царапиной, была проведена оценка растекания водного раствора R6G по поверхности.

Зависимость усиления ГКР-сигнала от суммарной длины микроцарапин в пятне лазера

Ранее мы показали [92], что для микротрещин в серебряном покрытии ТМ интенсивность I ГКР-сигнала прямо пропорциональна суммарной длине микротрещин в пятне излучения лазера. Проверим наличие аналогичной связи в случае микроцарапин на серебряном покрытии, учитывая очевидный факт, что чем меньше величина шага b , тем больше суммарная длина царапин в пятне лазера.

Действительно, полученный эффект усиления ГКР-сигнала тем больше, чем меньше «шаг» b между царапинами (рисунок 4.12). Отдельно был снят спектр R6G для единичной царапины. В этом случае интенсивности соответствующих пиков практически совпадают с экспериментальным результатом для $b = 100$ мкм. Это

означает, что пятно лазера попадает только на одну из широко размещённых друг от друга царапин и имеет диаметр порядка 100 мкм.

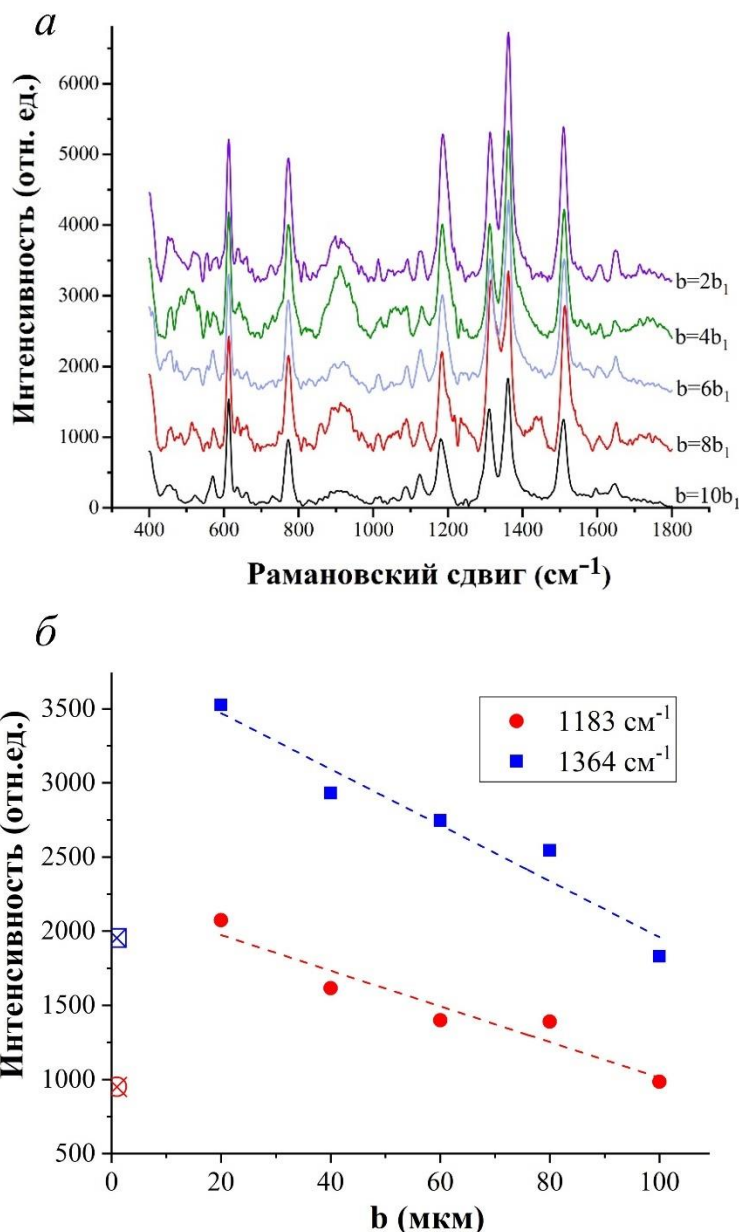


Рисунок 4.12: а - спектры молекул R6G, нанесенных на систему царапин на серебряном покрытии с разным расстоянием b ; б - зависимость интенсивности ГКР-сигнала от расстояния между царапинами для двух пиков в спектре R6G. Две одиночные перечеркнутые точки соответствуют сигналам от единичной царапины.

Микроцарапины, попавшие в пятно излучения лазера радиусом R , представляют собой систему параллельных хорд (рисунок 4.13).

В случае «1», когда одна из системы царапин совпадает с диаметром пятна, их суммарная длина L равна

$$L = 2 \sum_0^{n_0} \sqrt{R^2 - (nb)^2} = 2R \sum_{x=0}^{x=1} \sqrt{1 - x^2}, \quad (18)$$

где $x = n/n_0$, n_0 – целая часть R/b .

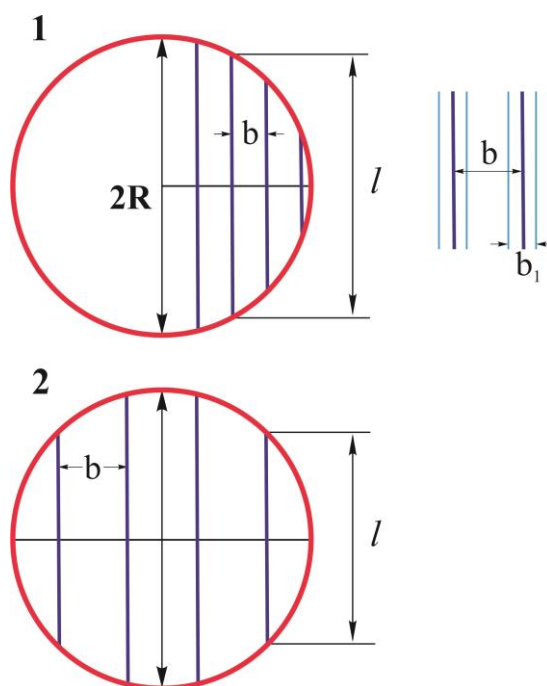


Рисунок 4.13. Схема расчета суммарной длины царапин, попавших в пятно излучения лазера; b_1 – ширина царапины, b – расстояние между соседними царапинами.

Легко рассчитывается также случай «2» рисунка 4.13: симметричное расположение царапин относительно диаметра пятна при отсутствии царапины на самом диаметре. В реальном эксперименте для величины L должна получаться некая средняя величина. Примитивный расчет показывает, что можно использовать среднее арифметическое значение результатов по схемам «1» и «2».

Если относительное расстояние («шаг») b/R , на котором расположены соседние микроцарапины, достаточно мал, то в этом случае увеличение «шага» вдвое, втрое и т.д. означает просто исключение некоторых царапин, соответствующих следующему шагу b/R . Таким образом, суммарная длина микротрещин в пятне лазера уменьшится вдвое, втрое и т.д.

Однако в нашем эксперименте величина «шага» b сопоставима с радиусом пятна R , и нас интересует сравнение расчетной кривой с результатами эксперимента в области значений b/R от 1 до 0,1. На рисунок 4.14 в этой области приведены расчетные кривые « $L/2R - b/R$ », для случаев 1 и 2 рисунка 4.13. На этом же рисунке в координатах « $I/I_0 - b$ » отложены экспериментальные точки рисунка 4 таким образом, чтобы значения безразмерных координат $L/2R$ и I/I_0 на оси ординат совпали. При этом за I_0 при нанесении экспериментальных точек приняты значения интенсивности, полученные для единичной царапины, когда $L=2R$.

На осях абсцисс совмещены две реперные точки: 1) нулевая, в которой $b=0$ и $b/R=0$; 2) точки, соответствующие $L/2R=1$ и $I/I_0=1$, т.е. $b/R=1,7$ (результат усреднения случаев «1» и «2») и $b=100$ мкм. Сопоставляя значения b в мкм и соответствующую величину b/R , можно определить радиус пятна лазера. Он оказался равен примерно 60 мкм.

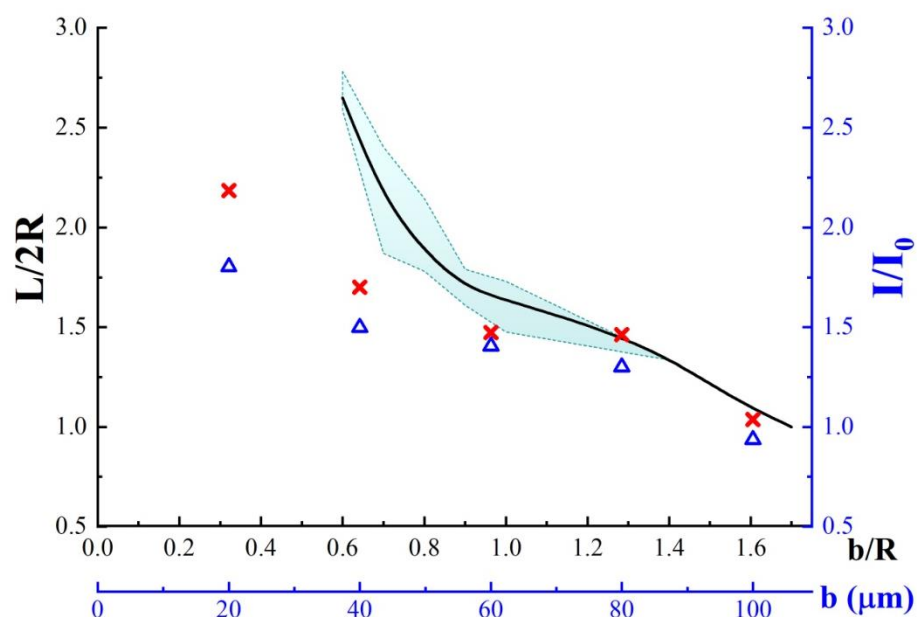


Рисунок 4.14. Сопоставление экспериментальных значений относительной интенсивности I/I_0 ГКР-сигнала для двух максимумов спектра R6G с расчетными значениями относительной суммарной длины микроцарапин $L/2R$ в пятне лазера радиуса R .

При расстояниях b между царапинами от 100 мкм (10 значений ширины царапины b_1) до 60 мкм ($b=6b_1$) экспериментальные точки попадают в область между двумя расчетными кривыми. Близко к расчетным значениям находится и экспериментальная точка для $b=4b_1$.

Очевидно заметное отклонение экспериментальных точек от расчетной кривой для $b = 2b_1$. Это можно объяснить тем, что, когда расстояние между царапинами b становится сопоставимо с шириной царапины b_1 , их геометрические параметры изменяются (рисунок 4.15).

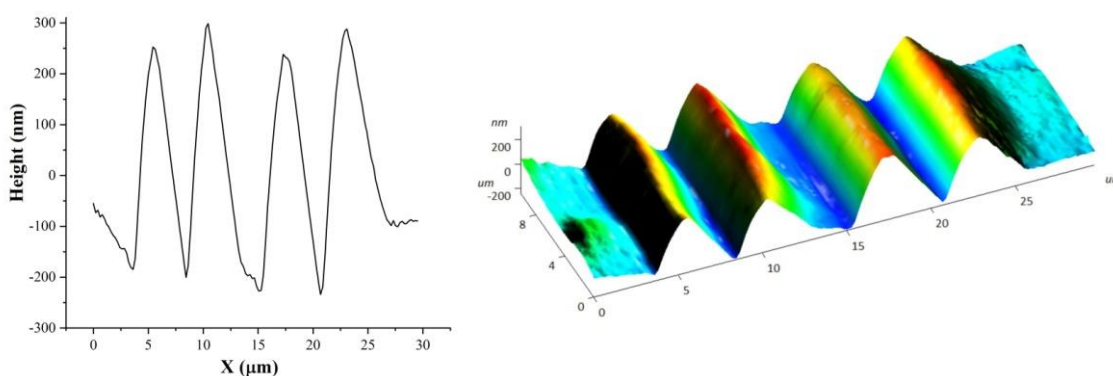


Рисунок 4.15. Профиль поперечного сечения и 3D АСМ-изображение двух царапин с расстоянием между их центрами $2b_1$.

Таким образом, для микроцарапин подтверждается прямо пропорциональная зависимость между интенсивностью сигнала I и суммарной длиной царапин L в пятне лазера.

Вместе с тем анализ данных рисунка 4.14 показывает, что для практического использования в качестве ГКР-активной подложки нет смысла создавать густую сетку близкорасположенных царапин. Достаточный эффект для интенсивности (в 2 раза по сравнению с единичной царапиной) получается в интервале значений $b = (0,7-0,9) R$. При меньших значениях b увеличение плотности царапин в пятне лазера дает эффект меньше расчетного из-за взаимодействия царапин и нарушения их геометрии. Эффект, приближающийся к расчетному, можно получить или увеличивая радиус пятна лазера, или сужая царапины. Можно также дополнительно увеличить интенсивность ГКР сигнала, использовав сетку взаимно перпендикулярных микроцарапин.

Природа усиления ГКР-сигнала на микроцарапинах

Ширине царапины $b_1 = 10$ мкм на серебряном покрытии, в соответствии с геометрией индентора Виккерса, соответствует глубина погружения индентора $h = 1,4$ мкм. Для меди эти величины равны соответственно 7 мкм и 1 мкм, что объясняется большей микротвердостью меди по сравнению с серебром. Величина h заметно превышает толщину металлического покрытия (50 нм), что означает, что царапина глубоко распространяется в поверхностный слой полимера. Однако данные АСМ показывают, что после разгрузки глубина царапины существенно меньше нашей оценки h (рисунок 4.15).

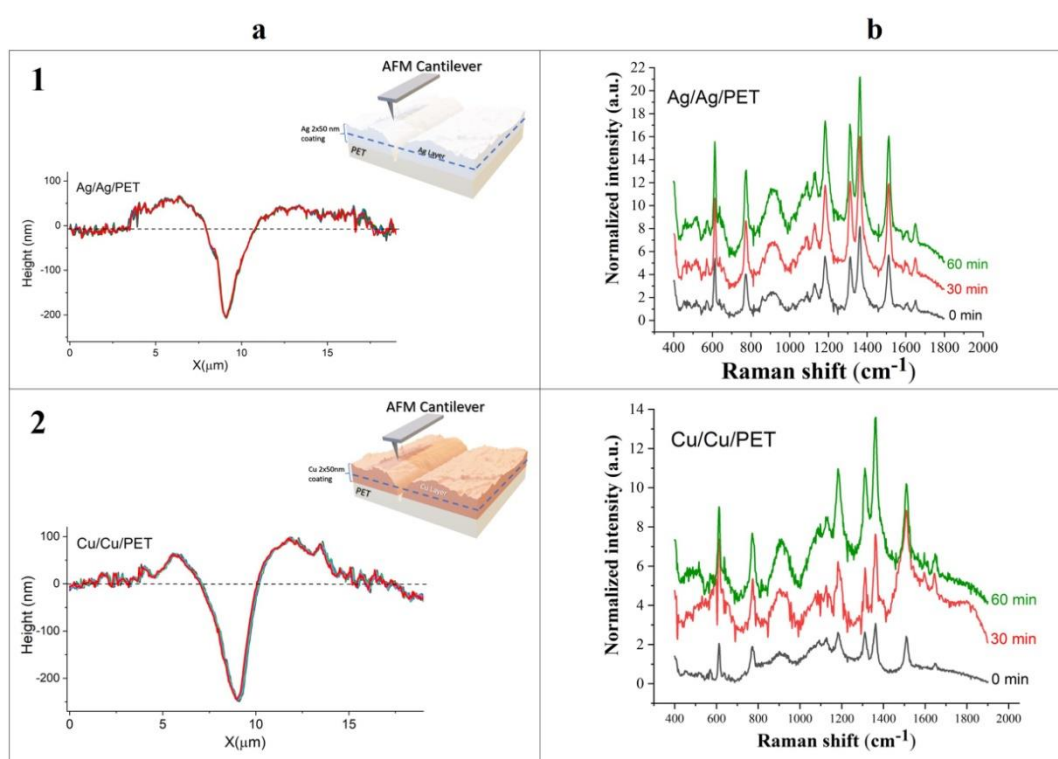


Рисунок 4.15: а – профили поперечного сечения микроцарапины сразу после её нанесения на серебряное (1а) и медное (2а) покрытие; б – изменения во времени спектров R6G на соответствующих покрытиях с единичными царапинами.

В случае измерений микротвердости по Виккерсу на неорганическом стекле и твердом полимере снятие индентора вызывает практически мгновенный «подскок» дна отпечатка за счет упругой деформации и последующий его медленный подъем в процессе релаксации [98].

Возможно, релаксация полимерного материала в нижней части царапины и ее сужение может приводить к усилению ГКР-сигнала со временем. Аналогичный временной эффект наблюдался также для микротрещин на металлизированных трековых мембранах [90]. В последнем случае релаксировала макроскопическая деформация всей ранее растянутой полимерной подложки (трековая мембрана). В случае микроцарапин, как и в случае микроиндентирования, после снятия индентора релаксируют значительные локальные напряжения сдвига и всестороннего сжатия, процесс релаксации носит более сложный характер.

Для уточнения роли процесса релаксации полимерной подложки были сняты спектры сразу после нанесения микроцарапины на серебряное и медное покрытие толщиной 100 нм и через 30 и 60 минут (рисунок 4.15, 1b, 2b). Интенсивность заметно возросла со временем.

На рисунке 4.15-1a,1b хорошо видны также «отвалы» по берегам микроцарапин, которые могут вносить свой вклад в усиление ГКР-сигнала. Для определения возможного местонахождения «горячих точек» было проведено более подробное исследование геометрии микроцарапин. Фотография микроцарапины на серебряном напылении толщиной 100 нм, полученная методом СЭМ, приведена на рисунке 4.16. На рисунке видны периодические «волны» металла на стенках микроцарапины, возникшие при движении индентора и возможно являющиеся местом нахождения «горячих точек» при возникновении ГКР-эффекта. Таким образом, желательна была съемка методом АСМ набора последовательных поперечных сечений микроцарапины. Результаты такой съемки с шагом 5 мкм (рисунок 4.17) подтвердили наличие нанонеровностей на внутренних стенках микротрещины. Одновременно зафиксированы нанонеровности на берегах царапины.

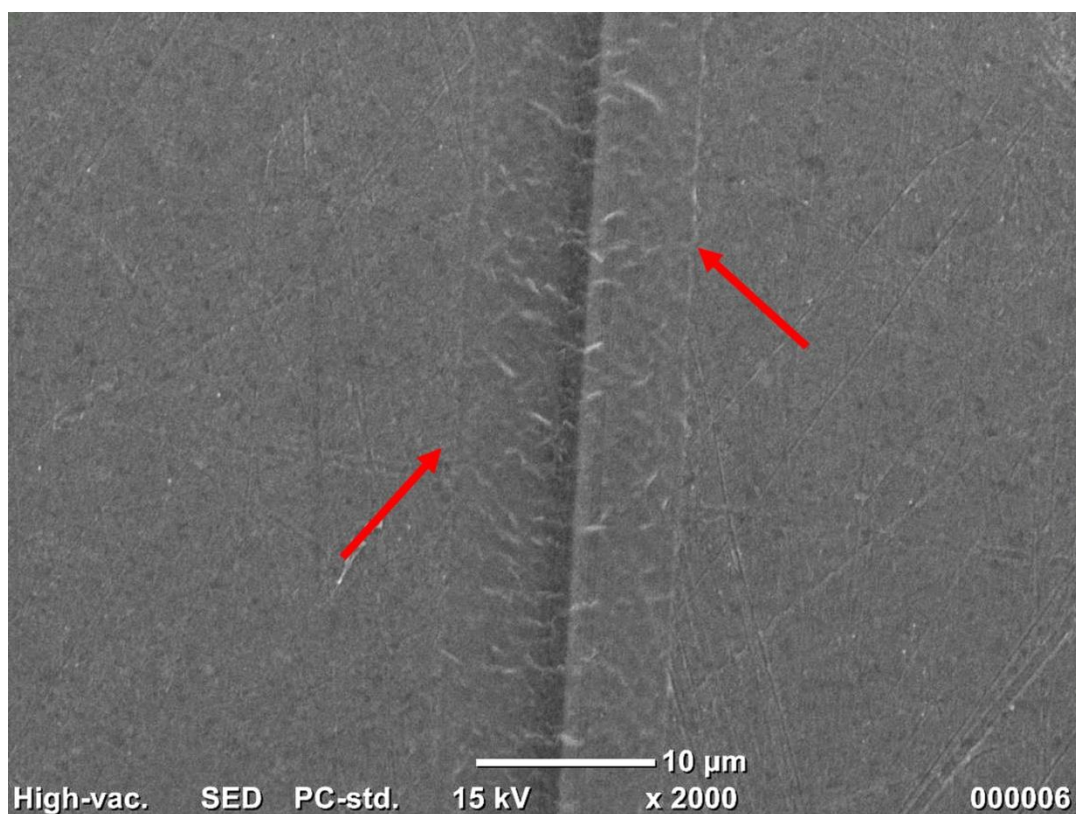


Рисунок 4.16. СЭМ-изображение микроцарапины на серебряном покрытии толщиной 100 нм.

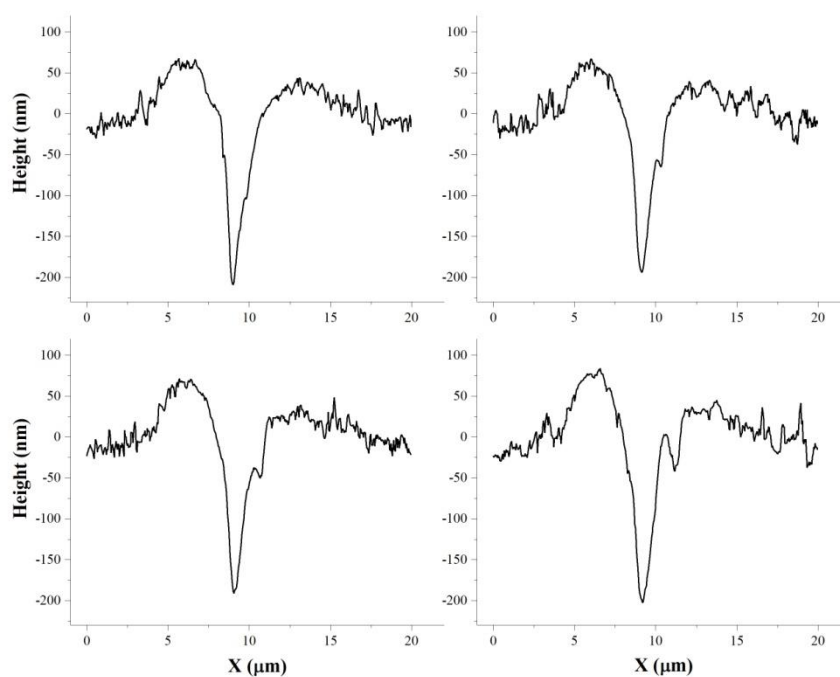


Рисунок 4.17. Профили сечения микроцарапин на серебряном покрытии толщиной 100 нм, сделанные с шагом 5 мкм.

Система параллельных микроцарапин на серебряной и медной поверхности металлизированной пленки ПЭТФ является ГКР-активной метаповерхностью. Величина усиления сигнала при отсутствии взаимодействия микроцарапин (до расстояний между ними меньшими 4-х значений ширины микроцарапины) пропорциональна общей длине царапин в пятне лазера. При близком расстоянии между царапинами геометрия их нарушается, и новая «сдвоенная» структура демонстрирует большее усиление, чем одна царапина, но меньшее, чем две независимые. Исследование геометрии микроцарапин методами СЭМ и АСМ показали наличие разнообразных нанонеровностей как на краях царапин, так и на их стенках. Эти беспорядочные структуры, статистически распределенные по длине микроцарапины, могут служить «горячими точками» (как tip hot spot, так и gap hot spot).

Процессы механической релаксации в полимерной подложке приводят к некоторому увеличению ГКР-сигнала, как и в случае исследованной ранее системы микротрещин на металлизированной трековой мембране. Степень влияния релаксации полимерной подложки на геометрию микротрещин или микроцарапин определяется характером релаксирующего механического напряжения: одноосного растяжения в случае микротрещин и больших локальных напряжений сжатия в сочетании со сдвигом в случае микроцарапин. Представляется перспективным эксперимент с усилением роли механической релаксации полимерной подложки в изменении геометрии микроцарапин.

Глава 5. Агломерация нанопроволок на жесткой подложке для спектроскопии ГКР

Геометрические характеристики пор ТМ, служащей матрицей, определяют многие свойства получаемых структур. В частности, это продемонстрировано в предыдущих главах. В данной главе рассматривается еще одна ГКР-активная структура, полученная на ТМ гальваническим методом, эффективность которой зависит от определенного сочетания размера пор, их поверхностной плотности и длины выращенных нанопроволок (степени заполнения пор металлом по их длине). С основной проблематикой диссертационной работы (механические свойства композитов на базе ТМ) рассматриваемую задачу роднит примененный энергетический критерий, аналогичный известному критерию А. Гриффита для роста трещин [16].

В наших работах [99, 100] в качестве матрицы использовались коммерческие ТМ. Поверхностная плотность пор менялась от $9,3 \cdot 10^8$ до $8,4 \cdot 10^9$ см⁻²; диаметр пор от 60 до 100 нм. Поры заполнялись плазмонным металлом – серебром - по описанной выше методике, далее полученные образцы отмывали от электролита и при температуре 60° С в концентрированном растворе щелочи (6М NaOH) растворяли полимерный шаблон. Полученный массив НП на массивной медной подложке исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии.

Известно, что на структурах типа НП под влиянием электромагнитного поля возникает концентрация электрической компоненты поля – «эффект громоотвода». При этом усиливается сигнал комбинационного рассеяния света от аналита, молекулы которого находятся на таких «горячих точках».

Было обнаружено, что после полного высыхания НП слипаются в пучки, а при небольших длинах возникают точечные слипания соседних НП вершинами (рисунок 7.1). 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. Выяснилось, что длина НП, при

которой наблюдается такое точечное слипание, находится в диапазоне 2–2,5 нм. При большей длине НП в слипании участвует большее их количество, образуются пучки микронные, не представляющие интереса для ГКР.

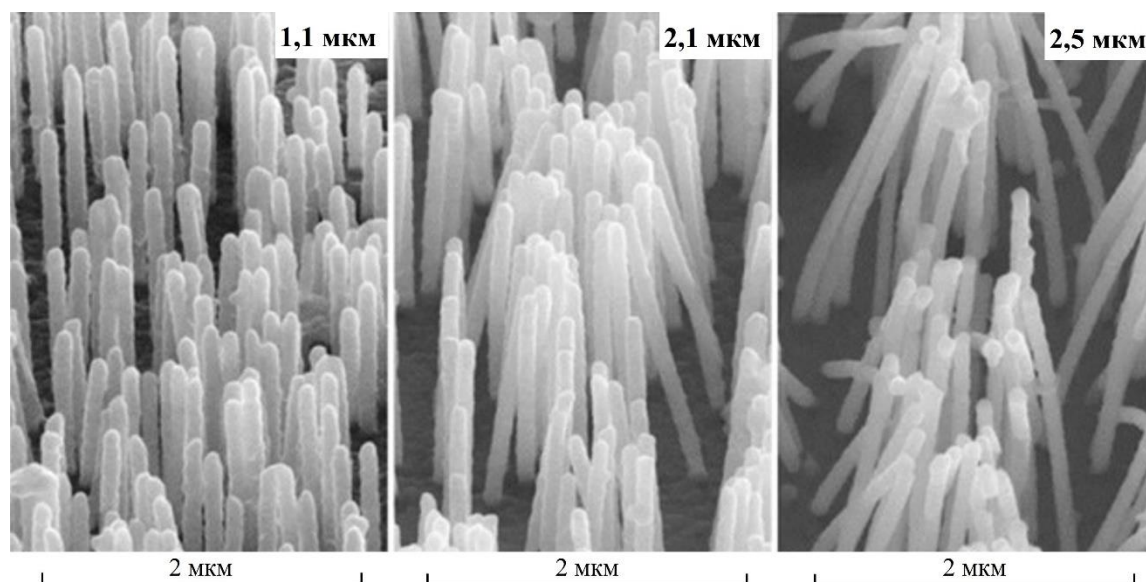


Рисунок 7.1. Микрофотографии массивов НП из серебра диаметром 100 нм и длиной 1.1, 2.1 и 2.5 мкм.

Обычно расчеты условий слипания НП [101] включают учет сил межмолекулярного взаимодействия, капиллярные эффекты, упругость НП и пр., являясь многопараметрической задачей, часто с неопределяемыми параметрами. Мы предложили не силовой, а энергетический подход [93], аналогичный известной теории А. Гриффита для трещины при хрупком разрушении и частично сходный со схемой Я. И. Френкеля для расщепления бесконечной пластины [102]. В нашем критерии слипания рассматривается энергетический баланс поверхностной энергии и упругой энергии согнутой НП.

Рассмотрим два случая симметричного слипания двух НП и два случая предельно асимметричного (аналогичного прилипанию НП к стенке) (Рисунок 7.2). 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.

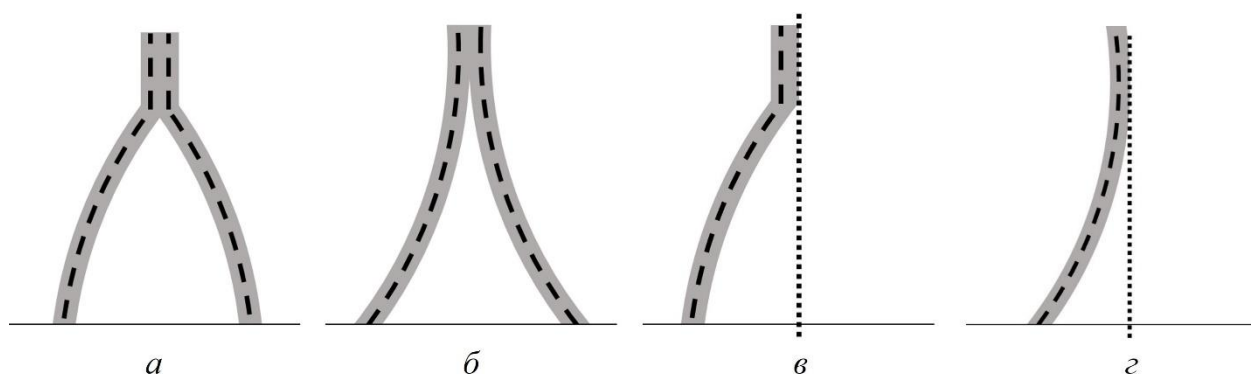


Рисунок 7.2. Модели симметричного слипания НП (*a, б*) и прилипанию НП к стенке (*в, г*).

При уменьшении области слипания и движении начальной точки слипания к вершине НП, НП распрямляются, и их упругая энергия уменьшается. Но при этом энергия НП увеличивается за счет образования новой свободной поверхности при «раздире» контакта. Обозначим энергию образования единицы площади новой поверхности α , она включает собственно поверхностную энергию и энергетические потери на единицу площади.

Напротив, при распространении слипания от концов НП вниз, они сильнее изгибаются, их механическая энергия увеличивается, а площадь свободной поверхности и связанная с ней энергия уменьшаются.

В обоих случаях меняется не только величина механического напряжения, но и объем напряженного материала.

Переход от слипшейся части НП к не слипшейся в действительности не должен быть столь резким, как на нашей схеме рисунка 7.2. Ситуация аналогична теории разрушения за счет трещин: в действительности они имеют на конце не конечный по величине радиус кривизны, а переход от него к асимптотически смыкающимся атомным плоскостям [103]. Предполагаем, что этот переходный участок сохраняется с постоянной энергией, двигаясь вдоль НП как бегунок застежки «молния», и не давая вклада в наши расчеты.

Сходный расчет расщепления пластины неограниченной длины Я. И. Френкель сделал, пытаясь обосновать существование равновесных трещин за счет нелинейного характера сил межатомного взаимодействия [102].

Очевидно, что расположенные на некотором расстоянии НП могут слипаться на начальных технологических этапах под воздействием среды, случайных механических воздействий и пр. Но от соотношения упругой энергии согнутой НП и ее поверхностной энергии будет зависеть, сохранится ли эта степень слипания, увеличится или уменьшится.

Обозначим всю длину НП как L_0 , не слипшуюся часть – L . Среднее расстояние между НП равно среднему расстоянию d между порами соответствующей ТМ. При увеличении не слипшейся части длины L на величину dL упругая энергия двух НП уменьшается на величину dE_{el} , а образование двух новых поверхностей требует затраты энергии dE_s . Если $dE_{el} > dE_s$, то энергетически выгоднее дальнейший раздир слипшихся концов, при $dE_{el} < dE_s$ упругой энергии недостаточно, чтобы предотвратить продолжение слипания и уменьшение L до установления равновесия. Не исключен случай отсутствия равновесия, например, при слишком коротких НП.

Нас прежде всего интересует случай оптимального для ГКР спектроскопии слипания НП на самых концах, при $L \approx L_0$.

Предположим, что изгиб НП в случаях а и б рисунка 7.2 соответствует окружности радиуса R (рисунок 7.3).

Согласно теории упругости упругая энергия двух НП равна:

$$E_{el} = \frac{E\pi r^4 L}{4R^2}, \quad (19)$$

где E – модуль Юнга, r – радиус НП.

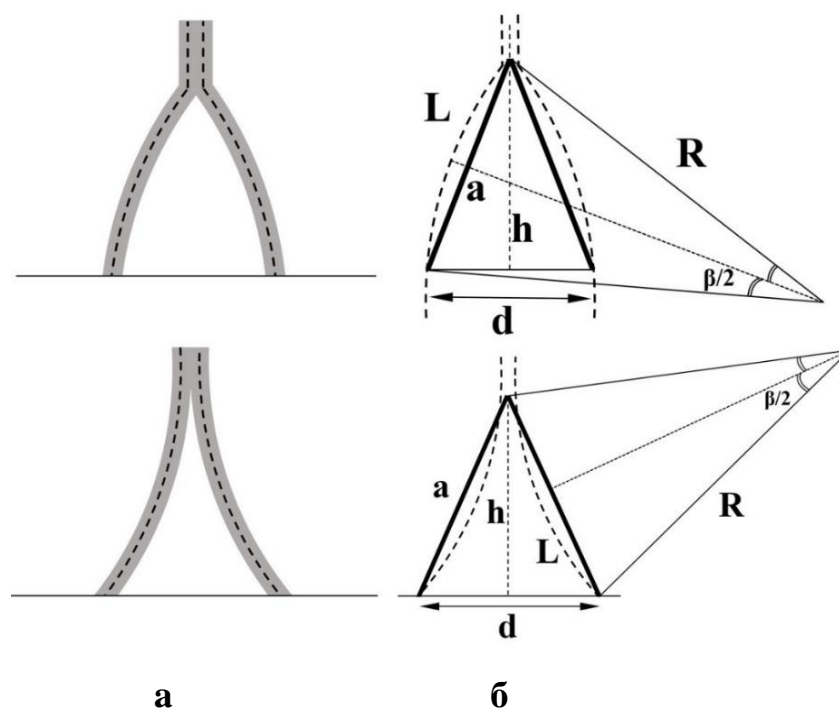


Рисунок 7.3. а - модель симметричного слипания двух нанопроволок (два варианта); б - геометрические параметры модели, пунктиром изображены оси НП.

Радиус изгиба НП является (при заданном расстоянии d между соседними НП) функцией длины L (рисунок 7.3) и

$$dE_{el} = \frac{E\pi r^4}{4} \left[\frac{1}{R^2} - \frac{2L}{R^3} \frac{\partial R}{\partial L} \right] dL < 0 \quad (20)$$

Изменение энергии поверхности двух НП при изменении L на dL равно

$$dE_s = 2\alpha \Phi(r) dL \quad (21)$$

Функция $\Phi(R)$ введена, чтобы учесть зависимость размера области действия межмолекулярных сил от радиуса НП r . Можно показать, что $\Phi(r) \approx 2\sqrt{2grx_0}$, где x_0 – некоторый характерный радиус взаимодействия, порядка равновесного расстояния между атомами.

Условие равновесия при слипании

$$dE_{el} + dE_s = 0$$

или

$$\frac{E\pi r^4}{4} \left[\frac{1}{R^2} - \frac{2L}{R^3} \frac{\partial R}{\partial L} \right] + 2\alpha \Phi(r) = 0 \quad (22)$$

и удовлетворяется при равновесном значении $L = L^*$ и соответствующем радиусе изгиба НП $R = R^*$, при которых

$$\frac{2L}{R^{*3}} \frac{\partial R}{\partial L} - \frac{1}{R^{*2}} = \frac{8 \alpha \Phi(r)}{\pi E r^4} \quad (23)$$

Из схемы рис. 7.3 следуют три геометрических условия, связывающих L , R и d :

$$L = R\beta \quad (24)$$

$$a^2 = h^2 + \frac{d^2}{4} \quad (25)$$

$$\frac{a}{2} = R \cdot \sin \frac{\beta}{2} \quad (26)$$

В соответствии с моделью $dh = dL$ и разность $(L - h)$ сохраняется и равна своему начальному значению $(L_n - h_n)$.

Из уравнений (24) – (26) можно получить соотношение, геометрически связывающее переменные R и L :

$$2 \sin \left(\frac{L}{2R} \right) = \frac{\sqrt{(L-C)^2 + \frac{d^2}{4}}}{R} \quad (27)$$

куда введен параметр C , равный разности начальных величин: $C = L_n - h_n$ и отражающий случайный характер начального (неравновесного) соприкосновения НП.

Очевидное геометрическое условие наличия решения задачи в случае симметричного слипания

$$L_0 > d/2,$$

а в случае предельно асимметричного

$$L_0 > d$$

Поэтому C меняется в некоторых разумных пределах порядка $d/2 \div d$.

Дифференцируя (27) по L , можно найти выражение для $\partial R / \partial L$, чтобы подставить его в условие слипания (23).

Рассмотрим частный случай достаточно длинных НП, которые слипаются близко к вершине, и для которых

$$h = L - C \gg d/2 \quad (28)$$

Именно этот случай представляет интерес для нашей задачи усиления ГКР-сигнала.

В соответствии с условием (28) уравнение (27) упрощается:

$$\sin\left(\frac{L}{2R}\right) = \frac{L-C}{2R} \quad (29)$$

и из него следует

$$\frac{\partial R}{\partial L} \approx \frac{R}{L} \quad (30)$$

что при подстановке в (7.8) дает простое выражение для радиуса изгиба R^* длинных НП, при котором возникает равновесное слипание их концов:

$$\frac{E\pi r^4}{8\alpha\Phi(r)} = R_*^2$$

или
$$\frac{Er^3\sqrt{r}}{\alpha} = C_0 R_*^2 \quad (31)$$

где $C_0 = \frac{16\sqrt{2x_0}}{\pi}$, откуда окончательно

$$R_* = \sqrt{\frac{E}{\alpha C_0}} r^{\frac{7}{4}} \quad (32)$$

Формула (32) определяет радиус изгиба R^* длинных НП, для которых равновесное слипание возникает вблизи их вершин. По значениям R^* можно рассчитать, используя уравнение (27), соответствующую длину L^* не слипшейся части НП.

Формула (29) соответствует разложению в ряд синуса малого угла. Когда длинная проволока почти полностью выпрямилась, радиус кривизны R становится большим, а угол β соответственно малым.

Заметим, что начальные условия в виде коэффициента C в итоговую формулу не входят. Не входит в нее и полная длина НП L_0 , она только гарантирует в нашем случае приближение (26). Вместе с тем следует учитывать, что, если не слипшаяся длина L^* , соответствующая R^* , больше L_0 , слипания вообще не произойдет.

Из итоговой формулы (32) следует, что увеличение модуля упругости E и уменьшение удельной работы образования свободной поверхности α вызывают увеличение R^* и L^* и уменьшение слипшейся части ($L_0 - L^*$). За счет вариации среды можно изменять α и тем самым условия слипания - фактически частный

случай эффекта Ребиндера [103]. R^* и L^* увеличиваются также с увеличением радиуса НП (в нашем случае – радиуса пор ТМ).

В работе [104] проводилась гидрофобизация изолированных силиконовых НП в воде, что приводило к уменьшению поверхностной энергии.

Общий энергетический критерий, примененный к случаю асимметричного слипания (рисунок 7.2в), дает для R^* выражение, которое отличается от формулы (32) только множителем $\sqrt{2}$:

$$R_* = \sqrt{\frac{E\pi r^4}{16\alpha\Phi(r)}} = \sqrt{\frac{E\pi r^3}{32\alpha}} \quad (33)$$

Отличие в числовом коэффициенте связано с тем, что учитывается упругая энергия только одной НП. Напомним, что этот случай одновременно может рассматриваться как случай прилипания верхушки НП к вертикальной стенке.

Были проведены численные оценки R^* и L^* для описанных выше серебряных НП, а также Ni и Fe НП. Последние представляют интерес не только с точки зрения проверки предлагаемого общего подхода, но и как наполнители магнитной жидкости.

При оценке R^* сечение НП для упрощения расчетов считали квадратным, со стороной $2r$, при этом $\Phi(r) = 2r$. Тогда выражение для R^* принимает вид

$$R_* = \sqrt{\frac{E\pi r^4}{8\alpha\Phi(r)}} = \sqrt{\frac{E\pi r^3}{16\alpha}} \quad (34)$$

Полагаем, что для серебра можно принять то же значение E , что для массивного материала ($E = 7.9 \cdot 10^{10}$ Н/м²), а α равно поверхностной энергии $\alpha_{Ag} = 1140$ мН/м. Результаты расчета для НП с разным значением r приведены в Таблице 7.

Таблица 7. Значения равновесного радиуса изгиба R^* для НП разных радиусов и соответствующие значения L^* . Принято $C = d/2$.

г, нм, радиус НП	R^* , мкм, по формуле (16)	R^* , мкм, по формуле (17)	L^* , мкм, графическое решение
75	2,4	6,3	2,7
50	1,3	3,4	1,8
30	0,6	1,6	0,8

L^* находится по значениям R^* с использованием уравнения (27). Это трансцендентное уравнение решается графически, причем удобнее возвести в квадрат обе его стороны. Рассматривая вычисленное значение R^* как параметр, находим точку пересечения двух функций (рисунок 7.4).

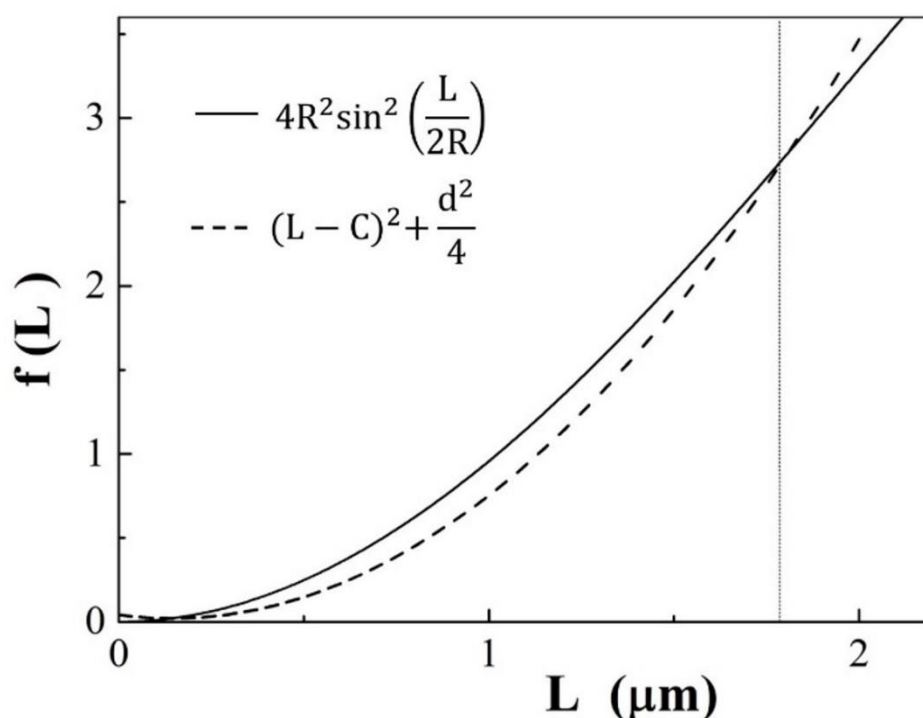


Рисунок 7.4. Пример графического решения уравнения (26) для НП радиусом 50 нм при $C = d/2$.

На рисунке 7.4 приведены эти функции для случая НП радиуса 50 нм и $C = d/2$, при котором $R^* = 1,3$ мкм (Таблица 7). Получено значение $L^* = 1,8$ мкм.

При $C = d$ расчеты дают $L^* = 2,3$ мкм.

Полученные оценки L^* соответствуют фотографиям на рисунке 7.1. Слипание вершин НП наблюдается при длинах 2,1 мкм и больше; при длинах 0,1 и 1,1 слипания не происходит, т. к. эти длины меньше L^* .

Таким образом, 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.

Заметим, что для грубых оценок R^* можно использовать две известные формулы для теоретической прочности σ_m :

Орована [17] $\sigma_m \approx 0,1E$;

Цвикки [10] $2\alpha \approx 0,1b\sigma_m$, где b – межатомное расстояние.

В итоге применения этих соотношений R^* для данного материала оказывается зависимым только от значения b :

$$R_* \approx 3.5 \sqrt{\frac{\pi r^3}{b}} \quad (35)$$

Для массивного серебра $b = 4.1\text{\AA}$. Значения R^* , полученные по формуле (35), примерно в 2,5 раза отличаются от тех, что вычислены по формуле (34) (таблица 7), но меняются с r симбатно с этими расчетами.

Ni и Fe НП были выращены на ТМ с диаметром пор $d = 100$ нм и поверхностной плотностью $n = 10^{-9}$ см⁻² с использованием известных сернокислых электролитов [105]. Толщина пленки равнялась 10 мкм. При осаждении никеля использовался гальваностатический режим и ток в 1 мА; при осаждении железа – потенциостатический режим при напряжении 1,2 В. Длина НП варьировалась от 1 до 10 мкм в зависимости от времени осаждения: для Ni НП от 10 до 100 с, для Fe от 80 до 1500 с. Дальнейшая обработка образцов описана выше.

На рисунке 7.5 приведены фотографии полученных НП в электронном микроскопе.

Расчеты критической длины L^* проводился по предложенной нами методике и использовании формулы (33). Полученные оценки: для никелевых НП $L^* = 2,1$ мкм, для железных $L^* = 2,2$ мкм – находятся в неплохом соответствии с экспериментальными данными.

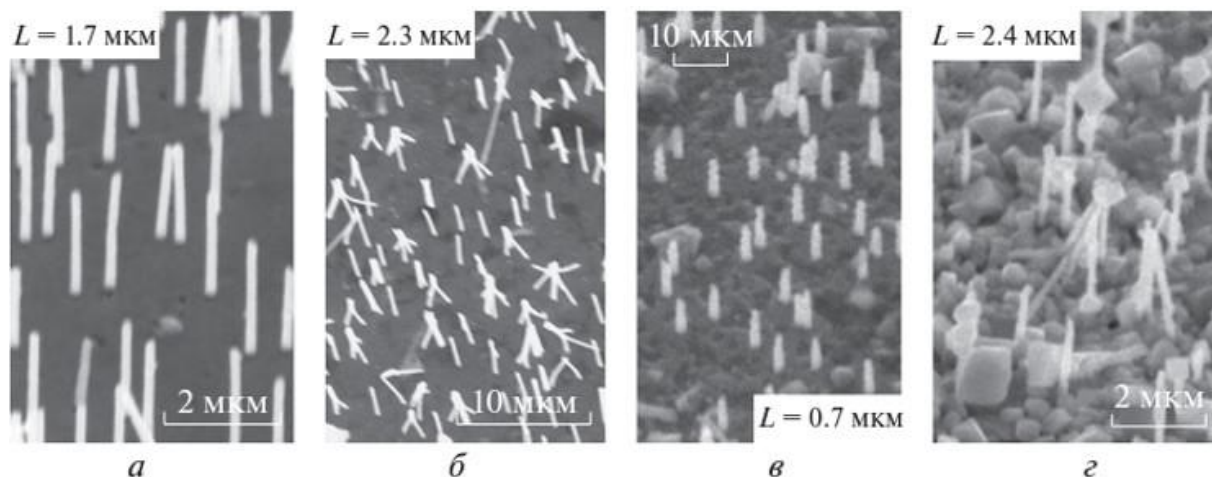


Рисунок 7.5. Изображения массивов Fe (а,б) и Ni (в,г) НП разной длины L в сканирующем электронном микроскопе JCM-6000plus (JEOL).

Экспериментальные результаты для Ni НП:

$1 \leq L \leq 1.8$ мкм – отдельно стоящие НП, слипания не происходит;

$2.3 \leq L \leq 3$ мкм – начинаются точечные слипания (рисунок 7.5г).

Для Fe НП:

$1.4 \leq L \leq 1.6$ мкм – отдельно стоящие НП, слипания не происходит (рисунок 7.5а);

$2.3 \leq L \leq 3.1$ мкм – начинаются точечные слипания (рисунок 7.5б).

При больших значениях L четко наблюдается слипание по длине образца.

Таким образом, теоретические оценки для Fe и Ni НП достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным.

При оценке результатов следует иметь в виду, что в теоретические формулы входит среднее расстояние между НП (порами ТМ). В действительности поверхностная плотность пор ТМ характеризуется некоторым распределением. В соответствии с этим распределением локально осуществляется или не осуществляется точечный контакт вершин НП.

В заключение следует подчеркнуть, что данный энергетический подход и некоторые формулы могут быть обобщены на случаи слипания деталей микро- и наномеханизмов в газовых и жидких средах.

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.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д. ф.-м. наук Андрею Витальевичу Наумову за неоценимый вклад в мое разностороннее развитие и постоянную поддержку, ценные советы и веру, которые в конечном счете привели к осуществлению мечты написать кандидатскую диссертацию. Автор также искренне признателен д. х. н. Ирине Васильевне Разумовской за неоценимую помощь в написании диссертации. Ваш вклад в мою работу останется невероятно важным в моей профессиональной жизни.

Автор также выражает искреннюю признательность и благодарность коллегам к.ф.-м.н. С.А. Бедину и Е.П. Кожиной за помощь на этапе проведения экспериментальной части работы и моральную поддержку.

Автор также выражает благодарность коллегам из Лаборатории физики перспективных материалов и наноструктур МПГУ и Лаборатории новых фотонных материалов отдела перспективной фотоники и сенсорики Троицкого обособленного подразделения ФИАН за помощь на различных этапах выполнения экспериментальной части работы - Ю. А. Филипповой, А. В. Папугаевой, Д. В. Панову, к.ф.-м.н. К. А. Магаряну, А. И. Аржанову, В. Н. Гумировой, д.ф.-м.н. С.Л. Баженову. А также коллегам из других организаций: А. А. Пирязеву, А.С. Кечекьяну.

Отдельная благодарность выражается моим близким, родителям и мужу за неограниченную поддержку, терпение и понимание.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях:

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. – том 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. – том 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-stretching 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. Патент № 2801477 С1 Российская Федерация, МПК G01N 21/65. Способ определения степени локального растрескивания покрытия из плазмонного металла, нанесенного на диэлектрическую подложку, и способ получения эталонного покрытия для его осуществления: № 2022133942: опубл. 09.08.2023 / С. А. Бедин, Н. П. Ковалец, И. В. Разумовская, А. В. Наумов.

Публикации 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.

C3. 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 нанообъекты 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.

C10. 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. – 7-10 сентября 2020 г. – 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, 13–17 сентября 2021 года. – 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. – 20-24 сентября 2021 г.

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. – 25-30 октября 2021 г.

C14. Kovalets, N.P. SERS-spectroscopy on microcrackes 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. – 11–16 september 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. – 5-9 июня 2023 г. – С. 67.

Список использованной литературы

1. Gusev, A. I. Effects of the nanocrystalline state in solids / A. I. Gusev // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* – 1998. – V. 168. – № 1.
2. Кадомцев, А. Г. Структурно-детермированные 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. Nanowires Made of FeNi and FeCo Alloys: Synthesis, Structure, and Mössbauer Measurements / I. M. Doludenko, D. L. Zagorskii, K. V. Frolov, I. V. Perunov, M. A. Chuev, V. M. Kanevskii, N. S. Erokhina, S. A. Bedin // *Physics of the Solid State.* – 2020. – V. 62. – № 9. – P. 1639-1646.
4. Zagorskiy, D. L. Structure and Magnetic Properties of Nanowires of Iron Group Metals Produced by Matrix Synthesis / D. L. Zagorskiy, K. V. Frolov, S. A. Bedin, I. V. Perunov, M. A. Chuev, A. A. Lomov, I. M. Doludenko // *Physics of the Solid State.* – 2018. – V. 60. – № 11. – P. 2115-2126.
5. Oleinikov, V. / V. Oleinikov, S. Bedin, A. Volosnikov, P. Emelyanov, Y. Kozmin // *Rad. Meas.* – 2008. – V. 43. – P. 635-638.
6. Bedin, S. A. Metal micro- and nanowires fabricated by matrix synthesis and their application in mass spectrometry / S. A. Bedin, O. G. Rybalko, N. B. Polyakov, D. L. Zagorskii, I. V. Razumovskaya, G. G. Bondarenko, V. A. Oleinikov // *Inorganic Materials: Applied Research.* – 2010. – V. 1. – № 4. – P. 359-364.
7. Kozhina, E. P. Ag-Nanowire Bundles with Gap Hot Spots Synthesized in Track-Etched Membranes as Effective SERS-Substrates / E. P. Kozhina, S. A. Bedin, N. L. Nechaeva, S. N. Podoynitsyn, V. Tarakanov, S. N. Andreev, Y. Grigoriev, A. V. Naumov // *Applied Sciences.* – 2021. – V. 11. – P.1375-1388.
8. Kristavchuk, O. V. Immobilization of silver nanoparticles obtained by electric discharge method on a track membrane surface / O. V. Kristavchuk, I. V. Nikiforov, V. I. Kukushkin, A. N. Nechaev, P. Y. Apel // *Colloid Journal.* – 2017. – V. 79. – № 5. – P. 637-646.

9. Борн, М. Теория твёрдого тела / М. Борн, М. Гепперт-Майер. – изд. Издательство ИЛ. – 1938.
10. Zwicky, F. Die Reißfestigkeit von Steinsalz / F. Zwicky // *Physikalische Zeitschrift* – 1923. – V. 24. – P. 131-137.
11. Smecal, A. The nature of the mechanical strength of glass / A. Smecal // *J. Soc. Glass Technol.* – 1936. – V. 20. – P. 432-453.
12. Мокряков, В. В. Метод мультипольных разложений в задачах теории упругости для плоскости с круговыми отверстиями: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.04 / Мокряков Вячеслав Викторович. - М., 2008. - 21 с.
13. Mott, N. F. / N. F. Mott // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1955. – V. 10. – P. 650.
14. Stroh, A. N. A theoretical calculation of the stored energy in a work-hardened material / A. N. Stroh // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* – 1953. – V. 218. – № 1134. – P. 391-400.
15. Коттрел, А. Теория дислокаций. // Коттрел А. – изд. – М.: Мир, 1969.
16. Griffith, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids / A. A. Griffith // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character.* – 1921. – V. 221. – № 582-593. – P. 163-198.
17. Orowan, E. O. The fatigue of glass under stress / E. O. Orowan // *Nature.* – V. 154. – № 3906. – P. 341-343.
18. Shand, E. Weakening Defects in Glass / E. Shand // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1967. – V. 46. – P. 111
19. Vazhenov, S. L. Multiple Cracking of Metallized Polyimide Kapton Films / S. L. Vazhenov, I. N. Nasrullaev, I. V. Razumovskaya, S. K. Kudaikulova, B. A. Zhubanov, M. J. M. Abadie // *Eurasian Chemico-Technological Journal.* – 2016. – V. 6. – № 1.
20. Журков, С. Н. Микроскопическое изучение роста трещин при разрыве / С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский // *Журнал технической физики.* – 1957. – Т. 27. – № 6. – С. 1248-1256.
21. Журков, С. Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел: (термофлуктуационный механизм разрушения) / С. Н. Журков // *Известия АН СССР, Неорганические материалы.* – 1967. – Т. 3. – № 10. – С. 1767-1776.

22. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М.: изд.: Наука, 1974. – 560 с.
23. Бартнев, Г. М. Прочность и разрушение высокоэластических материалов / Г. М. Бартнев, Ю. С. Зуев. – М.: Издательство "Химия", 1964. – 388 с.
24. Аскадский, А. А. Введение в физико-химию полимеров / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
25. Журков, С. Н. Исследование прочности твердых тел. II. Зависимость долговечности от напряжения / С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский // ЖТФ. – 1955. – Т. 25. – № 1. – С. 66-73.
26. Bartenev, G. M. Fracture mechanisms and methods for predicting strength of polymers / G. M. Bartenev, I. V. Razumovskaya // Adv. Mater. Res. – 1971. – V. 5. – P. 377-441.
27. Bailey, J. An attempt to correlate some tensile strength measurements on glass: III / J. Bailey // Glass Ind. – 1939. – V. 20. – № 3. – P. 95.
28. Томашевский, Э. Е. Устройство для поддержания постоянного напряжения в одноосно-растягивающемся образце / Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер // Заводская лаборатория. – 1963. – № 8. – С. 994-997.
29. Каргин, В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – М.: Изд. "Химия", 1967. – 231 с.
30. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров // А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М.: Изд-во "Химия", 1983. – 240 с.
31. Бартнев, Г. М. Релаксационные свойства полимеров / Г. М. Бартнев, А. Г. Бартенева. – М.: Изд. "Химия", 1992. – 383 с.
32. Баженов, С. Л. Механика и технология композиционных материалов: Научное издание / С. Л. Баженов. – Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2014. – 328 с.
33. Wu, Z. Enhancing the Mechanical Performance of Fiber-Reinforced Polymer Composites Using Carbon Nanotubes as an Effective Nano-Phase Reinforcement / Z. Wu, Y. Zhao, K. Yang, J. Guan, S. Wang, Y. Gu, M. Li, Y. Feng, W. Feng, R. O. Ritchie // Advanced Materials Interfaces. – 2022. – V. 10. – № 3. – PP. 2201935.

34. Kumar, S. MWCNTs polymer nanocomposite with enhanced thermomechanical properties and electrical insulation for effective encapsulation / S. Kumar, A. Singh, M. Tiwari // *Materials Research Express*. – 2023. – V. 10. – № 2. – PP. 025003.

35. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. // Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2010. – 820 с.

36. Balachander, N. Nanowire-filled polymer composites with ultrahigh thermal conductivity / N. Balachander, I. Seshadri, R. J. Mehta, L. S. Schadler, T. Borca-Tasciuc, P. Koblinski, G. Ramanath // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 102. – № 9. – PP. 093117.

37. Li, S. Advances in hybrid fibers reinforced polymer-based composites prepared by FDM: A review on mechanical properties and prospects / S. Li, P. Cheng, S. Ahzi, Y. Peng, K. Wang, F. Chinesta, J. P. M. Correia // *Composites Communications*. – 2023. – V. 40. – № 2. – PP. 101592.

38. Михайлин, Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы // Ю. А. Михайлин. – Москва: Научные основы и технологии, 2008. – 658 с.

39. Баженов, С. Л. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология // С. Л. Баженов, А. А. Берлин, А. А. Кульков, В. Г. Ошмян. – Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2010. – 352 с.

40. Cho, J. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles / J. Cho, M. S. Joshi, C. T. Sun // *Composites Science and Technology*. – 2006. – V. 66. – № 13. – P. 1941-1952.

41. Omar, M. F. Particle size – Dependent on the static and dynamic compression properties of polypropylene/silica composites / M. F. Omar, H. M. Akil, Z. A. Ahmad // *Materials & Design*. – 2013. – V. 45. – P. 539-547.

42. Sumita, M. Effect of reducible properties of temperature, rate of strain and filler content on the tensile yield stress of nylon 6 composites filled with ultrafine particles / M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, K. Ishikawa // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 1983. – V. 22. – P. 601-618.

43. Mishra, S. Studies on characterization of nano-CaCO₃ prepared by the in situ deposition technique and its application in PP-nanoCaCO₃ composites / S. Mishra, S. Sonawane, R. Singh // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. – 2005. – V. 43. – P. 107-113.

44. Gonçalves, F. A. M. M., Influence of fillers on epoxy resins properties: a review / F. A. M. M. Gonçalves, M. Santos, T. Cernadas, P. Alves, P. Ferreira // *Journal of Materials Science*. – 2022. – V. 57. – № 32. – P. 15183-15212.

45. Bréchet, Y. Polymer Based Nanocomposites: Effect of Filler-Filler and Filler-Matrix Interactions / Y. Bréchet, J. Y. Cavailé, E. Chabert, L. Chazeau, R. Dendievel, L. Flandin, C. Gauthier // *Advanced Engineering Materials*. – 2001. – V. 3. – № 8. – P. 571-577.

46. Wu, C. Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites / C. Wu, M. Zhang, M. Rong, K. Friedrich // *Composites Science and Technology*. – 2005. – V. 65. – № 3-4. – P. 635-645.

47. Юдин, В. Е. Механические свойства полимерных композитов с наночастицами диоксида кремния / В. Е. Юдин, В. Е. Смирнова, И. В. Семенова, А. М. Самсонов, О. А. Москалюк // *Журнал технической физики*. – 2017. – Т. 87. – № 2. – С. 266-270.

48. Жданов, Г. С. Основные подходы к модифицированию трековых мембран из полиэтилентерефталата / Г. С. Жданов, Н. К. Китаева, Е. А. Баннова, Л. В. Миняйло // *Серия. Критические технологии. Мембраны*. – 2004. – Т. 2. – № 22. – С. 3-8.

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

50. Гумирова, В. Н. Влияние пор и их фрактального распределения на прочность трековых мембран / В. Н. Гумирова // *Перспективные материалы*. – 2008. – Т. 5. – С. 650-655.

51. Гумирова, В. Н. Методы определения распределения пор по поверхности трековых мембран / В. Н. Гумирова, И. В. Разумовская, П. Ю. Апель, С. А. Бедин, С. Л. Баженов, Г. С. Абдурашидова // Преподаватель ХХ век. – 2013. – Т. 2. – С. 207-213.

52. Гумирова, В. Н. 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 твёрдого тела. – 2015. – № 4. – С. 20-23.

53. El-Khawaga, A. M. Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review / A. M. El-Khawaga, A. Zidan, A. I. A. El-Mageed // Journal of Molecular Structure. – 2023. – V. 1281(C). – P. 135148.

54. Poolakkandy, R. R. Soft-template-assisted synthesis: a promising approach for the fabrication of transition metal oxides / R. R. Poolakkandy, M. M. Menamparambath // Nanoscale Adv. – 2020. – V. 2. – № 11. – P. 5015-5045.

55. Leontiev, A. P. Evolution of morphology and grain structure of metal nanowires in initial period of templated electrodeposition / A. P. Leontiev, D. A. Bograchev, D. N. Khmelenin, G. A. Tsirlina, K. S. Napolskii // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2023.

56. Коротков, В. В. Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых мембран для получения нанопроволок / В. В. Коротков, В. Н. Кудрявцев, С. С. Кругликов, Д. Л. Загорский, С. Н. Сульянов, С. А. Бедин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015. – Т. 23. – № 1. – С. 24-33.

57. Napolskii, K. S. Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity / K. S. Napolskii, P. J. Barczuk, S. Y. Vassiliev, A. G. Veresov, G. A. Tsirlina, P. J. Kulesza // Electrochimica Acta. – 2007. – V. 52. – № 28. – P. 7910-7919.

58. Noyan, A. A. Birefringence in anodic aluminum oxide: an optical method for measuring porosity / A. A. Noyan, K. S. Napolskii // Materials Advances. – 2022. – V. 3. – № 8. – P. 3642-3648.

59. Apel, P. Tracks of very heavy ions in polymers / P. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1997. – V. 131. – № 1-4. – P. 55-63.

60. Hulteen, J. C. A general template-based method for the preparation of nanomaterials / J. C. Hulteen, C. R. Martin // Journal of Materials Chemistry. – 1997. – V. 7. – № 7. – P. 1075-1087.

61. Давыдов, А. Д. Темплатное электроосаждение металлов (обзор) / А. Д. Давыдов, В. М. Волгин // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – № 9. – С. 905-933.

62. Turishchev, S. Y. Microscopic and X-Ray Spectroscopic Study of Ni Rod Massives in Silicon Dioxide Matrix / S. Y. Turishchev, E. V. Parinova, D. A. Koyuda, D. E. Spirin, D. N. Nesterov, R. V. Romantsov, J. A. Fedotova, E. A. Streltsov, M. V. Malashchonak, A. K. Fedotov // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering. – 2018. – V. 19. – № 1. – P. 50-58.

63. Sharma, S. Structural and magnetic properties of electrodeposited Cobalt nanowire arrays / S. Sharma, A. Barman, M. Sharma, L. R. Shelford, V. V. Kruglyak, R. J. Hicken // Solid State Communications. – 2009. – V. 149. – № 39-40. – P. 1650-1653.

64. Dobrev, D. Growth of iron single crystals in the etched ion tracks of polymer foils / D. Dobrev, J. Vetter, N. Angert // Appl. Phys. A. – 2001. – V. 72. – P. 729-733.

65. Tang, B. Z. Preparation, Alignment, and Optical Properties of Soluble Poly(phenylacetylene)-Wrapped Carbon Nanotubes / B. Z. Tang, H. Xu // Macromolecules. – 1999. – V. 32. – № 8. – P. 2569-2576.

66. Yakimchuk, D. V. Plasmon-active silver nanostructures in the pores of ion-track template of SiO₂ on silicon / D. V. Yakimchuk, E. Y. Kaniukov, V. D. Bundyukova, S. E. Demyanov // Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus. – 2018. – V. 62. – № 5. – P. 615-622.

67. Бундюкова, В. Модификация поверхности SiO₂ (Au)/Si при облучении ионами аргона / В. Бундюкова, Д. Якимчук, Е. Канюков, Д. Тишкевич, М. Кутузов, В. Пригодич, А. Шемухин, Ю. Балакшин, А. Назаров, А. Кожемяко // Вестник

Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. – 2020. – № 3. – С. 30-34.

68. Wang, X. A template-based method for preparing ordered porous silicon / X. Wang, Y. Wu, X. Liu, J. Chen, C. Zhen, L. Ma, D. Hou // *Journal of Porous Materials*. – 2015. – V. 22. – № 6. – P. 1431-1435.

69. Kumar, S. Electrodeless growth of silver iodide nanowires in a polycarbonate membrane using chemical reaction / S. Kumar // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2010. – V. 22. – № 3. – P. 244-247.

70. Nishizawa, M. Template Synthesis of Polypyrrole-Coated Spinel LiMn_2O_4 Nanotubules and Their Properties as Cathode Active Materials for Lithium Batteries / M. Nishizawa, K. Mukai, S. Kuwabata, C. R. Martin, H. Yoneyama // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – № 6. – P. 1923-1927.

71. Brumlik, C. J. Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical, and vacuum deposition techniques / C. J. Brumlik, V. P. Menon, C. R. Martin // *Journal of Materials Research*. – 1994. – V. 9. – № 5. – P. 1174-1183.

72. Апель, П. Ю. Перспективы развития мембранной науки / П. Ю. Апель, О. В. Бобрешова, А. В. Волков, В. В. Волков, В. В. Никоненко, И. А. Стенина, А. Н. Филиппов, Ю. П. Ямпольский, А. Б. Ярославцев // *Мембраны и Мембранные технологии*. – 2019. – Т. 9. – № 2. – С. 59-80.

73. Dobretsova, L. Y. Structure of Conducting Polymer Films Prepared on the Surface and in the Pores of Poly(ethylene terephthalate) Track Membranes by Template Synthesis / L. Y. Dobretsova, S. V. Ermolaev, V. K. Milinchuk, N. I. Jitariouk, A. Le Moel // *High Energy Chemistry*. – 2005. – V. 39. – № 6. – P. 361-367.

74. Кругликов, С. С. Особенности получения методом матричного синтеза, структура и магнитные свойства нанопроводов из железа / С. С. Кругликов, Т. В. Цыганова, В. В. Артёмов, И. В. Калачикова, Н. К. Чумаков, М. А. Чуев, И. В. Перунов, К. В. Фролов, И. М. Долуденко, Д. Л. Загорский // *Физика твердого тела*. – 2023. – Т. 65. – № 6. – С. 973.

75. Блинов, И. В. Особенности синтеза, структура, магнитометрия и ЯМР-спектроскопия нанопроволок различных типов / И. В. Блинов, Д. В. Панов, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский, Д. Н. Хмеленин, О. М. Жигалина, Д. А. Черкасов, А. В. Ткачёв, С. В. Журенко, А. А. Гиппиус, С. А. Чупраков, Р. И. Хайбуллин, И. М. Долуденко, Д. Л. Загорский // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – № 9.

76. Фролов, К. В. Магнитные и структурные свойства нанопроволок Fe-Co, полученных методом матричного синтеза в порах трековых мембран / К. В. Фролов, Д. Л. Загорский, И. С. Любутий, М. А. Чуев, И. В. Перунов, С. А. Бедин, А. А. Ломов, В. В. Артемов, С. Н. Сульянов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2017. – № 5-6. – С. 297-304.

77. Олейников, В. А. Трековые мембраны в темплетном синтезе ГКР-активных наноструктур / В. А. Олейников, Н. В. Первов, Б. В. Мчедlishvili // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2004. – Т. 24. – № 4. – С. 17-28.

78. Serebrennikova, S. I. Formation of Island SERS Films on Surfaces of Track Membranes and Silicon Substrates / S. I. Serebrennikova, V. I. Kukushkin, O. V. Kristavchuk, E. N. Morozova, A. S. Astrakhantseva, A. N. Nechaev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2022. – V. 86. – № 4. – P. 423-433.

79. Apel, P. Track etching technique in membrane technology / P. Apel // Radiation Measurements. – 2001. – V. 34. – № 1-6. – P. 559-566.

80. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика. — Т. VII. Теория упругости. // Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. – Москва, 2001. – 264 с.

81. Нильсен, Л. Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. // Л. Е. Нильсен. – Москва: "Химия", 1978. – 310 с.

82. Sacher, E. Metallization of Polymers / E. Sacher, J. J. Pireaux, S. P. Kowalczyk, Chemistry A. C. S. D. o. P – American Chemical Society, 1990.

83. Muhina, L. L. The Microhardness as an Express Method for Estimation the Depth of Metal Particle Distribution / L. L. Muhina, I. V. Razumovskaja, S. K. Kudaikulova, B. A. Zhubanov, M. J. M. Abadie // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2016. – V. 6. – № 1.

84. Bazhenov, S. L. Debonding of metal coating of a track-etched membrane / S. L. Bazhenov, I. V. Razumovskaya, N. P. Kovalets, S. A. Bedin // Доклады Академии наук. – 2019. – V. 488. – № 1. – P. 44-46.

85. Kudaikulova, S. Synthesis of New Metallized Polyimide Films with High Optical and Physical Performances / S. Kudaikulova, G. Boiko, B. Zhubanov, O. Prikhodko, V. Y. Voytekunas, M. J. M. Abadie // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2016. – V. 6. – № 1.

86. Wang, Y. Flexible, transparent and highly sensitive SERS substrates with cross-nanoporous structures for fast on-site detection / Y. Wang, Y. Jin, X. Xiao, T. Zhang, H. Yang, Y. Zhao, J. Wang, K. Jiang, S. Fan, Q. Li // Nanoscale. – 2018. – V. 10. – № 32. – P. 15195-15204.

87. Taurozzi, J. S. Silver Nanoparticle Arrays on Track Etch Membrane Support as Flow-Through Optical Sensors for Water Quality Control / J. S. Taurozzi, V. V. Tarabara // Environmental Engineering Science. – 2007. – V. 24. – № 1. – P. 122-137.

88. Guo, Y. SERS substrate based on the flexible hybrid of polydimethylsiloxane and silver colloid decorated with silver nanoparticles / Y. Guo, J. Yu, C. Li, Z. Li, J. Pan, A. Liu, B. Man, T. Wu, X. Xiu, C. Zhang // Opt Express. – 2018. – V. 26. – № 17. – P. 21784-21796.

89. Li, K. Formation of ultra-flexible, conformal, and nano-patterned photonic surfaces via polymer cold-drawing / K. Li, N. Zhang, T. Zhang, Z. Wang, M. Chen, T. Wu, S. Ma, M. Zhang, J. Zhang, D.U. S, P. P. Shum, M. Olivo, L. Wei // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – V. 6. – № 17. – P. 4649-4657.

90. Kovalets, N. P. Toward single-molecule surface-enhanced Raman scattering with novel type of metasurfaces synthesized by crack-stretching of metallized track-etched 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. – P. 034902.

91. Тобольский, А. В. Свойства и структура полимеров / А. В. Тобольский. – М: Изд. "Химия", 1964.

92. Kovalets, N. P. Giant Raman Scattering on Plasmon Metal Surfaces as a Method to Control Their Functional and Supramolecular Structural Characteristics / N. P. Kovalets, I. V. Razumovskaya, S. A. Bedin, A. V. Naumov // JETP Letters. – 2023. – V. 118. – № 4. – P. 249-254.

93. Razumovskaya, I. V. Agglomeration of Nanowires on a Substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering / I. V. Razumovskaya, N. P. Kovalets, S. A. Bedin, Y. V. Grigor'ev // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2021. – V. 132. – № 5. – P. 818-823.

94. Prisacaru, A. Nano- and microscratching as a potential method for texturing the Si surface / A. Prisacaru, O. Shikimaka, E. Harea, A. Burlacu, M. Enachi, T. Braniste // Moldavian Journal of the Physical Sciences. – 2014. – P. 188-194.

95. Rao, X. Material removal mode and friction behaviour of RB-SiC ceramics during scratching at elevated temperatures / X. Rao, F. Zhang, X. Luo, F. Ding, Y. Cai, J. Sun, H. Liu // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – № 13. – P. 3534-3545.

96. Liu, F. X. Micro-scratch study of a magnetron-sputtered Zr-based metallic-glass film / F. X. Liu, F. Q. Yang, Y. F. Gao, W. H. Jiang, Y. F. Guan, P. D. Rack, O. Sergic, P. K. Liaw // Surface and Coatings Technology. – 2009. – V. 203. – № 22. – P. 3480-3484.

97. Kozhina, E. P. Using Epi-Luminescence Microscopy to Visualize and Control the Distribution of Luminophores on a Highly-Developed Surface / E. P. Kozhina, A. I. Arzhanov, K. R. Karimullin, S. A. Bedin, S. N. Andreev, A. V. Naumov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2022. – V. 85. – № 12. – P. 1393-1399.

98. Razumovskaja I. V. About the mechanism of inorganic glass deformation during the microindentation / I. V. Razumovskaja, L. L. Muhina, G. M. Bartenev // Reports of USSR Academy of Science. – 1973. – V. 213. – № 4. – P. 822-825.

99. 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.

100. Разумовская, И. В. Агломерация нанопроволок на подложке для гигантского комбинационного рассеяния / И. В. Разумовская, Н. П. Ковалец, С. А. Бедин, Ю. В. Григорьев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 159. – № 5. – С. 924-929.

101. Togonal, A. S. Effect of wettability on the agglomeration of silicon nanowire arrays fabricated by metal-assisted chemical etching / A. S. Togonal, L. He, P. Roca i Cabarrocas, Rusli // Langmuir. – 2014. – V. 30. – № 34. – P. 10290-8.

102. Френкель, Я. И. Теория обратимых и необратимых трещин в твердых телах / Я. И. Френкель // Журнал технической физики. – 1952. – Т. 22. – С. 1857-1866.

103. Ребиндер, П. А. Материалы VI съезда русских физиков. // П. А. Ребиндер. – изд. – ОГИЗ, 1928.

104. Бартнев, Г. М. К теории самопроизвольного диспергирования твердых тел / Г. М. Бартнев, И. В. Разумовская, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1958. – Т. 20. – С. 654-664.

105. 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.