

УДК 535.361

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА ИНДИКАТРИС СВЕТОРАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИПАРАКСИЛИЛЕН–СЕРЕБРО

И.А. Богинская, И.В. Быков, А.В. Гусев, А.В. Дорофеенко, К.А. Маилян,
И.А. Рыжиков, М.В. Седова

(ИТПЭ РАН, Москва, e-mail: nanocom@yandex.ru)

Проведено комплексное исследование микроstructures нанокomпозитов полипараксилилен–серебро (ППК–Ag) с использованием метода анализа индикатрис светорассеяния. Создан стенд для измерений индикатрис светорассеяния и интегрального светорассеяния. Проведены теоретические расчеты индикатрис светорассеяния ППК–Ag с помощью теории Ми с учетом особенностей микроstructures нанокomпозита. Получено согласие экспериментальных и теоретических исследований индикатрис рассеяния ППК–Ag.

Ключевые слова: индикатриса светорассеяния, металлополимерный нанокomпозит, полипараксилилен, теория Ми

Среды на основе полимерной матрицы и включений наночастиц металла нанометрового размера, распределенных в объеме матрицы, могут быть использованы в качестве перспективных плазмонных сред для оптического применения [1–4]. Оптические свойства металлополимерных нанокomпозитов определяются их микроstructures (размер и форма наночастиц, характер их распределения в полимерной матрице). Контроль структурных характеристик в нанокomпозитах осуществляется с помощью разных современных способов: просвечивающей электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, атомно-силовой микроскопии. Однако получить полную характеристику микроstructures, используя по отдельности каждый из перечисленных методов, нельзя.

В настоящей статье мы предлагаем системный подход для анализа микроstructures нанокomпозита, в котором для оценки металлополимерных нанокomпозитов применяется малоиспользуемый в настоящее время (но перспективный) метод анализа кривых светорассеяния в видимом диапазоне длин волн. Нами был создан стенд для измерения индикатрис светорассеяния и измерения интегрального светорассеяния. Были измерены индикатрисы светорассеяния и интегральное светорассеяние нанокomпозитов полипараксилилен–серебро (ППК–Ag) с содержанием серебра 0–10,5 об.%. Полученные угловые зависимости индикатрис проанализированы в программной среде MiePlot с помощью теории Ми.

Синтез нанокomпозитов ППК–Ag

Для синтеза нанокomпозитов ППК–Ag с содержанием наночастиц Ag 0–10,5 об.% и толщиной 250–300 нм использовали технологию газофазного криохимического синтеза (ГКС) в вакууме [5]. Схема ГКС представлена на рис. 1.

ГКС состоит из пяти этапов и представляет собой одновременное напыление (этап 5) на охлаждаемые жидким азотом подложки из кремния или кварца потоков молекул мономера *n*-ксилилена, образованного при пиролизе прекурсора парациклофана (этапы 1–3), и термически испаренных частиц серебра (этап 4). После завершения напыления соконденсат разогревали для инициации реакции полимеризации *n*-ксилилена с образованием полипараксилилена и одновременным формированием наночастиц Ag. Атомные частицы серебра получали сублимацией порошка серебра из эффузионной ячейки Кнудсена (этап 4). Для управления объемным содержанием наночастиц Ag в нанокomпозите варьировали температуру нагрева серебра в ячейке Кнудсена.

Контроль реакции полимеризации осуществляли с помощью измерений объемного сопротивления R , Ом. Выход зависимостей объемного электрического сопротивления на плато на 280-й минуте синтеза означал завершение реакции полимеризации *n*-ксилилена и, соответственно, процесса синтеза ППК и ППК–Ag.

В результате синтеза получены покрытия ППК–Ag с содержанием серебра 0–10,5 об.% на кварцевых



Рис. 1. Схема ГКС

подложках. Покрытия имели окраску, меняющуюся при увеличении содержания серебра в нанокompозите от светло-желтой до темной-красной.

Исследования микроструктуры ППК-Ag

Для получения первичной информации о микроструктуре проведены исследования с помощью атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Исследование морфологии покрытий ППК-Ag

Морфологию поверхности ППК-Ag исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии

(АСМ) (прибор «Solver Pro M»). Исследование проводили в полуконтактном режиме для получения изображений поверхности ППК-Ag, одновременно измеряли распределение электростатического потенциала по поверхности ППК-Ag методом электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) также в полуконтактном режиме. Распределение потенциала возникает в веществах, содержащих объемные компоненты с разной диэлектрической проницаемостью. Были исследованы нанокompозиты ППК-Ag с содержанием наночастиц Ag 0–10,5 об.%. Основные результаты приведены на рис. 2, где *a* и *б* – отображение топографии по-

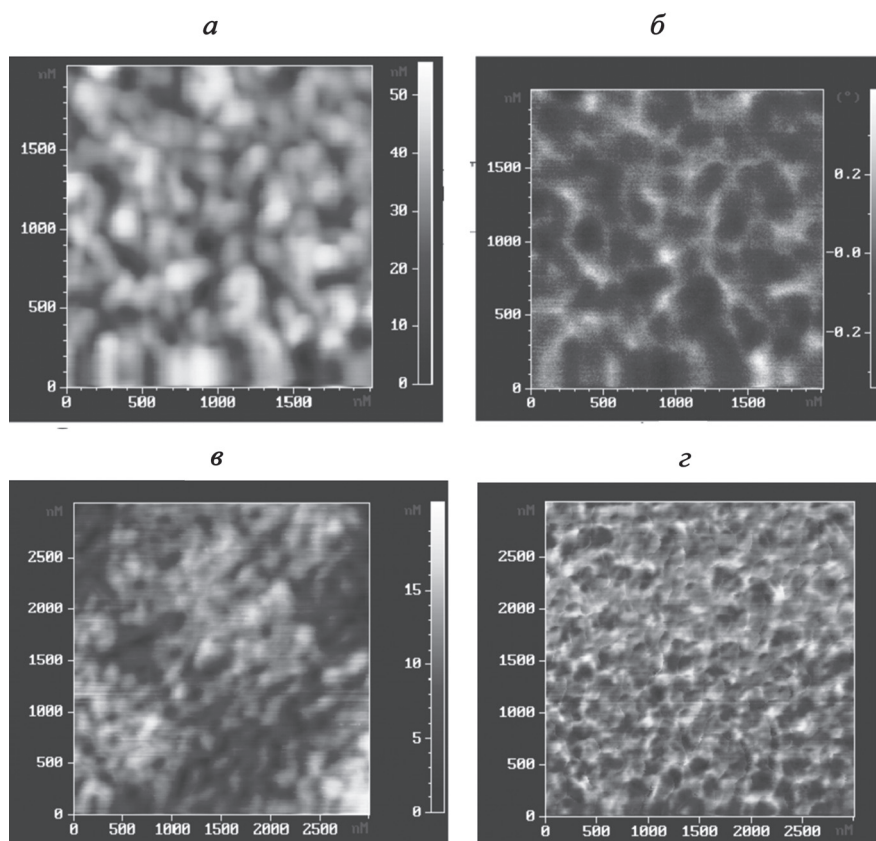


Рис. 2. АСМ и ЭСМ отображения поверхности ППК-Ag: *a* – отображение топографии для 3 об.%Ag; *б* – отображение распределения электростатического потенциала для 3 об.%Ag; *в* – отображение топографии для 7 об.%Ag; *г* – отображение распределения электростатического потенциала для 7 об.%Ag

верхности. Исследование топографии показало наличие глобулярной структуры полимерной матрицы со средним размером глобул, равным 200 нм. Было обнаружено, что размер глобул остается постоянным при росте содержания серебра в нанокompозите. На рис. 2, б, г показано распределения электростатического потенциала по поверхности, светлые участки на рисунках соответствуют областям нанокompозита, содержащим распределенные наночастицы Ag. Из рис. 2 видно, что такие участки расположены вне глобул в межглобулярном объеме нанокompозита ППК–Ag.

Исследование микроструктуры ППК–Ag в объеме

Микроструктуру ППК–Ag в объеме исследовали с помощью просвечивающей растровой электронной микроскопии [5] (прибор «Supra 50 VP» фирмы «LEO»). На рис. 3 показано, что размер наночастиц Ag составляет 1–12 нм. Результат постоянен для всех концентраций наночастиц серебра. Но характер распределения наночастиц неясен и требует дополнительных исследований.

Светорассеяние в ППК–Ag

Для измерения светорассеяния был создан специальный стенд на основе гониометра. Схема стенда приведена на рис. 4.

Использование фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) для регистрации сигнала обеспечивает точность и большой динамический диапазон (5 порядков) измерений. Изоляционный короб позволяет убрать влияние засветок и увеличить диапазон измерений. Стенд позволяет измерять индикатрисы светорассеяния различных покрытий на разной длине

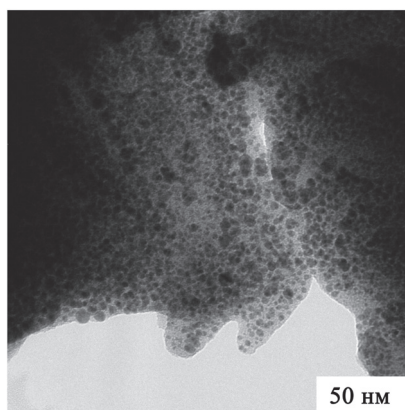


Рис. 3. Микроструктура нанокompозита ППК – 3 об.% Ag

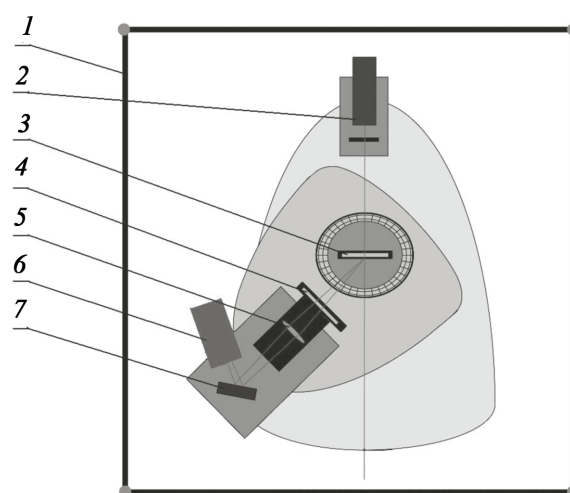


Рис. 4. Схема стенда для измерения светорассеяния: 1 – светоизоляционный короб, 2 – лазер He–Ne, 3 – образец, 4 – диафрагма, 5 – линза, 6 – ФЭУ, 7 – зеркало

возбуждения. Модификация стенда с использованием интегрирующей сферы позволяет измерять интегральное светорассеяние. В эксперименте измеряли светорассеяние покрытий ППК–Ag с содержанием серебра 0–10,5 об.% на кварцевых подложках. Толщина покрытий составляла около 300 нм. Измерения проводили на длине волны излучения лазера 630 нм. Излучение проходило через образцы по нормали по схеме, показанной на рис. 5. Были получены индикатрисы светорассеяния покрытий ППК–Ag, содержащие наночастицы серебра (3,5–10,5 об.%) и ППК (рис. 5).

Индикатрисы светорассеяния имеют сложную форму с лепестками, которая характерна для металлополимерных нанокompозитов. Форма лепестков, их число и положение зависят от содержания серебра и характера его распределения в нанокompозите. Для ППК–Ag наблюдали образование боковых лепестков, размер которых растет при увеличении содержания серебра до 6 об.%, а затем уменьшается. Измерения интегрального рассеяния, результаты которого представлены на рис. 6, показали, что концентрационная зависимость интегрального светорассеяния имеет максимум при содержании серебра 6 об.%.

Из полученных ранее данных о микроструктуре ППК–Ag нельзя сделать вывод о характере распределения наночастиц в объеме полимерной матрицы, тогда как эта характеристика является важной для формирования оптических свойств материала. Из ранее полученных результатов АСМ нам известно, что полимерная матрица является глобулярной. Если бы

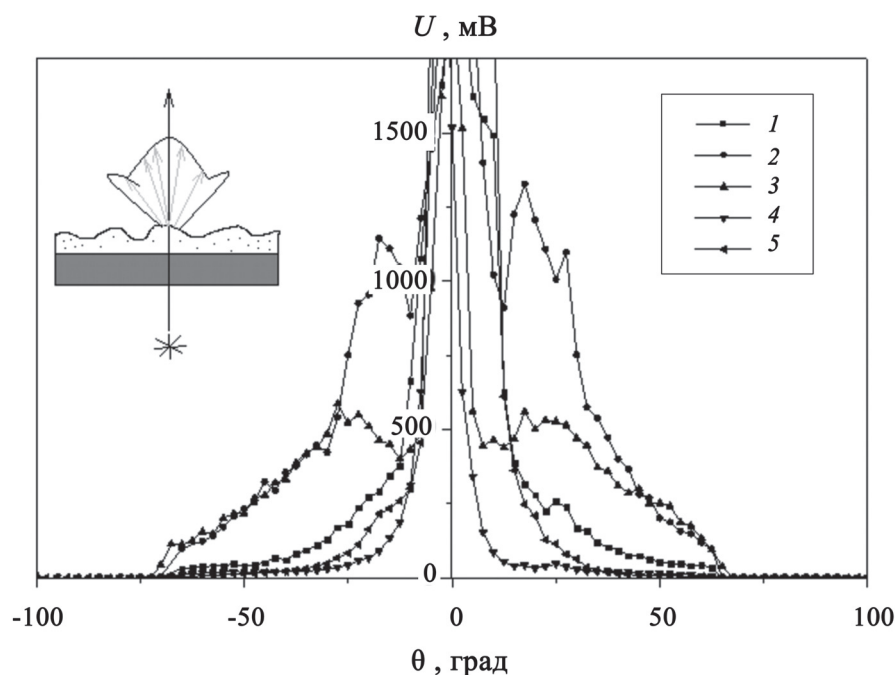


Рис. 5. Индикатрисы светорассеяния ППК–Ag (содержание Ag, %: 1 – 3,5; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10,5) и ППК (5)

наночастицы были равномерно распределены в объеме матрицы, то зависимость интегрального рассеяния нанокompозита была бы линейно возрастающей, тогда как в действительности она характеризуется максимумом при содержании наночастиц серебра 6 об.%.

Для анализа полученных индикатрис использовали программную среду MiePlot. Расчеты проведены на основании предположения, что основным рассеивающим элементом структуры являются не отдельные наночастицы, а межглобулярный объем, заключающий в себе смесь наночастиц серебра и ППК. Эффективные оптические параметры такого объема должны отличаться от эффективных параметров всего нанокompозита. Если предположить, что размер межглобулярного объема (f) составляет 15% от общего объема, то содержание наночастиц серебра в межглобулярном объеме составит $p = p_0/f$, где p_0 – общее содержание наночастиц серебра в нанокompозите. Воспользовавшись формулой Гарнетта [6]

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + 3p\varepsilon_m\varepsilon_i / ((\varepsilon_i + 2\varepsilon_m) - p(\varepsilon_i - \varepsilon_m)),$$

где ε_m – диэлектрическая проницаемость ППК, ε_i – диэлектрическая проницаемость серебра, мы рассчитали оптические константы, коэффициенты преломления (n) и экстинкции (k), для межглобулярных объемов. Использование формулы Гарнетта обусловлено тем обстоятельством, что наночастицы в межглобулярном объеме находятся в поле

друг друга, но при этом не наблюдается существования порога перколяции при росте содержания серебра в матрице, как видно из результатов [5]. Результаты расчета оптических параметров приведены в табл. 1.

Программная среда MiePlot предназначена для расчета индикатрис светорассеяния композитов в непоглощающих матрицах по теории Ми. В нашем случае она может быть использована для каче-

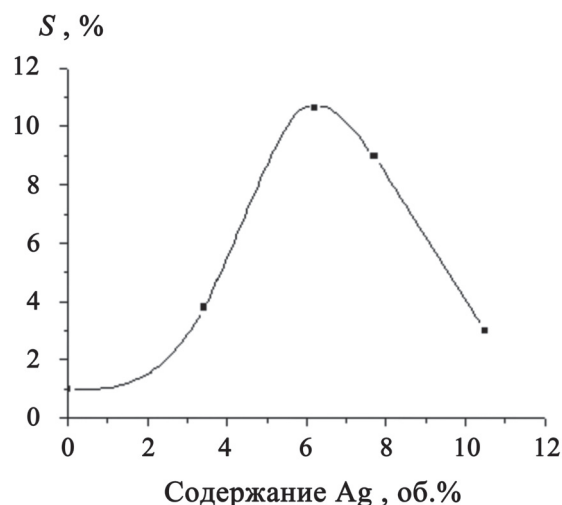


Рис. 6. Экспериментальная концентрационная зависимость интегрального светорассеяния ППК–Ag и ППК

Оптические параметры межглобулярных объемов

$P_0, \%$	$P, \%$	n	k
3,5	23	3,2	0,1
6	40	4,1	0,3
8	53	6,1	4,3
10,5	70	0,9	3

ственного анализа микроструктуры металлополимерного нанокompозита.

Сделан предварительный расчет рассеяния модели ППК–Ag, в которой рассеивают наночастицы серебра (в размерном диапазоне 2–12 нм), равномерно распределенные по всему объему полимерной матрицы. В этом случае величина рассеяния на несколько порядков меньше по сравнению с наблюдаемой в эксперименте, а форма кривых совершенно не соответствует экспериментально обнаруженной. Этот результат послужил косвенным доказательством того, что в действительности микроструктура нанокompозита сложнее, чем равномерно распределенные в его объеме наночастицы.

В главном расчете использовали предположение, что средний эффективный размер межглобулярного рассеивающего объема составлял примерно 0,5 мкм. Такое значение следует из оценки геометрических параметров элементов микроструктуры нанокompозита из данных атомно-силовой микроскопии. Были получены результаты моделирования индикатрис светорассеяния, показанные на рис. 7, а в виде индикатрис для каждой концентрации серебра и на рис. 7, б в виде концентрационной зависимости интегрального светорассеяния.

Форма рассчитанных индикатрис, интенсивность лепестков и их положение соответствуют экспериментальным данным. Следовательно, сделанное предположение о микроструктуре нанокompозитов и о характере распределения в полимерной матрице наночастиц серебра является верным. Рассчитанная зависимость интегрального рассеяния совпадает с экспериментально полученной и

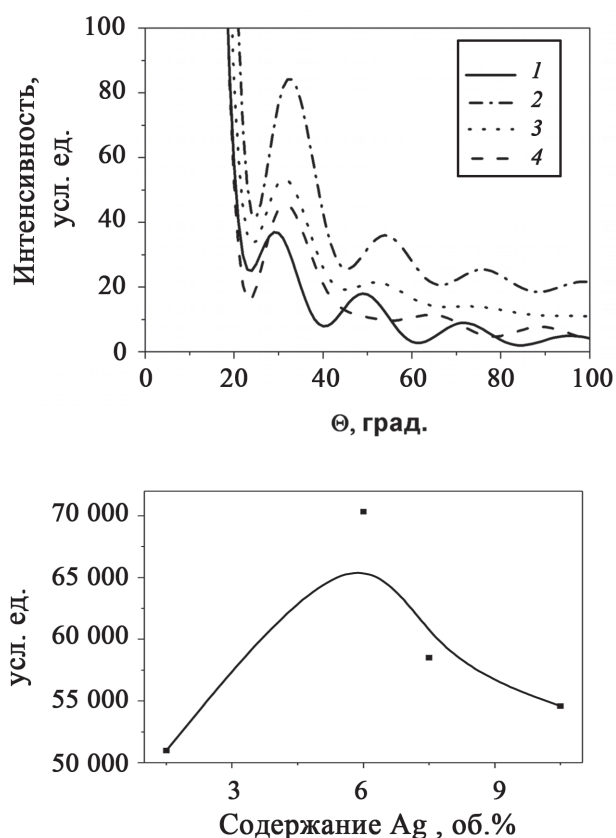


Рис. 7. а) Индикатрисы рассеяния ППК–Ag, рассчитанные по теории Ми; б) концентрационная зависимость интегрального рассеяния, рассчитанная из результатов моделирования

также характеризуется максимумом при содержании серебра 6 об. %

Таким образом, анализ индикатрис светорассеяния сложных нанокompозитов с помощью теории Ми позволяет определять характер распределения неоднородностей в объеме полимерной матрицы.

Модель микроструктуры нанокompозита ППК–Ag можно представить в виде совокупности рассеивающих объемов размером до 0,5 мкм, образованных межглобулярными объемами, заполненными наночастицами серебра, отделенными друг от друга молекулами полимера .

Благодарим Алексея Петровича Виноградова за участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avasthi D.K., Mishra Y.K., Kabiraj D., Lalla N.P., Pivin J.C. // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 125604.
2. Гусев А.В., Маилян К.А., Пибалк А.В., Рыжиков И.А., Чвалун С.Н. // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 7. P. 875.
3. Степанов А.Л. // Журнал технической физики. 2004. Т. 74. № 2. P. 1.
4. Takele H., Greve H., Pochstein C., Zaporozhchenko V., Faupel F. Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 3499.
5. Богинская И.А., Гусев А.В., Маилян К.А., Озерин С.А.,

Пебалк А.В., Рыжиков И.А., Седова М.В., Чвалун С.Н. // Радиотехника и электроника. 2011. Т. 56. № 1. С. 1. 6. Виноградов А.П. // Электродинамика композитных материалов. М., 2001. (<http://www.ozon.ru/brand/857102/>).

Поступила в редакцию 10.10.14.

**APPLICATION OF THE METHOD OF ANALYSIS FOR SCATTERING
INDICATRIXES MICROSTRUCTURE NANOCOMPOSITES
POLIPARAKSILILEN–SILVER**

**I.A. Boginskaya, I.V. Bykov, A.V. Gysev, A.V. Dorofeenko, K.A. Mailyan, I.A. Ryzhikov,
M.V. Sedova**

(ITAE RAS, Moscow, e-mail: nanocom@yandex.ru)

A comprehensive study of the microstructure of nanocomposites polyparaxylylene – silver (PPX-Ag) with using the method of light scattering indicatrix analysis was made. Was created stand for measurements of light scattering indicatrix and integral light scattering. Theoretical calculations of the scattering indicatrixes PPX–Ag with using Mie theory, taking into account features of the nanocomposite microstructure was done. Obtained good agree between the experimental and theoretical studies of the scattering PPX–Ag.

Key words: light scattering indicatrix, metal polymer composite, poly-p-xylylene, Mie's theory.

Сведения об авторах: *Богинская Ирина Анатольевна* – науч. сотр. ИТПЭ РАН, канд. техн. наук (sokher@mail.ru); *Быков Игорь Валентинович* – ст. науч. сотр. ИТПЭ РАН (bykov.i.v@yandex.ru); *Гусев Алексей Васильевич* – ст. науч. сотр. ИТПЭ РАН, канд. техн. наук (4839356@mail.ru); *Дорофеев Александр Викторович* – вед. науч. сотр. ИТПЭ РАН, канд. физ.-мат. наук (asdf@mail.ru); *Маилян Карен Андраникович* – ст. науч. сотр. ИТПЭ РАН, канд. хим. наук (nanocom@mail.ru); *Рыжиков Илья Анатольевич* – зав. лаб. № 4 ИТПЭ РАН, канд. техн. наук (nanocom@mail.ru); *Седова Марина Владимировна* – вед. науч. сотр. ИТПЭ РАН, канд. техн. наук (nanocom@mail.ru).