

На правах рукописи

Фионов Александр Сергеевич



**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ
НАНОЧАСТИЦ И МАТРИЦЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЗАДАЧАХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СОВМЕСТИМОСТИ**

05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН и Учреждении Российской академии наук Институте радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Юрков Глеб Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Калита Василий Иванович
доктор технических наук, профессор
Науменко Владимир Юрьевич

Ведущая организация: Саратовский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского

Защита состоится 28 марта 2012 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.02 при ИМЕТ РАН (Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 49, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 49

Автореферат разослан «___» _____ 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук



Шелест А.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Важным условием развития радиотехники и радиоэлектроники является необходимость разработки и исследования свойств новых композиционных материалов. Наиболее обширным классом материалов радиоэлектронной техники являются диэлектрические материалы. По функциональному назначению диэлектрические материалы условно подразделяются на конструкционные, изоляционные, магнитоэлектрические, отдельно следует выделить класс материалов для обеспечения электромагнитной совместимости – радиопрозрачные, радиопоглощающие и экранирующие.

В настоящее время диэлектрические материалы в большинстве своем разрабатываются на основе высокомолекулярных соединений – полимеров, основными преимуществами которых являются низкая стоимость, технологичность, высокие диэлектрические свойства, хорошая совместимость с различными наполнителями при создании композиционных материалов.

Бурное развитие нанотехнологии открывает новые подходы к созданию радиотехнических материалов. Нанотехнология - междисциплинарное направление, целью которого является создание, изучение и применение малых объектов с размерами, не превышающими сотен нанометров, называемых наночастицами. Наночастицы обладают уникальными физическими и химическими свойствами, существенно отличающимися от свойств соответствующих компактных материалов. Большинство материалов на основе металлосодержащих наночастиц термодинамически нестабильно. Для стабилизации наночастиц можно использовать различные полимеры, например полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, и другие. Эти полимеры имеют сравнительно высокую термическую стойкость, уникальные реологические свойства и высокую диэлектрическую прочность, химически инертны и технологичны, что позволяет изготавливать из них изделия необходимой формы и размера. Нанокompозиты на основе полимеров, содержащих наночастицы, обладают рядом интересных магнитных и электрофизических свойств, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Благодаря совокупности своих свойств композиционные материалы на основе металлосодержащих наночастиц в полимерной матрице являются перспективными для применения в задачах электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения. Применение таких композиционных материалов в микроволновой аппаратуре в качестве распределенных

нелинейных элементов (заполнение волноводных трактов и резонаторов, тонкопленочное покрытие, электромагнитные экраны и т.д.) позволит разработать целый ряд новых устройств для преобразования электромагнитных сигналов и элементы активной стелс-технологии.

Таким образом, актуальность и важность решения вышеназванных научных и прикладных проблем в области физической химии полимеров и композиционных наноматериалов обусловили проведение данной многоплановой работы по созданию композиционных материалов на основе ПЭВД и металлсодержащих наночастиц (МСН).

Разрабатываемая тема включена в планы научно-исследовательских работ Учреждения Российской академии наук Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН и Учреждения Российской академии наук Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты РФФИ 07-03-00885, 07-08-00523, 08-08-90250_Узб, 11-07-00278, 11-08-00015); Программами Отделения химии и наук о материалах РАН и Программами Президиума РАН; Международным научно-техническим центром (гранты № 1991 и 3457); Федеральным агентством по науке и инновациям (госконтракт № 02.513.11.3373).

Цели и задачи исследования. Целью настоящей работы является разработка новых композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления (ПЭВД), для применения в задачах электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения. Исходя из обозначенной цели, решались следующие **задачи**:

1) Осуществление синтеза композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц различного состава и массового содержания металла, стабилизированных в матрице ПЭВД. Разработка технологических режимов при изготовлении композиционных материалов;

2) Проведение комплексных исследований состава и структуры полученных композиционных материалов методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, EXAFS и мессбауэровской спектроскопии, электронного магнитного резонанса и другими, а также анализ результатов этих исследований;

3) Исследование электрических, магнитных и электромагнитных свойств полу-

ченных композиционных материалов при постоянном токе, в области низких частот и в диапазоне СВЧ;

4) Изучение возможности применения полученных композиционных материалов в задачах электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения.

Научная новизна работы

1. Методом термического разложения металлсодержащих соединений впервые получены композиционные материалы на основе Pb-, Bi-, Re-содержащих наночастиц и наночастиц NiFe_2O_4 , CeO_2 и полиэтиленовой матрицы.

2. Изучены закономерности физико-химических процессов получения композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц и матрицы ПЭВД и изделий из них для применения в задачах электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения. Исследовано влияние технологических параметров на размеры, состав и структуру наночастиц, а также электрофизические и магнитные свойства композиционных наноматериалов.

3. Впервые изучено влияние технологических параметров получения композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц и матрицы ПЭВД и изделий из них на свойства композиционных материалов в СВЧ диапазоне.

4. Впервые установлено, что композиционные материалы на основе Fe-, Co-, Bi-, Mo-, Re-, Pb-содержащих наночастиц, а также наночастиц CeO_2 , CdS и NiFe_2O_4 обладают изменяющимися в широких пределах и зависящими от размера, состава и концентрации наночастиц в матрице ПЭВД значениями удельного объемного сопротивления ρ_v ($10^2 \dots 10^{14}$ Ом·м), относительной диэлектрической проницаемости ϵ (2.3...19) в широком диапазоне частот, коэффициентов отражения R (0.01...0.61), ослабления A (0.1...16 дБ) и потерь L (0...0.9) мощности СВЧ излучения при толщине слоя материала 1...3 мм и плотности 1...1.5 г/см³. Подтвержден туннельный механизм электропроводности таких композиционных материалов при концентрациях металлсодержащей компоненты 20 масс. % и выше.

Практическая значимость работы. В рамках настоящей работы было показано, что использование метода термического разложения металлсодержащих соединений в раствор-расплаве ПЭВД позволяет синтезировать композиционные наноматериалы с

различными по составу, структуре и размеру металлсодержащими наночастицами, локализованными в объеме полимера, с концентрацией металлсодержащей компоненты от 1 до 40 массовых процентов. Показана возможность получения заданных магнитных, электрических и электромагнитных характеристик этих материалов.

Композиционные наноматериалы, функциональными (электрические, магнитные и электромагнитные) свойствами которых можно легко управлять посредством изменения состава, структуры, размера и концентрации наночастиц в полимерной матрице, могут найти применение при разработке микроволновой аппаратуры нового поколения и модернизации широкого круга радиоэлектронных устройств: аттенуаторов, эквивалентных нагрузок, фильтров мод и гармоник радиосигнала, для обеспечения эффективной защиты биообъектов от электромагнитного излучения, а также при решении задач помехозащитности, электромагнитной совместимости и формирования адаптивных характеристик радиоэлектронной аппаратуры.

Композиционные наноматериалы, полученные в данной работе, могут быть модельными системами для создания новых электродинамических сред и метаматериалов с необычными электромагнитными характеристиками (туннельный характер электронной проводимости, квантово-механическое взаимодействие с электромагнитным излучением, нелинейные свойства, возможность реализации отрицательных значений диэлектрической и магнитной проницаемостей и др.), которые могут быть использованы при разработке устройств, работающих на новых физических принципах, используя особенности наноразмерного состояния вещества.

Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена использованием современных методов исследования. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах наноматериалов. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, а также с результатами исследований других авторов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Выбор технологических режимов получения композиционных материалов на основе Fe- Co-, Mo-, Pb-, Bi-, Re-содержащих наночастиц, а также наночастиц состава NiFe_2O_4 , CeO_2 и CdS , стабилизированных в матрице ПЭВД, с заданными свойствами в виде порошков и прессованных образцов.

2. Результаты исследований электрических, магнитных и электромагнитных

свойств синтезированных композиционных материалов.

3. Итоги анализа возможного применения полученных композиционных материалов в задачах электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения.

Личный вклад автора. Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Интерпретация основных научных результатов осуществлялась с соавторами публикаций.

Часть результатов получена при совместных исследованиях, а именно: EXAFS методом и рентгеноэмиссионной спектроскопии – с к.ф.-м.н. Козинкиным А.В. (НИИФ ЮФУ); методом мессбауэровской спектроскопии – с к.х.н. Панкратовым Д.А. и д.ф.-м.н., проф. Русаковым В.С. (МГУ); магнитных свойств – с к.ф.-м.н. Кокшаровым Ю.А. и к.ф.-м.н. Овченковым Е.А. (МГУ). Обсуждение экспериментальных аспектов работы и полученных результатов проведено совместно с д.т.н., доц. Юрковым Г.Ю. и к.х.н. Таратановым Н.А. (ИМЕТ РАН); к.ф.-м.н. Колесовым В.В. и к.ф.-м.н. Беляевым Р.В. (ИРЭ им.В.А.Котельникова РАН); к.ф.-м.н. Горшеневым В.Н. (ИБХФ РАН).

Апробация результатов исследования. Основные результаты, изложенные в диссертации, докладывались на следующих российских и международных конференциях: 16-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо 2006), Украина, Севастополь, 11-15 сентября 2006 г.; 17-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо 2007), Украина, Севастополь, 10-14 сентября 2007 г.; XIV Международная научно-техническая конференция «Радиолокация, навигация, связь», Россия, Воронеж, 15-17 апреля 2008 г.; 1-я Международная научная конференция «Наноструктурированные материалы – 2008» (НАНО-2008), Беларусь, Минск, 22-25 апреля 2008 г.; 18-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо 2008), Украина, Севастополь, 8-12 сентября 2008 г.; I Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ-08), Россия, Суздаль, 29 сентября-3 октября 2008 г.; Международная конференция «Наноструктурные системы: технология, структура, свойства, применение», Ужгород, Украина, 13-16 октября 2008 г.; Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90», Россия, Москва, 10-14 ноября 2008 г.; Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009, Россия, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009 г.; In-

ternational Conference «Nanomeeting-2009: Physics, chemistry and application of nanostructures», Minsk, Belarus, 26-29 May 2009; 6-th International ECNP conference on nanostructured polymers & nanocomposites, Spain, Madrid, 28-30 April 2010; 20-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо 2010), Украина, Севастополь, 13-17 сентября 2010 г.; II Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ-2010), Россия, Суздаль, 4-8 октября 2010 г.; 2-я Международная научная конференция "Наноструктурные материалы -2010" (НАНО-2010), Украина, Киев, 19-22 октября 2010 г.; IV Всероссийская конференция по наноматериалам, Россия, Москва, ИМЕТ РАН, 01-04 марта 2011г.; Mediterranean-East-Europe Meeting: Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011), Uzhgorod, Ukraine, 12–14 May 2011; XIII International Conference: Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Ukraine, Ivano-Frankivsk, 16 - 21 May 2011; V Международная научная конференция "Актуальные проблемы физики твердого тела", Беларусь, Минск, 18-21 октября 2011г.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 31 научной работе, из которых 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех основных глав, заключения и списка цитированной литературы, включающего 229 наименований. Объем диссертации составляет 226 страниц машинописного текста и содержит 90 рисунков, 53 таблицы и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основные цели и задачи работы, раскрываются ее структура и содержание.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена применению композиционных материалов в задачах обеспечения электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения, а также композиционным материалам на основе наполненных полимеров. Приведена классификация материалов для обеспечения электромагнитной совместимости по их функциональному назначению, а также основные принципы функционирования таких материалов. Рассмотрены основные типы композиционных материалов на основе наполненных полимеров и методы их изготовления, а также основные методы получения композиционных материалов на основе наночастиц.

Во второй главе охарактеризованы приборы и материалы, используемые при синтезе композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц, стабилизированных в полимерной матрице. Основной целью этапа работы, связанного с синтезом и характеристикой композиционных наноматериалов, было получение широкой номенклатуры композитов на основе металлсодержащих наночастиц, а также определение влияния параметров технологического режима на их состав и структуру.

В качестве матрицы-стабилизатора в данной работе был выбран полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Технология производства и переработки этого полимера хорошо разработана, кроме того он обладает превосходными электрическими свойствами, технологичностью и химической инертностью в большинстве сред и широко используется в изделиях радиоэлектронной техники.

Синтез металлсодержащих наночастиц в матрице ПЭВД был выполнен методом термического разложения металлсодержащих соединений в раствор-расплаве полиэтилен-масло, который также достаточно хорошо отработан. Выбранный метод синтеза позволяет воспроизводимо получать за один цикл до 100 г композиционного материала в виде порошка.

Исследование структуры и состава композиционных наноматериалов было выполнено с помощью комплекса физических и химических методов: просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, EXAFS спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, электронного магнитного резонанса, элементного анализа и др.

В отдельных параграфах главы 2 представлены методики синтеза и результаты исследования состава и структуры композиционных материалов на основе Fe-, Co-, Bi-, Mo-, Re-, Pb-содержащих наночастиц, а также наночастиц состава CeO₂, CdS и NiFe₂O₄, стабилизированных в матрице ПЭВД. Определены исходные соединения, наиболее подходящие для получения наночастиц заданного состава. Разработаны технологические режимы при изготовлении композиционных материалов. Получено 90 порошкообразных и более 120 прессованных образцов в виде таблеток.

Ниже на примере Co-, Fe- и Mo-содержащих композитов при помощи комплекса физико-химических методов (ПЭМ, РФА, EXAFS, мессбауэровской спектроскопии и др.) продемонстрировано, каким образом технологические режимы изготовления могут оказывать влияние на состав, размер и строение наночастиц и нанокомпозитов.

Для получения *кобальтсодержащих наночастиц* был использован процесс тер-

мического разложения ацетата $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и формиата $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ кобальта. Полученные композиты представляли собой порошки от темно-серого до коричневого цвета, в зависимости от природы образующихся кобальтсодержащих наночастиц и их размеров, массовая доля кобальта S_{Co} в образцах составила 4...30 масс. %.

Дифрактограммы образцов, синтезированных из ацетата кобальта (II), представлены на рис. 1. Дифрактограмма, материалов синтезированных при 250°C (рис. 1 а), представляла собой набор интенсивных рефлексов, относящихся к полимерной матрице, и малоинтенсивные рефлексы, относящиеся к металлсодержащей компоненте, согласно которым в образце присутствует оксид кобальта (II). На дифрактограмме образца, полученного терморазложением ацетата кобальта (II) при 300°C (рис. 1 б), наблюдались интенсивные рефлексы, которые можно отнести к CoO , а также набор менее интенсивных рефлексов, которые можно отнести к металлическому кобальту Co и оксиду кобальта Co_3O_4 . По виду рентгенограммы можно предположить, что основной компонентой является CoO .

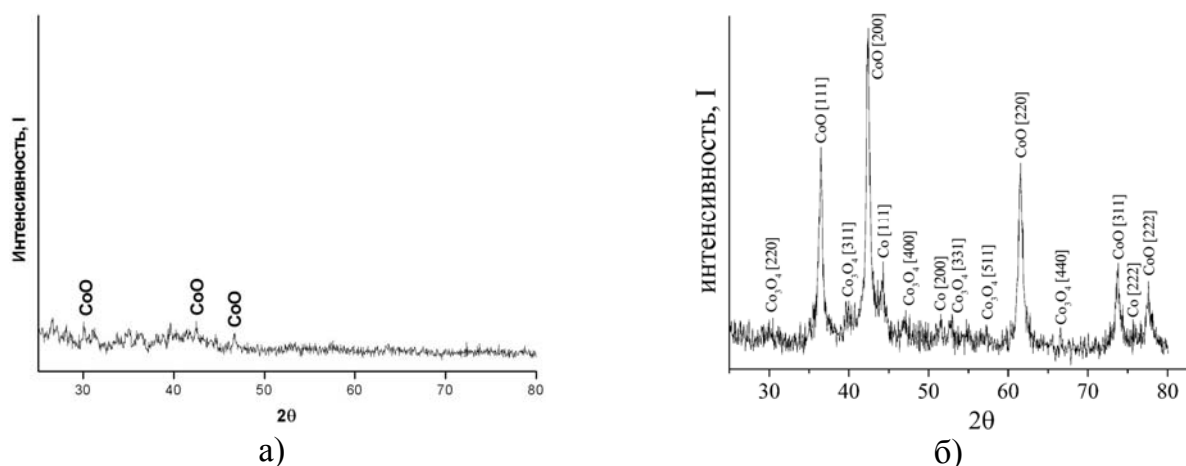


Рис. 1. Дифрактограммы кобальтсодержащих наноматериалов, синтезированных терморазложением ацетата кобальта: а) при 250°C ; б) 300°C .

Значительное уширение линий дифракционной картины, и малое количество интенсивных рефлексов, а также наложение дифракционных максимумов на ряде дифрактограмм образцов являются характерными особенностями наночастиц, стабилизированных в матрицах-стабилизаторах. К сожалению, эти факторы препятствуют однозначному определению состава наночастиц методом РФА в рассмотренных случаях, а также установлению точного соотношения компонент в образцах.

Для подтверждения наличия наночастиц в исследуемом материале была использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). На рис. 2 представлена микрофотография наночастиц кобальта, синтезированных термическим разложением формиата

кобальта. Согласно результатам ПЭМ, размер металлических частиц, находящихся в исследуемых образцах, составляет 3.9 ± 0.9 нм.

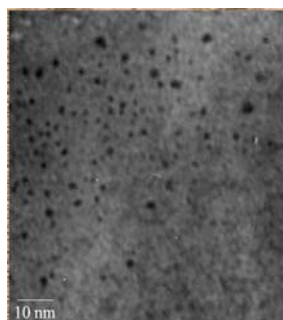


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ для образца Co+ПЭВД, средний размер наночастиц 3.9 ± 0.9 нм.

Получение **железосодержащих наночастиц** осуществлялось разложением железосодержащих прекурсоров, таких как пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ацетат железа (III) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, формиат железа (III) $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ и оксалат железа (II) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Концентрация железосодержащей компоненты C_{Fe} в композиционных материалах составляла 1...35 масс. %. Для каждого прекурсора подбирался подходящий растворитель, и выбиралась температура, при которой осуществлялось термическое разложение. Наибольшее внимание было уделено синтезу железосодержащих наночастиц из пентакарбонила железа.

В зависимости от условий синтеза полимерные матрицы обычно содержат железо в виде металла, карбидов, оксидов (присутствуют всегда, и, как правило, в суперпарамагнитном состоянии). Содержание в композитах тех или иных компонентов зависит от ряда факторов, в том числе: условий синтеза (температура, скорость смешения компонентов и др.), общего содержания металла, используемой полимерной матрицы и т.п. Как правило, с увеличением общего содержания железа в материале увеличивается содержание карбидов железа.

Возможная разница в составе и строении железосодержащих наночастиц, стабилизированных в матрице ПЭВД, синтезированных из пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ выявлена при помощи анализа мессбауэровских спектров образцов из двух различных технологических серий. На рис. 3 представлены мессбауэровские спектры образцов с одинаковым содержанием железа $C_{\text{Fe}} = 10$ масс. %. При этом установлено:

- массовая доля α -железа (металлического ядра) в составе наночастиц для серии 1 (рис. 2.9-а) составила 20% (размер железного ядра - порядка 1 нм и оно явно выражено), для серии 2 (рис. 2.9-б) – меньше 5% (металлическое ядро очень слабо выражено).

- оставшаяся часть железа входит в состав наночастиц в виде оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в примерно равных долях. Оба оксида образуют аморфную оболочку вокруг ме-

таллического ядра (отсутствует «массивная» оксидная фаза).

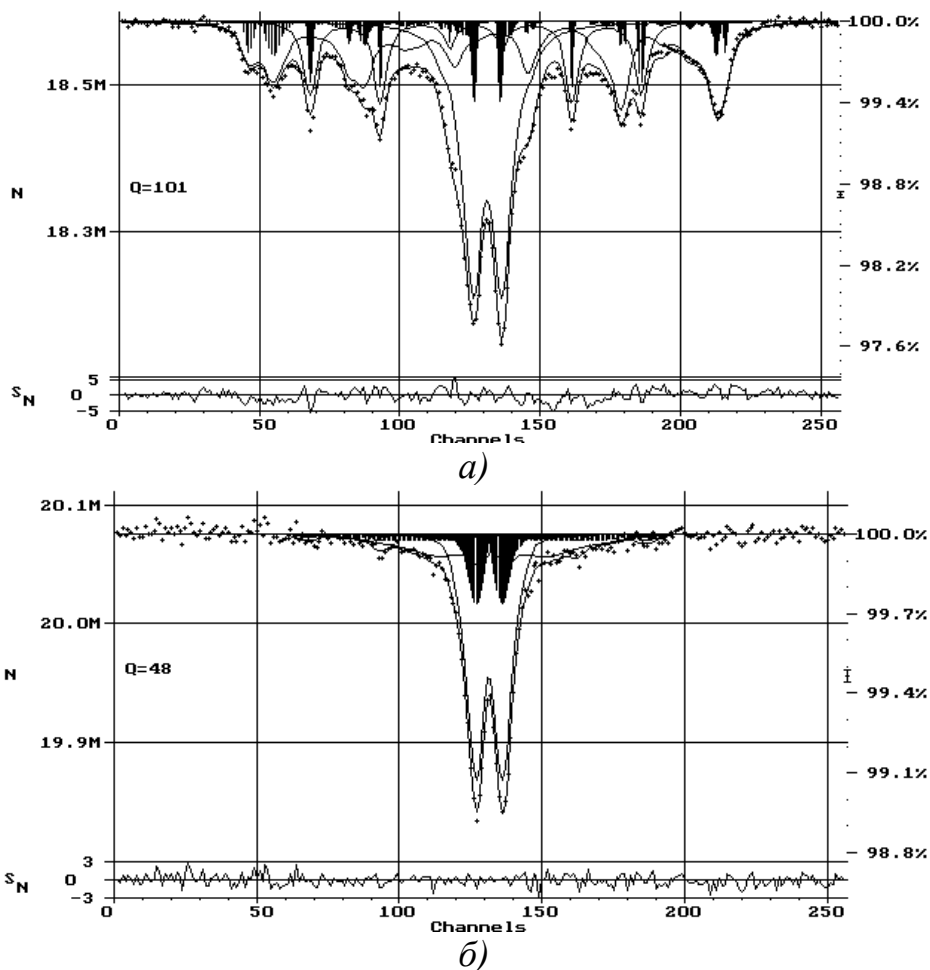


Рис. 3. Мессбауэровские спектры нанокomпозитов на основе железосодержащих наночастиц и матрицы ПЭВД с *core-shell* структурой

Более высокое содержание оксидной фазы в образцах серии 2 связано с окислением металлического железа, восстановленного в процессе реакции термического разложения прекурсора. Варьируя условия синтеза композитов, можно контролировать в них содержание тех или иных компонент. Однако, если образование карбидов железа возможно только на стадии синтеза композитов, то образование его оксидов возможно как в процессе синтеза (когда источником кислорода служит оксид углерода (II)), так и впоследствии, при взаимодействии наночастиц металлов с кислородом воздуха.

Для синтеза **молибденсодержащих наночастиц** использовались растворы карбонила молибдена $Mo(CO)_6$ в бензоле. На рис. 4 представлены ПЭМ изображения и гистограммы распределения наночастиц по размерам в полимерной матрице с различной концентрацией молибдена C_{Mo} в композите. На рисунке четко видны черные области, состоящие из сферических металлсодержащих наночастиц на сером фоне (полимерная матрица); средний диаметр составляет 3...5 нм с отклонением 0.7...0.9 нм.

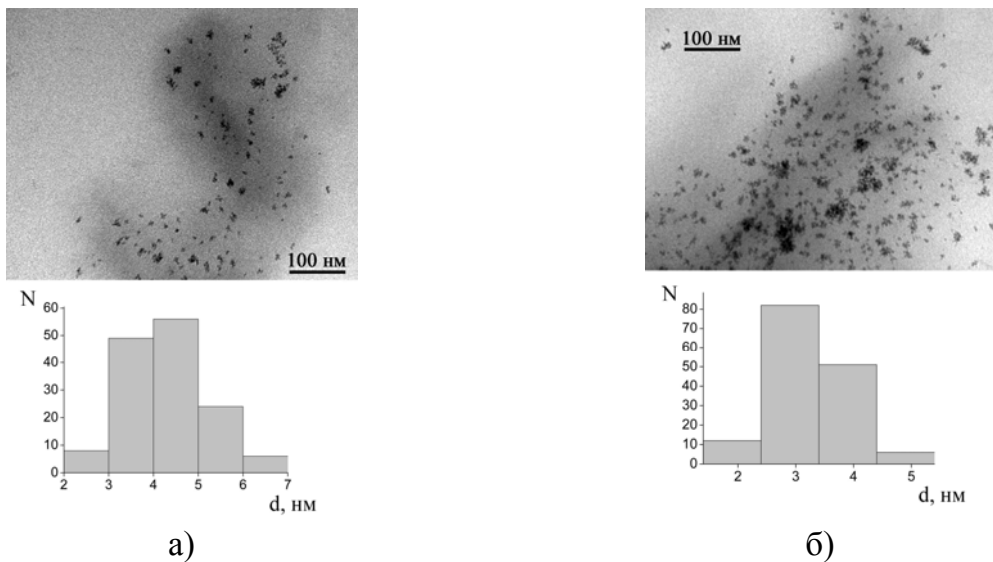


Рис. 4. ПЭМ изображения и гистограммы распределения наночастиц по размерам в композиционных материалах с C_{Mo} : а) 1 масс. %, б) 20 масс. %.

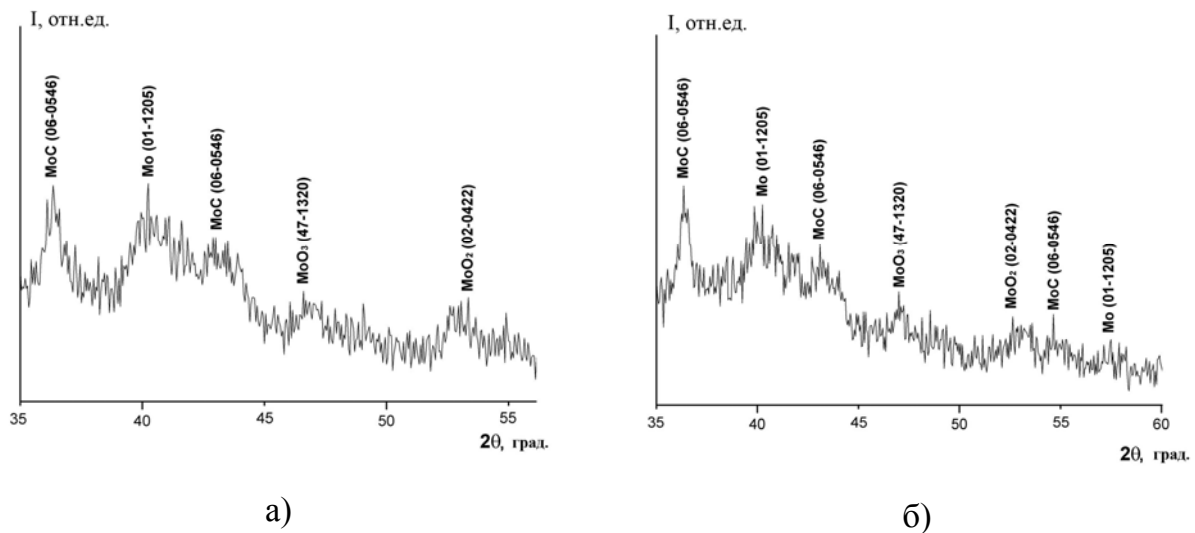


Рис. 5. Дифрактограммы РФА композиционных наноматериалов с C_{Mo} : а) 1 масс. %, б) 20 масс. %.

На рис. 5 представлены дифрактограммы РФА молибденсодержащих образцов. На дифрактограммах наблюдаются рефлексы, характерные для Mo, MoC, MoO₃, MoO₂. Наличие карбида и оксидов молибдена можно объяснить особенностью роста молибденосодержащих частиц, образующихся при разложении карбонила молибдена.

С помощью метода EXAFS проанализирована структура наночастиц, синтезированных терморазложением карбонила молибдена. На рис. 6 приведены модули Фурье-преобразования (МФП) нормализованных EXAFS спектров для синтезированных образцов Mo-01...Mo-03 и металлического Mo.

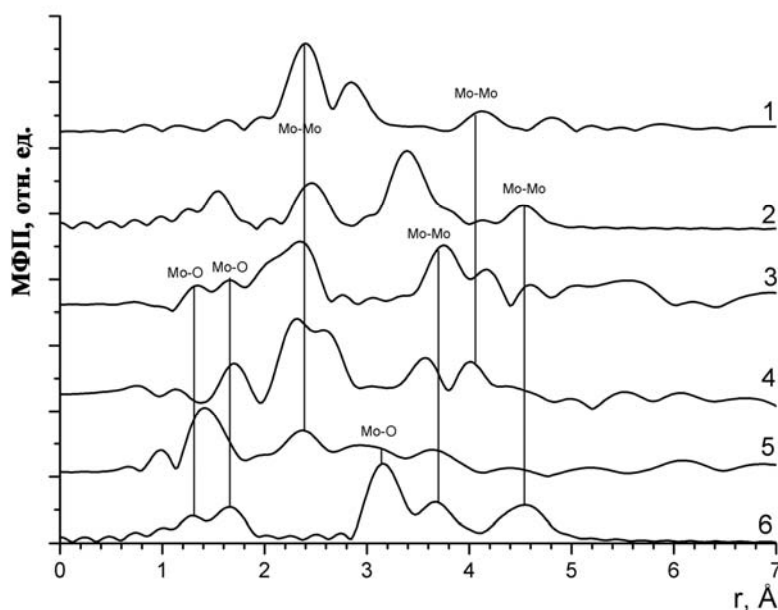


Рис. 6. Модули Фурье преобразования нормализованных EXAFS: 1- металлического Mo; 2- Mo_2C ; 3, 4 и 5- молибденсодержащих наночастиц, соответственно образцов Mo-01...Mo-03; 6- стандарта MoO_3 .

На МФП всех образцов Mo, стабилизированных в полиэтиленовой матрице, присутствуют максимумы, обусловленные проявлением ближайших координационных сфер, состоящих из легких атомов C/O. Как видно из рис. 7, МФП исследованных образцов не имеют тех особенностей, которые проявляются в МФП карбида молибдена, что позволяет сделать вывод об отсутствии карбидных фаз в исследованных образцах при небольших весовых концентрациях металла в матрице. В тоже время на МФП образцов присутствуют максимумы, близкие к значениям для MoO_3 . Присутствие атомов кислорода в первой КС можно допустить, поскольку доказана возможность окисления наночастиц металлов в полимерных матрицах.

Отличительной особенностью МФП исследованных образцов является наличие максимума, соответствующего координационной сфере, состоящей из атомов Mo, которая проявляется в МФП металлического Mo, и отсутствует в МФП оксида молибдена. Во всех исследованных композиционных материалах проявляется координационная сфера Mo-Mo с межатомными расстояниями близкими к расстояниям первой координационной сферы в металлическом молибдене. Кроме того, во всех исследуемых образцах этот максимум либо асимметричен, либо расщепляется на два, что свидетельствует о наличии в этой сфере двух или нескольких близких расстояний Mo-Mo, такие близкие расстояния имеют место и в металлическом молибдене.

Необходимо отметить, что выбранный метод синтеза позволяет получать образцы композиционных материалов в виде порошков. Для исследования электрических, магнитных и электромагнитных свойств синтезированных композиционных материалов из полученных порошков необходимо было научиться изготавливать образцы в форме таблеток. В технологии переработки пластмасс этот процесс называется формованием. Формование изделий происходит в результате сжатия заготовок пуансоном. При этом заготовки обычно нагревают до температуры, при которой они находятся в вязкотекучем состоянии.

В данной работе для изготовления блочных образцов была разработана методика прессования предварительно нагретого материала. Стальную пресс-форму с навеской композитного порошка нагревали в муфельной электропечи до температуры $T_{\text{нагр}} = 230...280^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, выдерживали при $T_{\text{нагр}}$ в течение $10...30$ мин, а затем помещали под ручной винтовой пресс с усилием прессования 6 кН. Температура $T_{\text{нагр}}$ подбиралась экспериментально таким образом, чтобы перевести порошок в вязкотекучее состояние. Охлаждение проводили под прессом с естественной скоростью в комнатных условиях. В результате получали блочные образцы диаметром $15...25$ мм, толщиной $1...3$ мм, однородные по плотности с гладкой поверхностью.

Третья глава посвящена исследованию электрических и магнитных свойств синтезированных композиционных материалов. В ней описаны методы измерений и представлены результаты исследований удельного объемного сопротивления ρ_V , диэлектрической проницаемости ϵ и магнитных характеристик композиционных материалов. Результаты исследований показали, что эти характеристики определяются составом, размером и строением наночастиц и нанокомпозитов на их основе.

На рис. 7-а представлен характерный вид зависимости сопротивления образца от времени выдержки под напряжением на примере образца $Fe-03$ ($C_{Fe} = 20$ масс. %), синтезированного из формиата железа (III), а также вольтамперная характеристика (ВАХ) этого образца при напряжениях $100...1000$ В (рис. 7-б) в логарифмических координатах.

Зависимости, представленные на рис. 7-а (кривые 1 и 2), характерны для полимерных диэлектриков с ионным механизмом электропроводности. Согласно литературным данным при достаточной концентрации наночастиц и напряженности приложенного электрического поля в дисперсно-наполненном композиционном материале может возникать туннельная электронная проводимость. Наличие такого механизма электропро-

водности при напряженностях поля выше 1 МВ/м в образце *Fe-03* подтверждается наличием линейного участка на ВАХ.

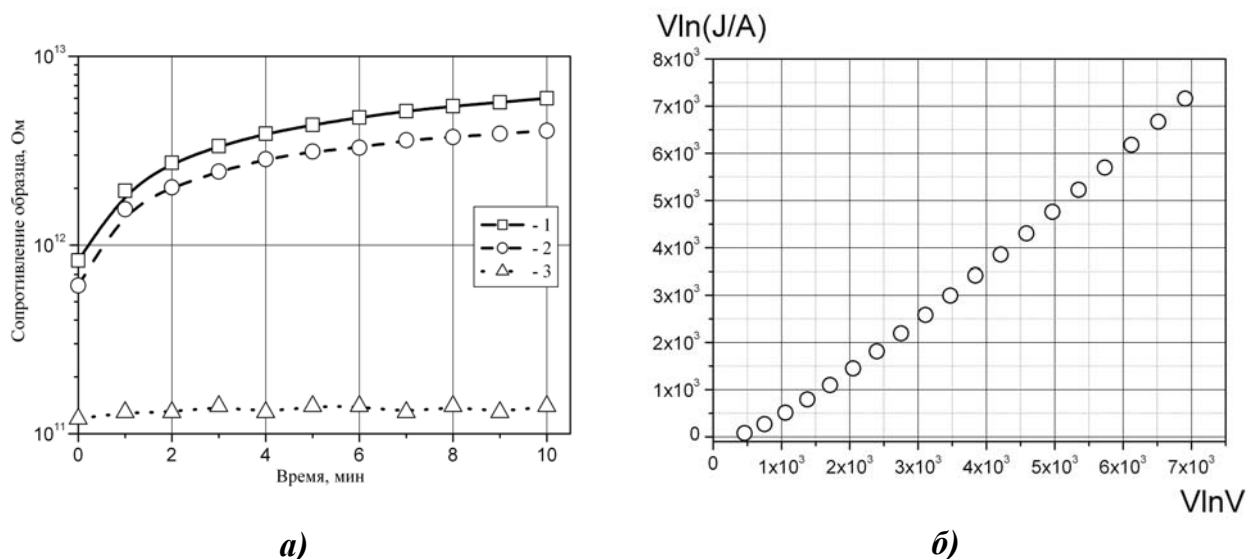


Рис. 7. а) Зависимость сопротивления образца *Fe-03* от времени при различных рабочих напряжениях: 1 – 10 В; 2 – 100 В; 3 – 1000 В; б) ВАХ образца.

Исследования электропроводности, выполненные с образцами композитов на основе Мо-, Re-, Pb-, Bi-содержащих наночастиц, а также наночастиц состава CeO_2 и CdS показали, что такие композиты сохраняют высокие значения ρ_V ($\approx 10^{12} \dots 10^{14}$ Ом·м) для всех синтезированных концентраций.

В работе удалось получить блочные образцы композитов на основе железо- и кобальтсодержащих наночастиц с низкими значениями ρ_V ($\approx 10^2$ Ом·м). Эти образцы были получены термическим разложением формиатов ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Co}} = 30$ масс. %), они содержат относительно крупные наночастицы ($d_{\text{ср}} \approx 8$ нм) с выраженным металлическим ядром. Такие значения электропроводности характерны для материалов, имеющих гранулированную структуру с плохим контактом между гранулами, имеющими собственную электронную проводимость, что может иметь место и в полиэтилене, содержащем наночастицы Fe и Co с относительно высокой концентрацией металла. Существует предположение, что в материалах такой структуры может быть реализована высокотемпературная сверхпроводимость, кроме того, они перспективны для разработки нелинейных компонентов СВЧ диапазона.

Исследования ϵ показали (табл. 1), что введение наночастиц в матрицу ПЭВД в большинстве случаев приводит к ее увеличению (в диапазоне 2.3...19). При этом наблюдается возрастание ϵ при увеличении концентрации металлсодержащей компоненты. Зависимость ϵ от концентрации при $C \approx 1 \dots 10$ масс. % выражена слабо, что может быть

связано с особенностями перестройки структуры полимерной матрицы при введении в нее металлсодержащих наночастиц.

Табл. 1. Результаты измерения ϵ композиционных наноматериалов.

| Образец | $C_{\text{Мет}}$, масс. % | ϵ ($f_{\text{раб}} = 1 \text{ кГц}$) | ϵ ($f_{\text{раб}} = 1 \text{ МГц}$) | $d_{\text{ср}}$, нм |
|--|-------------------------------|--|--|----------------------|
| Полиэтилен | 0 | 2.36 | 2.25 | - |
| <i>Fe-01</i> из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | 5 | 2.98 | 2.69 | 4.9 |
| <i>Fe-02</i> из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | 10 | 3.63 | 3.32 | 5.1 |
| <i>Fe-03</i> из $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ | 20 | 4.52 | 3.56 | 11.5 |
| <i>Fe-04</i> из FeC_2O_4 | 20 | 3.67 | 3.37 | 2.4 |
| <i>Co-01</i> из $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 20 | 3.96 | 3.01 | 8.3 |
| <i>Co-02</i> из $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ | 30 | 8.84 | 4.9 | 4.0 |
| <i>Co-03</i> из $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ | 30 | 18.9 | 17.7 | 4.0 |
| <i>Mo-01</i> из $\text{Mo}(\text{CO})_6$ | 7 | 2.39 | 2.28 | 3.0 |
| <i>Mo-02</i> из $\text{Mo}(\text{CO})_6$ | 20 | 2.55 | 2.37 | 3.0 |
| <i>Pb-02</i> из $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 10 | 2.40 | 2.32 | 5.0 |
| <i>Re-01</i> из $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OCH}_3)_6$ | 5 | 2.77 | 2.68 | 15.0 |
| <i>Re-02</i> из NH_4ReO_4 | 5 | 2.35 | 2.24 | 15.0 |
| <i>Re-03</i> из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ | 5 | 2.49 | 2.35 | 15.0 |
| <i>Re-04</i> из $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}$ | 5 | 2.68 | 2.39 | 15.0 |
| <i>Re-05</i> из $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ | 5 | 2.44 | 2.37 | 15.0 |

Характерная концентрационная зависимость ϵ на трех частотах (1 кГц, 1 МГц и 1 ГГц) представлена на рис. 8 (для композита на основе наночастиц феррита никеля), а в табл. 1 продемонстрировано, как технологические режимы, состав и структура композиционных материалов могут влиять на величину ϵ .

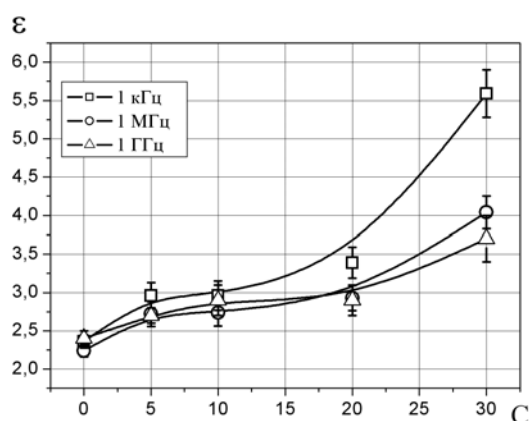


Рис. 8. Зависимость ϵ от концентрации для композиционного наноматериала на основе наночастиц NiFe_2O_4 на частотах:

1 – 1 кГц; 2 – 1 МГц; 3 – 1 ГГц.

Разница в значениях ϵ образцов *Fe-03* и *Fe-04* с одинаковой концентрацией Fe-содержащих наночастиц связана с более высокой восприимчивостью крупных наночастиц, а в значениях ϵ образцов *Co-02* и *Co-03* – с различной температурой предварительного нагрева при прессовании (230 и 280°C соответственно).

Исследования диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе железосодержащих наночастиц, выполненные методом коаксиального резонатора на частоте 1 ГГц и методом измерительной линии в диапазоне частот 20...53 ГГц, показали, что увеличенные относительно ненаполненной матрицы значения ϵ сохраняются. Это означает, что в области высоких и сверхвысоких частот основной вклад в диэлектрическую проницаемость композиционных материалов на основе неполярной полиэтиленовой матрицы дает электронная поляризация. При этом композиционные материалы с высоким ρ_V характеризуются средним уровнем диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \approx 0.002...0.03$).

Исследования магнитных свойств композиционных материалов, содержащих ферромагнитные (Fe, Co и NiFe_2O_4), а также немагнитные наночастицы были выполнены соответственно методом вибрационного магнитометра и методом Фарадея.

На рис. 9 представлены петли гистерезиса образца, содержащего 5 масс.% Co в полиэтиленовой матрице, измеренные при 4.2, 77 и 295 К.

Наблюдаемый полевой гистерезис свидетельствует о том, что система наноразмерных магнитных частиц Co в образце находится в состоянии блокировки, как при низких, так и при комнатной температуре. Следовательно, температура блокировки для этого образца лежит выше комнатной. При охлаждении коэрцитивная сила возрастает, достигая при 4.2 К величины 680 Э. Обращает на себя внимание большая величина намагниченности на атом – при 295 К она составляет в поле 4.5 кЭ $1.05 \mu_B/\text{атом}$, а при 4.2 К в поле 4 кЭ $1.93 \mu_B/\text{атом}$, в то время как намагниченность насыщения металлического Co при 4.2 К равна $1.7 \mu_B/\text{атом}$.

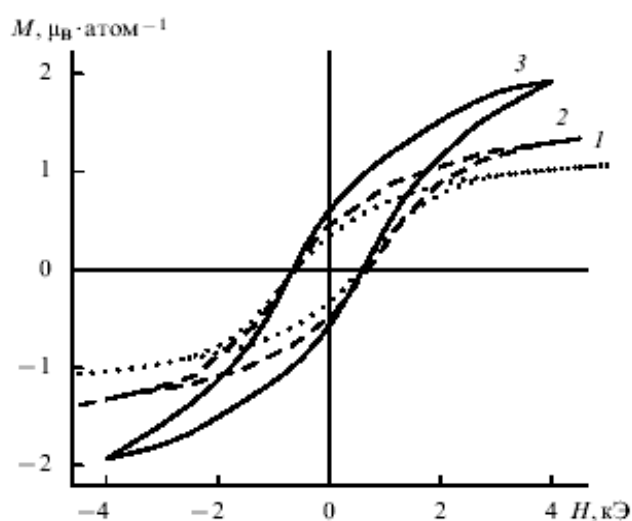


Рис. 9. Экспериментальные петли гистерезиса образца, содержащего 5 масс.% Co в матрице ПЭВД, измеренные при 295 (1), 77(2) и 4.2 (3) К.

Таким образом, в композиционном материале на основе Со-содержащих наночастиц и полиэтиленовой матрицы наблюдается завышенный магнитный момент кобальта по сравнению со значением для объемного материала. Причиной этого, вероятно, заключается в том, что ядро и оболочка частицы имеют разное строение.

Были проведены исследования по влиянию термообработки на композиционные материалы с наночастицами кобальта. Образцы подвергались воздействию температуры (280°C) на воздухе в течение 2 часов. Полученные результаты по изменению магнитных свойств после нагрева представлены в табл. 2.

Табл. 2. Значения остаточной намагниченности (M_R), намагниченности в поле 4.5 кЭ ($M_{H=4.5}$), коэрцитивной силы (H_C) при комнатной температуре и при 100 °С для исходного и прокаленного образцов.

| | H_C | M_R | $M_{H=4.5}$ | $H_C(100^\circ\text{C})$ |
|-------------------------------|-------|---------|-------------|--------------------------|
| | Э | μ_B | μ_B | Э |
| Исходный образец | 590 | 0.35 | 1.05 | 590 |
| Образец, прогретый при 280 °С | 590 | 0.62 | 1.96 | 590 |

Как видно из данных табл. 2, H_C образцов при прокаливании не изменяется. Это может быть связано с устойчивостью кобальтсодержащих образцов к окислению в процессе термообработки. При этом величина намагниченности образца после прокаливания по сравнению с исходным образцом возросла практически в 2 раза. Вероятнее всего это увеличение намагниченности может быть связано с процессами кристаллических преобразований в структуре наночастиц кобальта. Было отмечено, что кобальтсодержащие образцы оказались более устойчивыми к воздействию кислорода воздуха при нагревании по сравнению с железосодержащими образцами, нагревание последних на воздухе приводило к уменьшению их H_C и намагниченности.

На рис. 10 представлены кривые размагничивания образцов, содержащих наночастицы феррита никеля, и зависимость намагниченности насыщения σ_S (Гс·см³/г) от концентрации С. При анализе этих кривых было установлено, что исследуемые материалы можно отнести к классу магнитомягких, намагниченность насыщения σ_S в них достигается в полях 2 кЭ и возрастает при увеличении концентрации С. Точка с С = 100 масс. % соответствует табличному значению для массивного NiFe₂O₄. Таким образом, для композита на основе наночастиц NiFe₂O₄ и матрицы ПЭВД значение $\sigma_S = 38$ Гс·см³/г сравнимо с $\sigma_S = 50$ Гс·см³/г для массивного NiFe₂O₄.

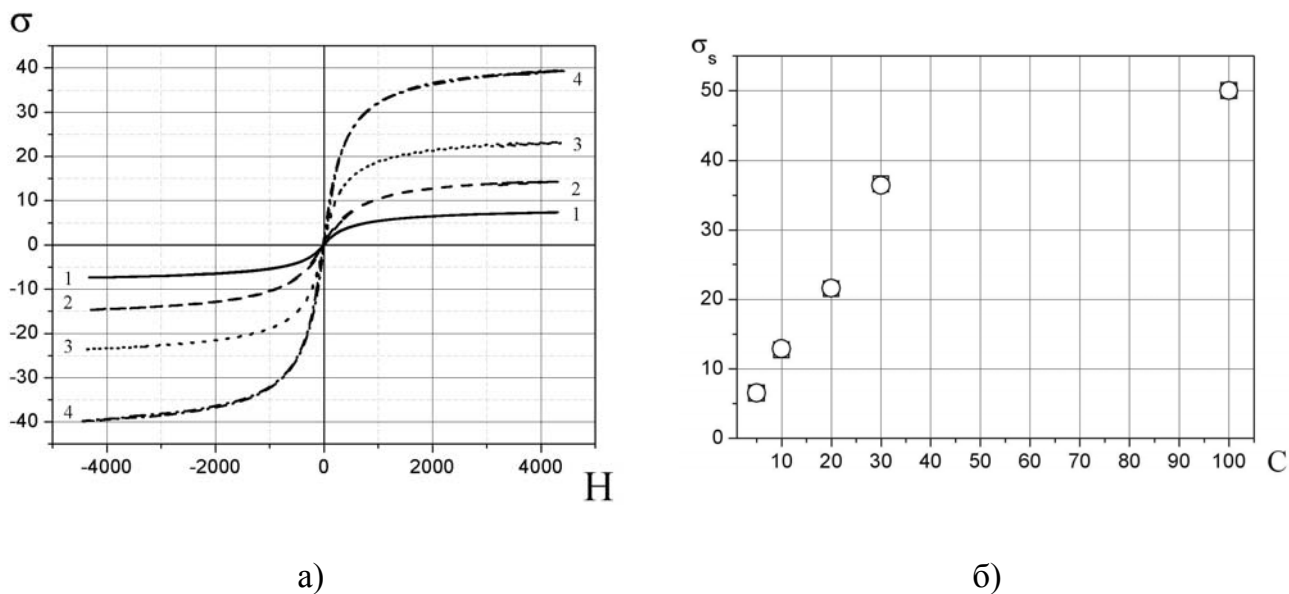


Рис. 10. Кривые размагничивания образцов (σ [Гс·см³/г]; H [кЭ]) (а) и зависимость σ_s [Гс·см³/г] от концентрации (б).

При исследовании магнитных характеристик композиционных материалов на основе немагнитных наночастиц (Мо-, Вi-, Рb-, Сu-, Re-содержащих, а также наночастиц состава CdS и CeO₂) в матрице ПЭВД было обнаружено, что введение в ПЭВД Мо- и Сu-содержащих наночастиц и наночастиц CdS и CeO₂ приводит к уменьшению $\chi_{y\partial}$ матрицы, причем в случае образцов с наночастицами состава CeO₂ установлена концентрационная зависимость такого уменьшения.

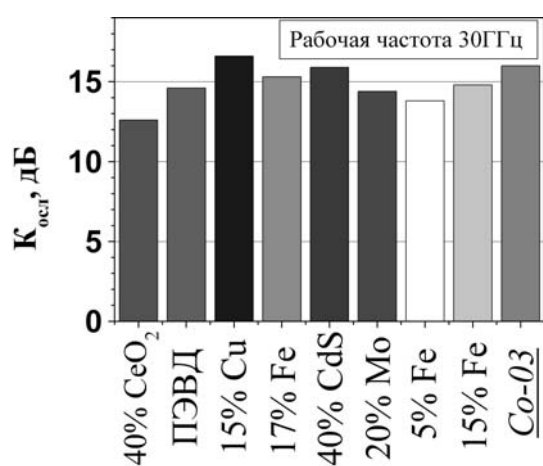
В четвертой главе представлены результаты исследования коэффициентов отражения R , ослабления A и потерь L образцов композиционных наноматериалов в СВЧ диапазоне. Целью этих исследований было изучить возможности применения полученных композиционных материалов в задачах электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения.

При измерениях был использован квазиоптический метод, который основан на измерении коэффициентов отражения и ослабления мощности электромагнитной волны в тракте, содержащем исследуемый образец, с помощью направленных ответвителей. Большая часть измерений была выполнена на фиксированной частоте 30 ГГц с применением рупорной измерительной ячейки. При исследовании характеристик ослабления и отражения образцов полимерных композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц было обнаружено, что кобальтсодержащий композиционный матери-

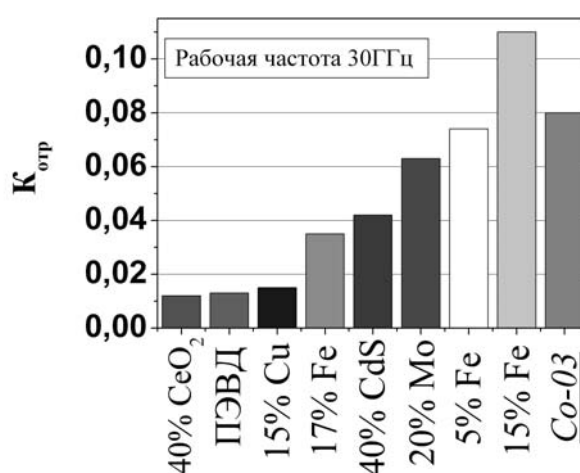
ал с $C_{Co} = \text{масс. } 30\%$, синтезированный из $Co(HCOO)_2$, обладает наиболее оптимальным среди исследованных образцов соотношением А и R (табл. 3).

Табл. 3. Коэффициенты ослабления A , отражения R и потерь L образцов композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц

| Образец | $C_{\text{Мет}}, \text{масс.}\%$ | $h, \text{мм}$ | R | | L | | A, дБ | |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | 25 ГГц | 30 ГГц | 25 ГГц | 30 ГГц | 25 ГГц | 30 ГГц |
| ПЭ | 0 | 1.2 | - | 0.12 | - | 0.0 | - | 0.3 |
| Fe-05 | 30 | 2.9 | 0.61 | 0.53 | 0.32 | 0.42 | 11.60 | 13.0 |
| Fe-03 | 30 | 0.95 | 0.35 | 0.22 | 0.0 | 0.09 | 1.35 | 1.6 |
| Co-01 | 20 | 1.62 | - | 0.03 | - | 0.65 | - | 4.9 |
| Co-02 | 30 | 2.11 | - | 0.09 | - | 0.58 | - | 4.7 |
| Co-03 | 30 | 2.07 | - | 0.08 | - | 0.90 | - | 16.0 |
| Mo-04 | 7 | 1.65 | - | 0.14 | - | 0.03 | - | 0.8 |
| Mo-08 | 20 | 1.29 | - | 0.18 | - | 0.03 | - | 1.0 |
| Pb-01 | 1 | 1.93 | - | 0.12 | - | 0.0 | - | 0.3 |
| Pb-04 | 10 | 1.93 | - | 0.14 | - | 0.05 | - | 0.9 |
| NiFe ₂ O ₄ | 10 | 1.01 | - | 0.13 | - | 0.06 | - | 0.9 |
| NiFe ₂ O ₄ | 20 | 1.03 | - | 0.15 | - | 0.07 | - | 1.1 |
| NiFe ₂ O ₄ | 30 | 1.17 | - | 0.22 | - | 0.12 | - | 1.8 |
| Re-01 | 5 | 1.32 | - | 0.15 | - | 0.02 | - | 0.8 |
| Re-02 | 5 | 1.36 | - | 0.14 | - | 0.0 | - | 0.3 |
| Re-03 | 5 | 1.74 | - | 0.16 | - | 0.0 | - | 0.6 |
| Re-04 | 5 | 1.71 | - | 0.17 | - | 0.0 | - | 0.8 |



а)



б)

Рис. 11. Коэффициент ослабления (а) и отражения (б) двухслойных комбинаций образцов композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц.

На рис. 11 представлены сводные результаты исследований характеристик ослаб-

ления и отражения двухслойных комбинаций образцов композиционных материалов на основе металлосодержащих наночастиц на частоте 30 ГГц. Объекты испытаний представляли собой двухслойную комбинацию таблеток. Базовым образцом во всех комбинациях являлся образец *Co-03*, на который со стороны генератора был наложен образец другого состава. Крайний правый столбик на диаграммах дает величины ослабления и отражения для одиночного образца *Co-03*. Остальные столбики дают значения ослабления и отражения для двухслойных комбинаций, в которых слой указанного на диаграмме состава обращен в сторону генератора. Из представленных данных можно сделать вывод, что ослабление двухслойных комбинаций определяется базовым (поглощающим, экранирующим) слоем, а отражение – слоем, обращенным в сторону генератора (согласующим, радиопрозрачным).

Полученные данные обозначили программу исследований (частотные зависимости в расширенной полосе частот, зависимость от толщины и количества слоев и т.п), которая требует создания соответствующих измерительных стендов и образцов композиционных материалов на основе металлосодержащих наночастиц.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены композиционные материалы на основе Pb-, Bi-, Re-содержащих наночастиц и наночастиц NiFe_2O_4 , CeO_2 в полиэтиленовой матрице, используя метод термического разложения металлосодержащих соединений. Отработаны технологические режимы изготовления композитов на основе Fe-, Co-, Bi-, Mo-, Re-, Pb-содержащих наночастиц, а также наночастиц CeO_2 , CdS и NiFe_2O_4 .

2. С использованием комплекса физико-химических методов (ПЭМ, РФА, ЭПР, мессбауэровская, рентгеноэмиссионная и EXAFS-спектроскопии и др.) установлен размер, состав, структура и характер взаимодействия наночастиц с полимерной матрицей. Показано, что наночастицы в ряде случаев имеют сложный состав (наряду с металлическим ядром имеют оксидную и карбидную компоненту). Установлено, что варьирование технологических параметров синтеза (температура, природа прекурсора и растворителя) оказывают влияние на размер и состав образующихся частиц.

3. Установлено, что для исследованных нанокомпозитов значения ρ_V и ϵ изменяются в широких пределах в зависимости от размера, состава и концентрации наноча-

стиц в матрице ПЭВД ($\rho_V \approx 10^2 \dots 10^{14}$ Ом·м, $\varepsilon \approx 2.3 \dots 19$). Установлено, что вклад в ток проводимости вносит туннельный механизм.

4. Получены магнитотвердые магнитодиэлектрические материалы на основе Fe- и Co-содержащих наночастиц и матрицы ПЭВД, характеризующиеся высокими значениями коэрцитивной силы (до 950 Э), магнитной анизотропии (до $6 \cdot 10^6$ Дж/м³) и намагниченности насыщения (до 1.05 μ B/атом), а также магнитомягкие магнитодиэлектрические материалы на основе наночастиц NiFe₂O₄ и матрицы ПЭВД, намагниченность насыщения которых зависит от концентрации наночастиц и сопоставима по величине с намагниченностью насыщения массивного феррита никеля.

5. Показано, что в диапазоне частот от 1 МГц до 50 ГГц величина ε существенно не меняется, а коэффициенты отражения (R), ослабления (A) и потерь (L) составляют соответственно 0.01...0.61, 0.1...16 дБ и 0...0.9 и зависят от природы и состава наночастиц.

6. На основе анализа полученных результатов композиционные наноматериалы на основе Fe- и Co-содержащих наночастиц и наночастиц NiFe₂O₄ в матрице ПЭВД могут быть использованы в качестве радиопоглощающих или экранирующих материалов с $L = 0.4 \dots 0.9$, $R = 0.03 \dots 0.61$, $A = 5 \dots 16$ дБ, а материалы на основе Mo-, Pb-, Bi-, Re-, Fe-содержащих наночастиц и наночастиц CeO₂ и CdS - в качестве радиопрозрачных или согласующих с $L = 0 \dots 0.1$, $R = 0.01 \dots 0.12$, $A = 0 \dots 2$ дБ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

СТАТЬИ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ ИЗДАНИЯХ

1. Фионов А.С. Электрофизические и магнитные свойства наноматериалов, содержащих наночастицы железа и кобальта / Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Кокшаров Ю.А., Колесов В.В., Губин С.П. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 8. С. 936-947
2. Фионов А.С. Перспективные наноструктурированные полимерные композиционные материалы для физических исследований их методами фрактального анализа / Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Потапов А.А., Колесов В.В., Таратанов Н.А. // Нелинейный мир. 2008. Т. 6. № 1. С. 37-41.
3. Фионов А.С. Поглотители электромагнитных волн на основе железо- и кобальтсодержащих наночастиц / Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Колесов В.В., Таратанов Н.А., Петрова Н.Г. // Перспективные материалы. 2008. Спецвыпуск (6). Ч. 1. С. 192-196.

4. Фионов А.С. Свинцовсодержащие композиционные наноматериалы на основе полиэтилена / Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Боймуратов Ф.Т., Абдурахманов У., Кособудский И.Д. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 72-75.
5. Фионов А.С. Молибденсодержащие наноматериалы на основе полиэтилена: получение и физические свойства / Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Кокшаров Ю.А., Попков О.В., Колесов В.В. // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 8. С. 986-995.
6. Абдурахманов У., Боймуратов Ф.Т., Мухамедов Г.И., Фионов А.С., Юрков Г.Ю. Электропроводность композиционных материалов на основе фенилона и частиц никеля // Радиотехника и электроника. 2010. Том 55. № 2. С. 237-240.
7. У.Абдурахманов, Ф.Т.Боймуратов, Г.И.Мухамедов, А.С.Фионов, Г.Ю.Юрков. Диэлектрическая проницаемость композиционных материалов на основе фенилона и частиц никеля // Радиотехника и электроника. 2011. Т.56. № 2. С. 160-162.
8. Фионов А.С. Исследование композитов на основе металлсодержащих наночастиц в полиэтиленовой матрице методом Фарадея / Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Колесов В.В. // Перспективные материалы. 2011. Спецвыпуск (11). С. 480-485.
9. Фионов А.С. I. Композиционные материалы на основе полиэтиленовой матрицы и наночастиц сульфида кадмия: синтез, структура и свойства / Юрков Г.Ю., Попков О.В., Фионов А.С., Кособудский И.Д. // Все материалы. 2011. № 6. С. 23-30.
10. Фионов А.С. II. Композиционные материалы на основе полиэтиленовой матрицы и наночастиц сульфида кадмия: синтез, структура и свойства / Г.Ю. Юрков Г.Ю., Попков О.В., Фионов А.С., Кособудский И.Д. // Все материалы. 2011. № 7. С. 2-9.

ГЛАВА В МОНОГРАФИИ

11. Fionov A.S. Polymer nanocomposites: synthesis and physical properties / Gleb Yu. Yurkov, Alexandr S. Fionov, Oleg V. Popkov, Igor D. Kosobudskii, Nikolay A. Taratanov and Olga V. Potemkina. // Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology. Rijeka, Croatia: IN-TECH Education and Publishing. 2011. P. 343-364.

Кроме того, содержание работы изложено в тезисах и докладах 20-ти Всероссийских и международных научных конференций, которые перечислены в разделе «Апробация работы» на стр. 7 и 8.