

УДК 535.514:544.164

## МОРФОЛОГИЯ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОЙ ПЛЕНКЕ

А.Л. ПОТАПОВ<sup>+</sup>, Н.А. ИВАНОВА, В.Е. АГАБЕКОВ

ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь.

*Методами спектрофотометрии, атомно-силовой микроскопии и электронной микроскопии определены размеры и форма частиц Ag и установлен характер их распределения в поливинилспиртовой (ПВС) пленке. На поверхности пленок присутствуют сферические частицы Ag трех размеров:  $\leq 6$  нм (пик поглощения при 247 нм), 53–60 нм (пик поглощения при 440 нм) и 225–275 нм.*

**Ключевые слова:** наночастицы серебра, ПВС-пленка, спектр поглощения, пик поверхностного плазмонного резонанса, микроскопия.

### Введение

Влияние добавок наночастиц (НЧ) различной природы на свойства полимеров интенсивно изучается в последние годы [1–4], поскольку введение их в полимерную матрицу, даже в небольших количествах, может сильно изменить свойства материала. Полимерные композиты, содержащие НЧ Ag, представляют особый интерес благодаря их уникальным свойствам [5, 6]:

– НЧ Ag имеют характерный пик поверхностного плазмонного резонанса (SPR) в диапазоне 400–520 нм;

– НЧ Ag легко могут быть получены при восстановлении  $\text{Ag}^+$ ;

– Ag обладает ярко выраженными бактерицидными свойствами;

– Ag является самым дешевым из благородных металлов.

Полимерный материал, допированный НЧ Ag, может быть использован для: технологии радиолокационной невидимости (Stealth технологии) [7], создания термофотоэлектрических (ТФЭ) элементов [8–10], радиационного охлаждения/нагрева оптоэлектронных устройств на основе гиперболических плазмонных метаматериалов (ГПМ) [11, 12], конструирования фотодетекторов (сенсоров) [13–16], изготовления элементов ЖК-устройств (компенсирующие пленки, поглощающие покрытия, внедрение в структуру жидких кристаллов) и органических светодиодов [17], спектроскопии поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния [18].

Благодаря бактерицидным свойствам Ag плен-

ки с НЧ Ag находят широкое применение в медицине [19–23].

Оптические и биологические свойства полимерных композитов с НЧ Ag в значительной степени зависят от концентрации НЧ в полимерной матрице и их морфологии, включающей в себя размер, форму и пространственную организацию НЧ.

**Цель настоящей работы** – определение размера и формы частиц, характера их распределения в ПВС-пленке с НЧ Ag, сформированными в процессе ее получения.

### Материалы и методы исследования

Традиционные методики получения полимерных композитов с металлическими НЧ предусматривают синтез и стабилизацию НЧ, которые затем вводятся в полимерную матрицу [1, 24–26].

В отличие от них, разработанный метод состоит в допировании полимерной пленки НЧ, образующимися при высыхании формовочной композиции за счет медленной реакции восстановления ионов Ag «мягкими» органическими восстановителями [27].

Для изготовления пленок из ПВС использовали 10% водный раствор ПВС марки «Mowiol 28-99» производства фирмы Hoechst Akiengesllschaft. Молекулярная масса ПВС – 145000, степень полимеризации – 3500 (для отдельных марок ПВС может достигать 5000), содержание ацетатных групп – 0,6%, растворимость в воде – 99,9%, прозрачность – 94,6%. ПВС-композиция содержала дозированные количества «мягкого» восстановителя, стабилизаторов и пластификаторов. После охлаждения в компо-

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: potapov555@tut.by.

зицию вводили азотнокислое серебро и гомогенизировали ее в ультразвуковой ванне (1 час при  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , «Branson 3510»,  $W = 100\text{ Вт}$ ,  $v = 42\text{ кГц}$ ).

Полировочные растворы наносили на обезжиренные зеркальные стекла. Жидкие пленки высушивали на воздухе в течение суток, в первые 85 мин облучали УФ для ускорения процесса восстановления  $\text{Ag}^+$ .

ПВС-композиция содержит следующие основные компоненты:

- ПВС – 10 мас.% (основа полимерной пленки);
- четвертичное аммониевое соединение (ЧАС) триметилоктадециламмоний галогенид – 0,05 мас.% (восстановитель  $\text{Ag}^+$  и катионное ПАВ);
- нитрат серебра – 0,5 мас.% или 0,03 моль/л (источник металлического Ag).

После высыхания в пленке содержится до 90 мас.% стабилизированного ПВС, 5–7 мас.% воды (остаточная влажность), 3–5 мас.% нано- и субмикронных частиц Ag [27].

Преимуществом данного метода является возможность достижения высоких концентраций НЧ за счет ПВС-матрицы и введенного стабилизатора, которые после высыхания не позволяют НЧ образовывать фракталы.

Полученные ПВС-пленки исследовали методами оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии (AFM NanoScope IVD MultiMode, Veeco, USA), спектрофотометрии (спектрофлуориметр Solar CM 2203, Belarus), ИК-Фурье спектроскопии (Nexus 470, Nicolet Analytical Instruments, USA), просвечивающей (JEM-100 CX, Japan) и сканирующей электронной микроскопии (SEM S-4800, Hitachi, Japan).

## Результаты и их обсуждение

### 1. Метод оптической микроскопии

На поверхности ПВС-пленки наблюдались субмикронные частицы Ag (диаметр частиц, выступающих на поверхность, составляет  $\sim 300\text{ нм}$  – предел возможностей оптического микроскопа). Поверхность ПВС-пленки после высыхания была неоднородна. Имелись как зоны без частиц Ag, так и крупные агломераты (фракталы) частиц Ag с размерами более 1 мкм [27].

### 2. Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ)

На АСМ-снимках уже четко видны нано- и субмикронные частицы Ag, находящиеся на поверхности ПВС-пленки (рис. 1 и 2). Распределение частиц Ag на поверхности пленки – равномерно-хаотичное.

В статистических данных (рис. 1) «Height» означает высоту частицы над поверхностью, «Area» – площадь среза выступающей частицы (срез на уровне поверхности подложки), «Diameter» – диаметр среза выступающей частицы (в срезе неправильной формы вписана окружность), «Length» и «Width» –

соответственно длину и ширину среза выступающей частицы, «Count» – количество частиц, «Density» – количество частиц на  $\mu\text{м}^2$ , «Height 200 nm» – высоту кантилевера над поверхностью.

Поскольку метод АСМ фиксирует только часть частицы, выступающей над поверхностью пленки (покрытия), точно определить ее диаметр затруднительно.

Как видно из гистограммы на рис. 3, на поверхности пленки имеются две основные группы – НЧ и субмикронные частицы Ag.

Для оценки профиля выступающих на поверхность частиц Ag ориентировались на отмасштабированный профиль частицы (под графиком «Section Analysis») и на значение «Angle» (рис. 2), где «Surface distance» – гипотенуза треугольника AC, по которой движется кантилевер, анализируя размеры частицы Ag, «Horiz. Distance» (L) – катет треугольника BC, соответствующий радиусу среза выступающей частицы, «Vert. Distance» – высота среза частицы (катет AB), и «Angle» – угол, показывающий, насколько сильно частица Ag выступает из ПВС-пленки.

Один из максимальных зафиксированных углов составляет  $28,4^{\circ}$  (рис. 2). Поэтому можно полагать, что в большинстве случаев над поверхностью находится меньшая часть частицы.

На основании представленных данных можно выделить две группы частиц Ag с размерами 225–275 нм и 53–60 нм.

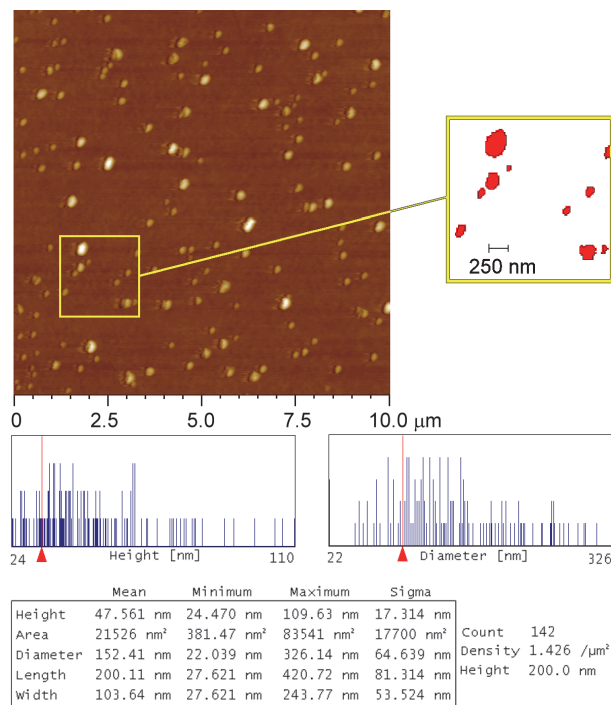


Рисунок 1 – АСМ-снимок ПВС-пленки с неупорядоченной структурой нано- и субмикронных частиц Ag (топография поверхности, tapping mode) и набор статистических данных в табличном и графическом виде. Оптическое увеличение при размере окна 10 мкм – 17000 крат

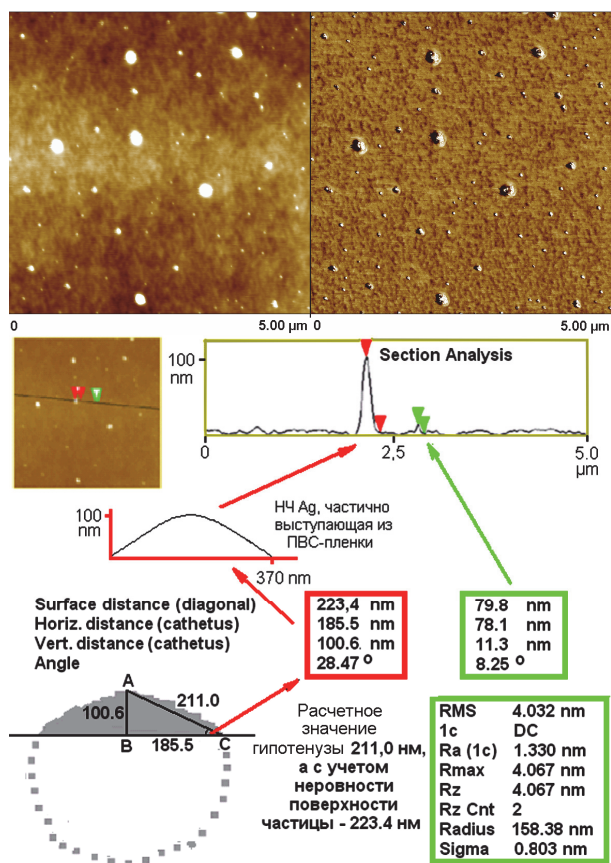


Рисунок 2 – АСМ-снимок ПВХ-пленки с внедренными нано- и субмикронными частицами Ag (топография поверхности и фазовый контраст поверхности, tapping mode) и статистическая обработка данных (частицы Ag выступают из ПВХ-пленки). Оптическое увеличение при размере окна 5 мкм – 35000 крат, разрешение 10 нм

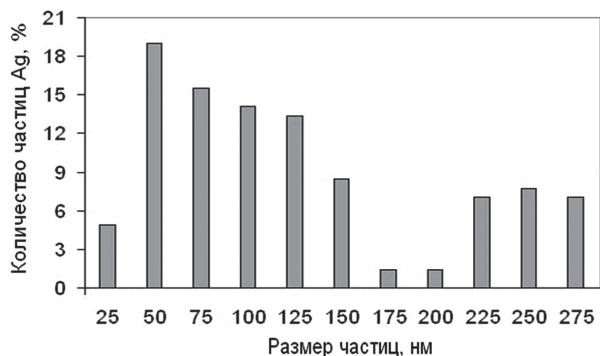


Рисунок 3 – Гистограмма распределения частиц Ag по размерам (выполнено исходя из АСМ-снимка на рис. 1)

### 3. Метод спектрофотометрии

Для определения размеров НЧ Ag в образцах ПВХ-пленок записывали их спектры поглощения. На рис. 4 представлен один из типичных спектров с двумя пиками поглощения: один из них при 247 нм, второй – при 440 нм.

В работе [28] приведены спектры поглощения для образцов со сферическими НЧ Ag известных размеров и установлена зависимость между диаметром НЧ Ag (10–100 нм) и длиной волны  $\lambda$  пика поглощения, обусловленного SPR (в диапазоне

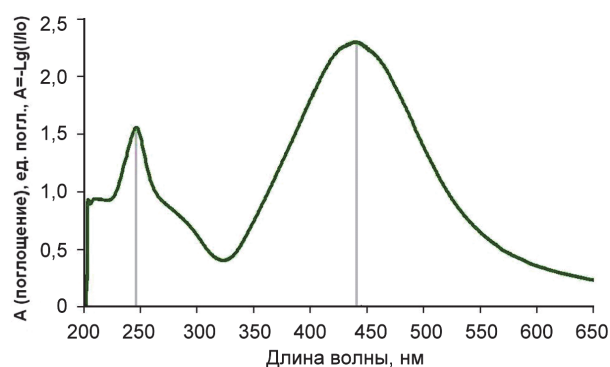


Рисунок 4 – Спектр поглощения ПВХ-пленки с НЧ Ag.  $\lambda_{\text{max}} = 247$  нм ( $A = 1,55$ ) и  $\lambda_{\text{max}} = 440$  нм ( $A = 2,26$ )

400–520 нм). По пику поглощения НЧ Ag с помощью представленных в этой работе данных можно определить средний размер НЧ Ag. Например, SPR-пик при 400 нм соответствует сферическим НЧ Ag диаметром 10 нм. На основании корреляции, приведенной в [28], можно заключить, что пик поглощения ПВХ-пленки с НЧ Ag при 440 нм (рис. 4) соответствует размеру НЧ Ag 53–60 нм, что согласуется с полученными нами АСМ-данными.

Из формы пика поглощения следует, что:

- интенсивность пика поглощения (рис. 4) соответствует суммарной площади поверхности НЧ Ag наиболее часто встречающегося размера,
- ширина пика – разбросу НЧ по размерам,
- площадь под пиком –  $S_{\text{пов}}$  всех НЧ Ag [1, 15, 28–30].

Пик поглощения при 247 нм (рис. 4) вероятно, указывает на присутствие в образце группы малых НЧ Ag. Для проверки предположения о том, что пик при 247 нм связан именно с НЧ Ag, а не с самой многокомпонентной ПВХ-матрицей, были получены спектры поглощения отдельных компонентов матрицы и сопоставлены со спектром образца, содержащего НЧ Ag (рис. 5).

ПВХ-пленка с образовавшимися НЧ Ag без восстановителя и добавок, (рис. 5, кривая 1) дает два характерных пика поглощения при 234 нм ( $A = 1,48$ ) и 435 нм ( $A = 0,22$ ).

Интенсивность пика SPR при 435 нм в этом спектре невысока, так как в базовую полимерную матрицу не был введен восстановитель – ЧАС. Без восстановителя в ПВХ-пленке образуются только малые НЧ и небольшое количество НЧ Ag среднего размера [31–34].

ПВХ-пленка с различными пластифицирующими и желирующими добавками (рис. 5, кривая 2) дает два характерных пика при  $\lambda = 212$  ( $A = 0,78$ ) и 282 нм ( $A = 0,1$ ), обусловленных не SPR, а поглощением материала матрицы. Добавленное в ПВХ-композицию ЧАС, (рис. 5, кривая 3) вызывает уменьшение интенсивности пика при 212 нм, характерного для ПВХ с добавками, до 0,47.

Полученные данные свидетельствуют о том, что пик в диапазоне 230–250 нм принадлежит именно НЧ Ag (рис. 5). Таким образом, можно утвер-

ждать, что на поверхности ПВХ-пленки существует третья группа НЧ – малые НЧ Ag.

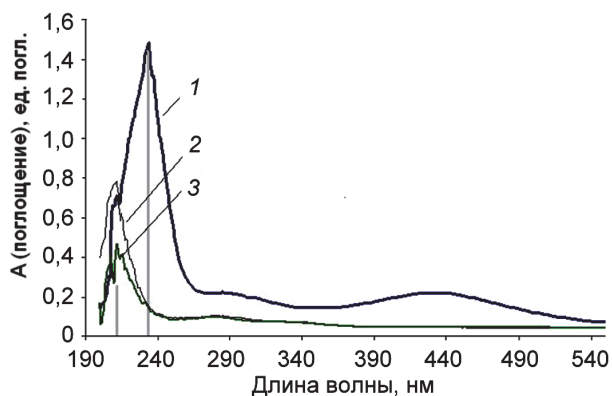


Рисунок 5 – Спектры поглощения ПВХ-пленок: 1 – с образовавшимся НЧ Ag,  $\lambda_{\max} = 234$  нм; 2 – с различными пластифицирующими и желирующими добавками,  $\lambda_{\max} = 212$  нм; 3 – с восстановителем (ЧАС),  $\lambda_{\max} = 212$  нм

#### 4. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Для визуального подтверждения наличия в ПВХ-пленке группы малых НЧ Ag образцы были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Предельная толщина образца пленки для ПЭМ составляет не более 100 нм (толщина пленки, получаемая с помощью фильеры – не менее 15 мкм).

Для приготовления образца ПВХ-композиция была разбавлена в 100 раз по сравнению с исходной, после чего нанесена на медную сеточку с поливинилформалем и высушена.

На ПЭМ-снимках (рис. 6) наблюдаются как отдельные НЧ, так и фракталы Ag. Форма НЧ Ag – сферическая или близкая к сферической. Количество НЧ Ag мало в связи с разбавлением ПВХ-композиции в 100 раз (содержание  $\text{AgNO}_3$  в композиции для ПЭМ-образца составляет 0,005 мас.%).

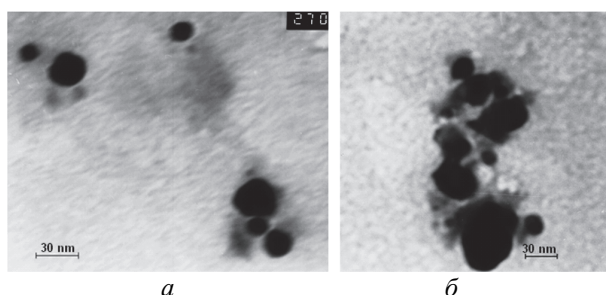


Рисунок 6 – ПЭМ-снимки НЧ Ag: а – отдельные НЧ Ag диаметром до 30 нм, увеличение 270000 крат, разрешение 5 нм (предельное до 3 нм); б – частично сформированный фрактал НЧ Ag, увеличение 140000 крат

ПЭМ-снимки, несмотря на высокое разрешение (вплоть до 3 нм) не позволяют зафиксировать группу малых НЧ Ag, наблюдаются лишь отдельные НЧ размером менее 10 нм. Следует отметить, что необходимость разбавления для приготовления образца

является в данном случае недостатком метода ПЭМ, поскольку при этом существенно изменяется скорость высыхания и структура ПВХ-пленки с НЧ Ag (взаимное расположение и размер НЧ Ag).

Так, средствами ПЭМ не выявлены в образце частицы субмикронного размера. Крупные субмикронные частицы Ag не могут сформироваться из-за низкой концентрации  $\text{AgNO}_3$  и малой толщины ПВХ-пленки с Ag.

#### 5. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Основным методом, позволяющим получить представление о структуре ПВХ-пленок с НЧ Ag, является сканирующая электронная микроскопия.

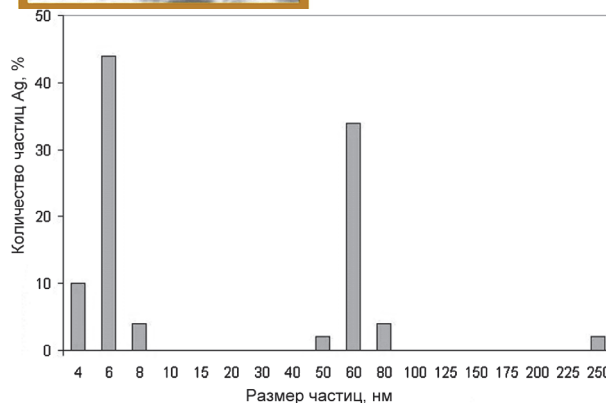
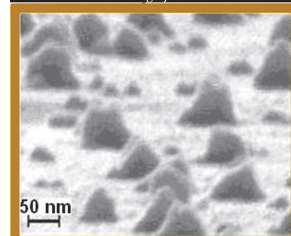
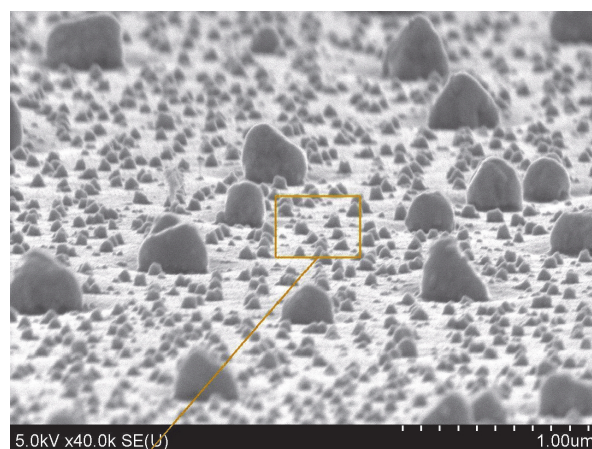


Рисунок 7 – СЭМ-снимок НЧ Ag на поверхности ПВХ-пленки и гистограмма распределения НЧ Ag по размерам, увеличение – 29000 крат, разрешение 3 нм, предельное до 1 нм. Размер малых НЧ Ag  $\leq 6$  нм

Гистограмма распределения частиц Ag по размерам, построенная на основании СЭМ-снимка высокого разрешения (рис. 7), свидетельствуют о том, что на поверхности ПВХ-пленки присутствуют час-

тицы трех характерных размеров. Снимок произведен под углом  $5^\circ$  к поверхности ПВС-пленки, напыленный металл – платина. Показана поверхность того же образца, что и на рис. 2. При анализе размеров частиц (СЭМ, рис. 7) было учтено, что поверхность образца была покрыта слоем платины толщиной 10 нм.

Сопоставление результатов СЭМ с данными, полученными с помощью оптического микроскопа, АСМ, спектрофотометрии и ПЭМ, показало:

1. На СЭМ-снимке присутствуют субмикронные частицы Ag с размером 225–275 нм. При этом, если снимок выполнен под углом  $5^\circ$  к поверхности пленки, то частицы имеют пирамидальную форму. Если рассматривать эту поверхность сверху (под прямым углом к поверхности пленки), то частицы выглядят круглыми. Субмикронные частицы Ag можно обнаружить как средствами оптической микроскопии, так и на АСМ-снимках в виде круглых крупных образований (рис. 1, 2). В спектре поглощения эти крупные частицы Ag не идентифицируются, методом ПЭМ они также не зафиксированы.

2. Наряду с крупными субмикронными частицами Ag на поверхности ПВС-пленки присутствуют НЧ Ag размером 53–60 нм (рис. 7), что согласуется с данными спектрофотометрии. НЧ такого размера нельзя различить с помощью оптического микроскопа (разрешающая способность до 300 нм), но они хорошо видны на АСМ- (рис. 2) и ПЭМ-снимках (рис. 6).

3. На поверхности образца действительно имеются малые НЧ Ag с размером  $\leq 6$  нм (увеличенный фрагмент на рис. 7), которые соответствуют пику при 247 нм в спектре поглощения (рис. 4). Отдельные НЧ Ag размером  $\leq 6$  нм также наблюдаются с помощью ПЭМ (рис. 6).

ПВС и другие компоненты композиции в сочетании с воздействием УФ-облучения стабилизируют НЧ Ag, и, как результат, в полимерной среде сохраняются малые НЧ (зародыши) с размером  $\leq 6$  нм.

## Заключение

Сравнительный анализ снимков, полученных различными микроскопическими методами, и спектров поглощения ПВС-пленок с НЧ Ag показал, что на поверхности пленок имеется три типа частиц Ag:

1. НЧ Ag размером  $\leq 6$  нм, представлены на СЭМ-снимках и идентифицируются с помощью пика поглощения с  $\lambda_{\max} = 247$  нм (малые НЧ Ag).

2. НЧ Ag размером 53–60 нм, которые хорошо фиксируются с помощью АСМ и СЭМ и идентифицируются по пику поглощения при 440 нм (средние НЧ Ag).

3. Субмикронные частицы Ag размером 225–275 нм, которые различимы на оптическом микроскопе, фиксируются средствами атомно-силовой и электронной микроскопии (крупные частицы Ag), но не идентифицируются спектрометрическими методами.

Установлено, что НЧ Ag, выступающие на поверхность пленки, имеют форму, близкую к сферической. Наблюдается корреляция между результатами АСМ и СЭМ, что подтверждается гистограммами распределения НЧ Ag по размерам.

Показано, что интенсивность пика поверхностного плазмонного резонанса НЧ Ag в спектре поглощения соответствует суммарной площади поверхности НЧ наиболее часто встречающегося размера.

## Литература

1. Крутяков, Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков [и др.] // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242–269.
2. Cesar, A.S. Experimental Mechanics of Solids / A.S. Cesar, M.S. Federico. – New York: John Wiley & Sons, 2012. – 808 p.
3. Liang, R. Biomedical Optical Imaging Technologies: Design and Applications / R. Liang. – Berlin: Springer, 2012. – P. 400, 328–331.
4. Quinten, M. Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond / M. Quinten. – New York: John Wiley & Sons, 2011. – 486 p.
5. Kreibig, U. Optical Properties of Metal Clusters, Springer Series in Materials Science 25 / U. Kreibig, M. Vollmer. – New York: Springer-Verlag, 1995. – P. 50.
6. Agabekov, V. Optical properties of polyvinyl alcohol films modified with silver nanoparticles / V. Agabekov [et al.] // J. Nanomater. – 2012. – Article ID 206384. – 5 p.
7. Tunable flat absorbing material for electromagnetic waves: pat. CN 102303429(A), IPC: B32B15/04, B32B3/14, B32B9/04 / Q. Wen [et al.]; applicant Univ. Electronic Science & Tech. – Appl. number CN 20111167384; appl. 20110621; publ. 20120104 / Espacenet.
8. Thermophotovoltaic system: pat. US 2012024359(A1), IPC: H01L31/02 / W.-C. Hou [et al.]; applicants W.-C. Hou [et al.]. – Appl. number US 12/960456; appl. 20101203; publ. 20120202 / Espacenet.
9. Thin-film integrated spectrally-selective plasmonic absorber/emitter for solar thermophotovoltaic applications: pat. US 2012312360(A1), IPC: H01L31/0248 / G. Shvets, C.-H. Wu; applicants G. Shvets, C.-H. Wu [US]. – Appl. number US 201113306975; appl. 20111129; publ. 20121213 / Espacenet.
10. Nefedov, I.S. Total absorption in asymmetric hyperbolic media / I.S. Nefedov [et al.] // Scientific Reports. – 2013. – Vol. 3. – Article number 2662.
11. Radiative cooling of optoelectronic devices using hyperbolic metamaterials: pat. US 2013340990(A1), IPC: F28F3/00 / I.I. Smolyaninov, E. Narimanov; applicant BAE System Information and Electronic Systems Integration Inc. [US]. – Appl. number US 201313920790; appl. 20130618; publ. 20131226 / Espacenet.
12. Hyperbolic metamaterials as distributed Bragg mirrors for high power VCSEL devices: pat. US 2014059830(A1), IPC: B23P11/00 / Y.C. Morel, I.I. Smolyaninov; applicants Y.C. Morel and I.I. Smolyaninov, BAE System Information and Electronic Systems Integration Inc. [US]. – Appl. number US 201213604713; appl. 20120906; publ. 20140306 / Espacenet.
13. Optical refractive index sensor based on metamaterial absorber: pat. CN 103063607(A), G01N21/45 / X. Zhao [et al.]; applicant Univ. northwestern polytechnic. – Appl. number CN 20111321616; appl. 20111020; publ. 20130424 / Espacenet.
14. Increasing intensity of electromagnetic source with optical metamaterial: pat. GB 2500232(A), IPC: F21V5/00, G02B1/00 / G. Palikaras, T. Kallos; applicants G. Palikaras and T. Kallos [GB]. – Appl. number GB 20120004517; appl. 20120314; publ. 20130918 / Espacenet.
15. Optical enhancement with nanoparticles and microcavities: pat. US 6608716(B1), IPC: G01N21/65, G02F1/355, G11B7/0045, H01S3/06, H01S3/30 / R.L. Armstrong [et al.]; applicant New Mexico State University Technology Transfer Corp. [US]. – Appl. number US 20000572721; appl. 20000516; publ. 20030819 / Espacenet.

16. Nanofibers with modified optical properties: pat. US 2012077280(A1), IPC: B32B15/02, B32B5/02, C09K11/02 / G.G. Chase [et al.]; applicants G.G. Chase [et al.] [US]. – Appl. number US 201113222296; appl. 20110831; publ. 20120329 / Espacenet.
17. Display devices with light absorbing metal nanoparticle layers: pat. US 2006263593(A1), IPC: H01L51/52, H05B33/02 / H. Aziz [et al.]; applicant Xerox Corp. [US]. – Appl. number US 20050133753; appl. 20050520; publ. 20061123 / Espacenet.
18. Sensors for detecting an analyte using silver nanoparticles: pat. US 2006286684(A1), IPC: B01J13/00, C12M1/34, G01N33/543, G01N33/553 / M.E. Brennan [et al.]; applicants M. Brennan [et al.], College of the Holy and Undivided Trinity of Queen Elizabeth [IE]. – Appl. number US 20050235053; appl. 20050927; publ. 20061221 / Espacenet.
19. Bactericidal sorbent material and method for producing same; pat. WO 2011071417(A1), IPC: A61F13/00, A61K9/70, A61L15/18, B82B1/00 / M.I. Lerner [et al.]; applicants M.I. Lerner [et al.], Institute of Strength Physics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences [RU]. – Appl. number WO 2010RU00734; appl. 20101206; publ. 20110616 / Espacenet.
20. Раневое покрытие: пат. RU 2314834(C1), МПК: А61F13/00, А61L15/18, А61L15/44, А61P17/02 / С.В. Добыш, А.А. Волков; заявители С.В. Добыш, А.А. Волков [RU]. – Заявка № RU 20060124606; заявл. 10.07.2006; опублик. 20.01.2008 / Espacenet.
21. Morones, J.R. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J.R. Morones [et al.] // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16. – P. 2346–2353.
22. Евтушенко, А.М. Защитные полимерные покрытия со специальным комплексом свойств для биологических объектов / А.М. Евтушенко. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Москва, 2008.
23. Особенности формирования в плазме нанокomпозиционных биосовместимых антибактериальных покрытий / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев [и др.] // *Материалы VII Международной науч.-техн. конф. «Intermatic-2010»*, Москва, 23–27 ноября 2010. – С. 244–249.
24. Dielectric film with nanoparticles: pat. US 2013207231(A1), IPC: H01L49/02 / L. Huang, S. O'Brien, S. Liu; applicant City university of New York [US]. – Appl. number US 201313744726; appl. 20130118; publ. 20130815 // Espacenet.
25. Способ получения наночастиц серебра: пат. RU 2385293(C2), МПК: В82В3/00, С01G5/00 / Е.В. Золотухина, Т.А. Кравченко, С.В. Пешков; заявитель ГОУ «Воронежский государственный университет» [РФ]. Заявка № RU 20080112454, заявл. 31.03.2008, опублик. 31.03.2010 // Espacenet.
26. Durable antireflective film: pat. US 2007286994(A1), IPC: B32B27/20, B32B27/30, B32B5/16 / C.B. Walker, M.D. Radcliffe, T.P. Klun [et al.]. – Appl. number US 20060427055; appl. 20060628; publ. 20071213 // Espacenet.
27. Potapov, A.L. Formation and properties of films based on polyvinyl alcohol and doped with silver nanoparticles / A.L. Potapov, O.A. Daineko, N.A. Ivanova, V.E. Agabekov, M. Bin-Hussain // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 350. – P. 121–128.
28. Oldenburg, S.J. Silver Nanoparticles: Properties and Applications / S.J. Oldenburg // *Sigma-Aldrich*. – 2012.
29. Kandimalla, V.K. Influence of metal nanoparticles on fluorescence properties / V.K. Kandimalla. Masters theses and doctoral dissertations. Paper 371. – Eastern Michigan University, 2010. – 80 p.
30. Evanoff Jr., D. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays / D. Evanoff Jr., G. Chumanov // *ChemPhysChem*. – 2005. – Vol. 6. – P. 1221–1231.
31. Formation and properties of films based on polyvinyl alcohol and doped with silver nanoparticles / A.L. Potapov, O.A. Daineko, N.A. Ivanova, V.E. Agabekov, M. Bin-Hussain // *Book of Abstracts of the Conference & Exhibition “Science and Application of Thin Films” (SATF-2014)*, Cesme, Turkey, Sept. 15–19, 2014. – P. 74.
32. Поверхностное распределение наночастиц серебра, сформированных в поливинилспиртовой пленке / А.Л. Потапов, Н.А. Иванова, О.А. Дайнеко, В.Е. Агабеков, М. Бен-Хусаин // *Сб. докл. XI Международной конф. «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (БелСЗМ-2014)*, Минск, Беларусь, 21–24 октября 2014. – Минск: Белорусская наука. – С. 124–128.
33. Формирование и структура ПВС пленок, допированных наночастицами серебра / Н.А. Иванова, А.Л. Потапов, О.А. Дайнеко, В.Е. Агабеков, М. Бен-Хусаин // *Сб. тез. докл. IV Международной науч. конф. «Наноструктурные материалы-2014: Беларусь–Россия–Украина» (НАНО-2014)*, Минск, Беларусь, 7–10 октября 2014. – Минск: Белорусская наука. – С. 92–93.
34. В.Е. Агабеков Поляризаторы на основе поливинилового спирта и пленки с наночастицами серебра: получение и применение / В.Е. Агабеков, А.Л. Потапов, С.Н. Шахаб и Н.А. Иванова // *Полимерные материалы и технологии* – 2015. – Т. 1, № 2 – С. 6–35

Potapov A.L., Ivanova N.A., Agabekov V.E.

#### Morphology of silver nanoparticles formed in polyvinyl alcohol film.

The size and shape of silver particles are determined and character of their distribution in polyvinyl alcohol (PVA) film is established by means of spectrophotometry, atomic force microscopy and electron microscopy. Spherical Ag particles of three different sizes were found on the film surface:  $\leq 6$  nm (absorption peak at 247 nm), 53–60 nm (absorption peak at 440 nm) and 225–275 nm.

**Keywords:** Silver nanoparticles, PVA-film, absorption spectrum, peak of surface plasmon resonance, microscopy.

*Поступила в редакцию 21.07.2016.*

© А.Л. Потапов, Н.А. Иванова, В.Е. Агабеков, 2016.