

05;06;12

## Частотная зависимость проводимости в нанокompозитах Ag/PAN

© М.А. Кудряшов,<sup>1</sup> А.И. Машин,<sup>1</sup> А.А. Логунов,<sup>1</sup> G. Chidichimo,<sup>2</sup> G. De Filpo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Calabria, P. Bucci-15c, 87036 Rende (CS), Italy  
e-mail: Kudryashov@phys.unn.ru

(Поступило в Редакцию 16 августа 2011 г. В окончательной редакции 1 ноября 2011 г.)

Изучена частотная дисперсия проводимости нанокompозитных пленок серебро/полиакрилонитрил при различных температурах и разном содержании  $\text{AgNO}_3$  в исходной смеси. Установлено, что частотные зависимости в диапазоне  $10^3$ – $10^6$  Hz нанокompозитов хорошо описываются степенным законом  $f^{0.8}$ . Предложен механизм переноса заряда, ответственный за проводимость нанокompозитов. Сделано предположение о существовании в полимере кластеров серебра  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ .

### Введение

Композитные материалы, состоящие из диспергированных проводящих частиц в диэлектрической матрице, привлекают все больший научный интерес из-за их возможных электрических и электромагнитных применений [1,2]. Некоторые из самых общих областей применения относятся к экранировке электромагнитных помех, радиопомех и электростатическому рассеянию зарядов. В последнее время неуклонно растет интерес к композитам на основе полимерной матрицы и металлических наночастиц [3]. Полимерная матрица стабилизирует рост частиц и позволяет получать структуры с заданным размером включений металла [4–6]. Кроме того, композитные системы с полимерной матрицей могут использоваться в качестве электрически проводящих клеев и элементов схем в микроэлектронике, а также обладают антикоррозионными свойствами, как покрытие металлических контактов [2]. Электрические свойства нанокompозитов металл/полимер непосредственно связаны с диэлектрическими постоянными и удельными проводимостями их составных частей, объемной долей, размером и формой металлических частиц [7–12].

В настоящей работе исследовались частотные зависимости проводимости нанокompозитов серебро/полиакрилонитрил (Ag/PAN), синтезированных на стадии одновременных процессов полимеризации акрилонитрила и восстановления ионов серебра.

### 1. Экспериментальная часть

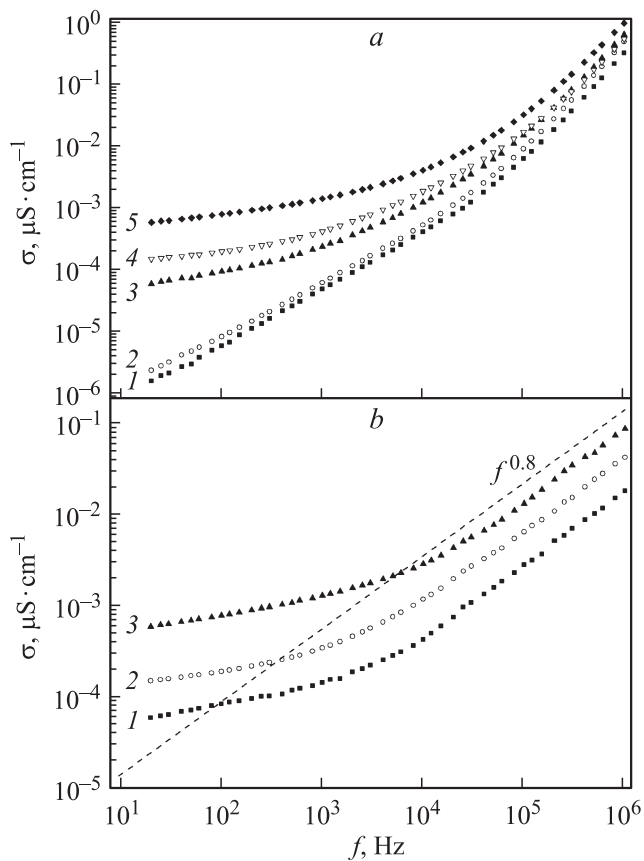
Нанокompозитные пленки Ag/PAN были изготовлены по методу фотополимеризации раствора нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) в акрилонитриле (AN) в присутствии фотoinициатора 2,2-диметокси-1,2-дифенил-этан-1-она (IN). После смешивания мономера, IN и  $\text{AgNO}_3$ , смесь помещалась между двумя стеклами с проводящим слоем и полимеризовалась УФ излучением с  $\lambda = 365$  nm. При получении варьировалась концентрация исходных компонентов. Более подробное описание синтеза нанокompозитов приведено в работе [6]. Измерение *ac*-проводимости

осуществлялось на LCR-метре Hewlett-Packard 4284A в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора и конденсатора в диапазоне частот 20– $10^6$  Hz. Температура образца контролировалась с помощью криостата Grant LTD 6 и изменялась в интервале 285–333 K. Сопротивление на постоянном токе измерялось на тераомметре E6-13A.

### 2. Результаты и их обсуждение

Авторами были исследованы частотные зависимости проводимости нанокompозитов Ag/PAN при различном времени полимеризации исходной смеси AN,  $\text{AgNO}_3$  и IN. При указанных выше условиях приготовления образцов для получения твердых композитов достаточно фотополимеризации в течение 10 min [5]. В настоящей работе установлено, что проводимость нанокompозитов продолжает существенно уменьшаться при увеличении времени фотополимеризации и выходит в насыщение только после 45 min полимеризации. Величина проводимости при этом уменьшается на 4 порядка. Возможно, за первые 10 min происходит только частичная полимеризация мономера, и полученные структуры характеризуются высокой ионной проводимостью, как и смесь исходных компонентов. Полная полимеризация акрилонитрила наступает при временах полимеризации более 45 min. В настоящей работе изучены частотные зависимости *ac*-проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) образцов, полученных полимеризацией в течение 90 min.

На рис. 1, *a* приведены частотные зависимости проводимости нанокompозитов Ag/PAN при  $T = 293$  K, полученных из смесей с разным количеством  $\text{AgNO}_3$ . Для сравнения на этом же рисунке показана частотная зависимость чистого полимера. Из рисунка видно, что в области частот ниже  $2 \cdot 10^4$  Hz проводимость чистого PAN пропорциональна  $f^{0.9}$ . Такой характер частотной зависимости проводимости, согласно [13,14], говорит о прыжковом механизме переноса заряда в исследуемых образцах. При повышении температуры измерения на кривых проводимости полимера в низкочастотной



**Рис. 1.** Зависимости проводимости от частоты переменного тока нанокомпозитов Ag/PAN, полученных при разной концентрации нитрата серебра в исходной смеси с учетом проводимости полимера, *a*: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30 wt.% AgNO<sub>3</sub>; и без учета проводимости полимера *b*: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30 wt.% AgN<sub>3</sub>. Пунктиром изображена зависимость  $Af^{0.8}$  при произвольном значении коэффициента  $A$ .

области появляется участок с  $\sigma_{ac} \sim f^{0.4}$  (данные не показаны). Появление такой зависимости в низкочастотной области обусловлено, на наш взгляд, увеличением вклада в проводимость постоянной составляющей  $\sigma_{dc}$  с ростом температуры (при 293 и 333 К  $\sigma_{dc}$  равна  $2 \cdot 10^{-7}$  и  $3 \cdot 10^{-5} \mu\text{Sm} \cdot \text{cm}^{-1}$ , соответственно). При частотах выше  $2 \cdot 10^4$  Hz проводимость чистого полимера также носит степенной характер, однако показатель  $p$  в этом случае изменяется от 1.7 до 1.5 с ростом температуры. При частотах выше  $10^6$  Hz следует ожидать проводимости с  $p = 2$ , обусловленной оптическими переходами [15] или поглощением однофононной акустической модой, разрешенному благодаря разупорядочению [16].

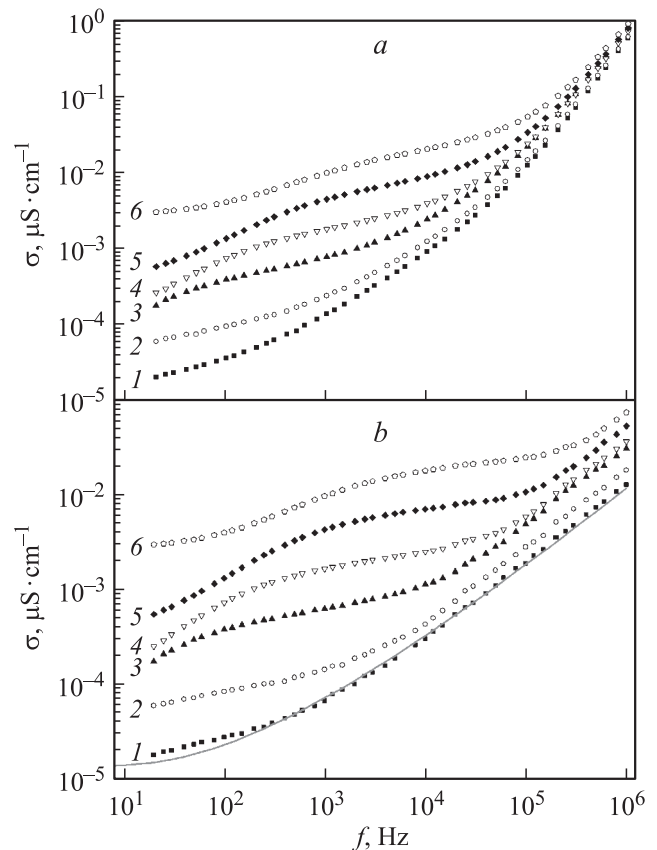
В высокочастотной области поведение проводимости нанокомпозитов Ag/PAN схоже с  $\sigma$  чистого полимера. Однако при низких частотах с увеличением содержания нитрата серебра в исходной смеси, а значит и роста объемной доли металла [6], наблюдается область слабой частотной зависимости. Это также хорошо заметно на рис. 1, *b*, где изображены кривые без учета проводимости, которую вносит сама полимерная матрица.

Таким образом, данные кривые отображают проводимость, связанную только с присутствием в PAN наночастиц серебра. В диапазоне частот  $10^3 - 10^6$  Hz данные зависимости неплохо описываются степенным законом  $f^{0.8}$ , что типично для прыжковой проводимости [15,17]. Согласно работам [11,12] частотная проводимость композитов „металл/полимер“ описывается выражением

$$\sigma_{ac} \approx \sigma_{dc} + A\omega^p, \quad (1)$$

где  $\sigma_{dc}$  — проводимость на постоянном токе,  $\omega = 2\pi f$  — угловая частота,  $A$  и  $p$  зависят от температуры и объемной доли металла. В нашем случае показатель  $p$  постоянный и примерно равен 0.8. Область слабой частотной зависимости можно объяснить тем, что на данном участке проводимость на постоянном токе существенно больше слагаемого  $A\omega^{0.8}$  в этом диапазоне частот, которая увеличивается от  $5.68 \cdot 10^{-7}$  до  $4.07 \cdot 10^{-4} \mu\text{Sm} \cdot \text{cm}^{-1}$  с повышением содержания нитрата серебра в исходной смеси от 2 до 30 wt.% AgNO<sub>3</sub>.

Исследования частотных зависимостей проводимости нанокомпозитов Ag/PAN при различных температурах (рис. 2, *a*) показали, что с увеличением температуры



**Рис. 2.** Зависимости проводимости от частоты переменного тока нанокомпозита Ag/PAN, полученного при 20 wt.% AgNO<sub>3</sub> и 15 wt.% IN с учетом (*a*) и без учета (*b*) проводимости полимера при различных температурах: 1 — 285, 2 — 293, 3 — 303, 4 — 313, 5 — 323, 6 — 333 К. Сплошной линией изображена теоретическая кривая согласно модели Дурге.

образцов в области низких и средних частот на кривых обнаруживается некоторая „аномальная“ зависимость, которая не описывается уравнением (1). Также как авторы работы [11] мы считаем, что данная область соответствует межфазной релаксации, связанной с существованием свободных носителей заряда в системе, которые мигрируют под влиянием приложенного поля, накапливаясь на границе раздела между средами с существенными различными диэлектрическими проницаемостями и проводимостями. Это приводит к формированию больших диполей на поверхности металлических частиц, обуславливающих появление межфазной поляризации. К тому же с ростом температуры от 285 до 333 К возрастает проводимость на постоянном токе от  $1.35 \cdot 10^{-5}$  до  $2.38 \cdot 10^{-3} \mu\text{Sm} \cdot \text{cm}^{-1}$ , соответственно, за счет чего, как и в случае повышения содержания серебра в полимере, уменьшается участок зависимости, где выполняется закон  $f^{0.8}$  (рис. 2, b).

Очевидно, что *ac*-проводимость нанокompозитов зависит от частоты и температуры. Однако влияние температуры является более явным в низком частотном диапазоне, в то время как в области высоких частот значения  $\sigma_{ac}$  близки. При низких частотах, где приложенное электрическое поле заставляет носители заряда дрейфовать на большие расстояния с увеличением температуры, зарегистрирована тенденция проводимости сохранять почти постоянные значения. Когда частота повышается, среднее смещение носителей заряда уменьшается и проводимость, после достижения определенной критической частоты  $f_c$  ведет себя в соответствии с законом  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ . Критическая частота  $f_c$  зависит от температуры и объемной доли наполнителя [9–12].

Как уже упоминалось выше, электрические свойства полимера с диспергированными металлическими наночастицами сильно зависят от фактора заполнения металла и размеров нановключений [7–12]. В общем случае в нанокompозитах „металл/полимер“ возможны следующие механизмы проводимости:

- 1) ионная проводимость за счет ионов, распределенных в полимерной матрице;
- 2) собственная электронная проводимость полимера;
- 3) электронная проводимость в цепочке контактирующих наночастиц металла (металлический режим);
- 4) туннелирующая (прыжковая) проводимость электронов между изолированными металлическими частицами (диэлектрический режим).

Отметим, что ионная составляющая может дать вклад в проводимость полимера только на низких частотах и, возможно, она также объясняет наблюдаемый закон  $f^{0.4}$  при росте температуры. На высоких частотах, как было показано выше, проводимости чистого PAN и нанокompозитов Ag/PAN имеют один порядок. Это нельзя истолковать в рамках ионной проводимости в виду того, что подвижность ионов намного меньше подвижности электронов. В связи с тем, что PAN является ковалентным соединением, то существование ионов в наших образцах возможно только за счет присутствия примесей в полимере.

При высоких объемных долях металла в диэлектрической матрице происходит резкое увеличение проводимости за счет образования трехмерной проводящей цепочки (перколяция). Наши структуры характеризуются довольно низкими факторами заполнения [6] и всегда далеки от порога перколяции [7,8,18,19], поэтому в них может наблюдаться только туннелирующая (прыжковая) проводимость, что и прослеживается на частотных зависимостях.

В работах [11,12] для описания *ac*-проводимости в металлополимерных композитах используют модель случайных потенциальных барьеров (также называемую симметричную прыжковую модель), предложенную Дуге [14]. Согласно этой модели, комплексную величину *ac*-проводимости можно выразить как:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} \left[ \frac{j\omega\tau}{\ln(1 + j\omega\tau)} \right], \quad (2)$$

где  $\sigma_{dc}$ ,  $\omega$  и  $\tau$  — проводимость на постоянном токе, угловая частота и время релаксации (среднее время прыжка) соответственно. Уравнение (2) неплохо описывает частотные зависимости проводимости наших нанокompозитов (рис. 2, b). В качестве подгоночного параметра выступало время релаксации  $\tau$ . Времена релаксации уменьшаются с увеличением температуры, поскольку рассеянная тепловая энергия способствует движению образовавшихся диполей в направлении переменного электрического поля [11]. Снижение  $\tau$  от концентрации AgNO<sub>3</sub> в начальной смеси, по-видимому, обусловлено ростом объемной доли металла в полимерной матрице.

На рис. 3. представлены зависимости времени релаксации от обратной величины температуры для исследованных систем. Как видно, данные зависимости в координатах Аррениуса хорошо аппроксимируются прямыми линиями, за исключением нанокompозита, полученного при 10 wt.% AgNO<sub>3</sub>. В работе [11] время релаксации

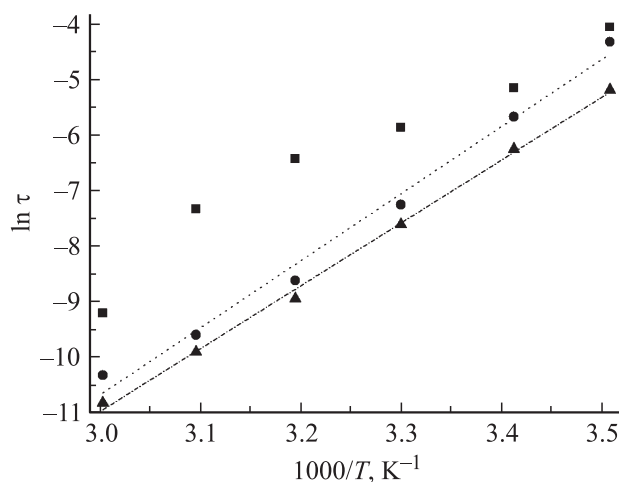


Рис. 3. Зависимость логарифма времени релаксации от 1/T для нанокompозитов Ag/PAN, полученных при 10 (■), 20 (●) и 30 (▲) wt.% AgNO<sub>3</sub>.

представлено следующим выражением:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT), \quad (3)$$

где  $\Delta E$  — энергия активации релаксационного процесса,  $k$  — постоянная Больцмана и  $T$  — температура. Значения  $\Delta E$ , полученные из линейной аппроксимации и уравнения (3), составили 1.04 и 0.97 eV для образцов, изготовленных при 20 и 30 wt.% нитрата серебра, соответственно.

Полученные частотные зависимости  $ac$ -проводимости говорят в пользу прыжкового механизма переноса заряда. Тем не менее если представить расположение наших металлических включений размером  $d$  в полимере в виде простой кубической решетки с постоянной решетки  $s + d$  [20], то среднее расстояние между частицами ( $s$ ) можно вычислить как

$$s = \frac{1}{\delta^{1/3}} - d. \quad (4)$$

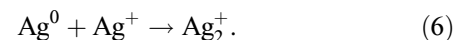
Подсчитанное, таким образом,  $s$  оказалось равным примерно 30–40 nm. Размеры частиц серебра взяты из исследований структуры данных нанокompозитов с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [6]. Если взять величину электронного сродства полиакрилонитрила порядка 2 eV, как у полидифениленфталаида [21], то высота барьера, найденная как разность работы выхода из серебра ( $\approx 4.3$  eV) и электронного сродства полиакрилонитрила, примерно равна 2.3 eV. Вероятность туннелирования через такой потенциальный барьер шириной 30–40 nm очень мала. Для объяснения этого факта нами были проведены дополнительные исследования структуры на высоко-разрешающем просвечивающем микроскопе (ВПЭМ) с разрешением  $1.5 \cdot 10^6$ , которые выявили помимо „крупных“ включений наличие маленьких частиц размером  $d \sim 2$  nm и плотностью  $\delta \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Однако вычисленное значение  $s$  и в этом случае остается слишком большим ( $\sim 15$ – $20$  nm) для процесса туннелирования электрона между металлическими наночастицами.

Таким образом, прыжковый механизм переноса заряда не может быть объяснен только присутствием нановключений, наблюдаемых с помощью ПЭМ. При этом следует отметить, что на низких частотах  $\sigma$  чистого полимера на порядки меньше проводимости нанокompозитов Ag/PAN (рис. 1, а). Это наблюдается на частотных зависимостях при всех температурах. Поэтому можно сказать, что при низких частотах проводимость в нанокompозитах все-таки осуществляется в основном за счет переноса электронов через наночастицы серебра. Предполагается, что причиной данного обстоятельства является возможное не прямое туннелирование электронов между „крупными“ частицами через промежуточные локализованные состояния, которые могут быть связаны с присутствием в композите мелкодисперсной и атомарной металлической фазы [22], не видимых в экспериментах ВПЭМ. Если предположить, что в ходе диссоциации нитрата серебра в акрилонитриле все

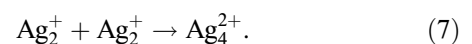
образующиеся ионы  $\text{Ag}^+$  участвуют в образовании наночастиц [6], а масса получающегося нанокompозита равна массе исходной смеси, то можно вычислить какова будет объемная доля ( $\eta$ ) включений серебра в получающемся полимере по формуле

$$\eta = \frac{V_{\text{Ag}}}{V} = \frac{m_{\text{Ag}} \rho}{m \rho_{\text{Ag}}} = \frac{\mu \rho}{\rho_{\text{Ag}}}, \quad (5)$$

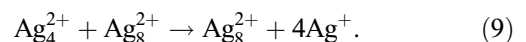
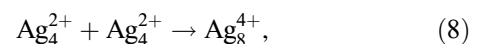
где  $V_{\text{Ag}}$  и  $m_{\text{Ag}}$  — объем и масса всех частиц серебра,  $V$ ,  $m$  и  $\rho$  — объем, масса и плотность полученной композитной пленки,  $\rho_{\text{Ag}}$  — плотность объемного серебра и  $\mu$  — массовая доля серебра, найденная из массовой доли (концентрации)  $\text{AgNO}_3$  в начальной смеси. Например, для образца, полученного из смеси с 10 wt.%  $\text{AgNO}_3$  и 15 wt.% IN  $\eta \approx 0.5836\%$ . С другой стороны, объемная доля, подсчитанная для этого же образца из данных ПЭМ [6] и ВПЭМ, составила 0.17 и 0.04% соответственно, т.е. общая доля найденных частиц составила 0.21%. Таким образом, в полимерной матрице могут быть сосредоточены более мелкие включения серебра с объемной долей 0.37%. К тому же известно [23,24], что в присутствии избытка ионов  $\text{Ag}^+$  возникают кластеры, имеющие положительный заряд, которые включают в себя атомы и ионы серебра. В нашем случае мы тоже имеем избыток ионов во время диссоциации нитрата серебра в полиакрилонитриле [5,6]. В работе [25] были получены и изучены оптическим методом кластеры серебра в водных растворах, а также рассмотрен механизм образования так называемых „магических“ кластеров ( $\text{Ag}_4^{2+}$ ,  $\text{Ag}_8^{2+}$  и, возможно,  $\text{Ag}_{14}^{2+}$ ) и причины их устойчивости. Также, были исследованы кластеры  $\text{Ag}_4^{2+}$ , стабилизированные триптофаном [26]. Согласно этому, можно предположить, что в наших образцах формируются подобные кластеры серебра в процессе полимеризации акрилонитрила. Такое формирование возможно следующим образом [25]. В присутствии избытка ионов  $\text{Ag}^+$  атомы серебра включаются в последовательные реакции образования и укрупнения кластеров. Сначала формируется кластер  $\text{Ag}_2^+$  по реакции



Время жизни  $\text{Ag}_2^+$  очень небольшое и при его комбинации формируется  $\text{Ag}_4^{2+}$



Следующая стадия является сложной и включает объединение ионов  $\text{Ag}_4^{2+}$  и образование кластера  $\text{Ag}_8^{2+}$ , который возникает с участием малоустойчивого кластера:



Поскольку при укрупнении частиц должна формироваться ГЦК-решетка, свойственная металлическому серебру, в работе [25] полагают, что при взаимодействии

кластеров  $\text{Ag}_8^{2+}$  доминирующим будет процесс, когда атом Ag в вершине куба одного кластера будет располагаться в центре грани другого куба. Отсюда образуются элементы ГЦК-структуры, которые близки по свойствам к кластеру  $\text{Ag}_{14}$ , а их слияние и рост приближают свойства к металлическим. Как предсказывает теория [25], кластеры  $\text{Ag}_{14}^{2+}$  должны давать оптическое поглощение в области 380–450 nm, что согласуется с экспериментами [23], где исчезновение кластеров  $\text{Ag}_8^{2+}$  сопровождается образованием широкого максимума поглощения при 360–400 nm. На спектрах пропускания наших образцов не наблюдается минимума в этой области [27], и поэтому можно допустить, что в полимере отсутствуют подобные кластеры, либо их концентрация мала. К сожалению, кластеры  $\text{Ag}_4^{2+}$  дают пики поглощения при 265 nm, а  $\text{Ag}_8^{2+}$  — при 290 и 325 nm [24], которые не могут наблюдаться на спектрах в нанокompозитах Ag/PAN в виду сильного поглощения от полиакрилонитрила в этой области. Таким образом, в наших композитах можно ожидать существования кластеров  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ . Взяв значения радиуса атома Ag и постоянную ГЦК-решетки, мы оценили размер данных кластеров, который приблизительно равен 1 nm для  $\text{Ag}_8^{2+}$ . Зная размер  $d$  включений и их объемную долю  $\eta$ , можно вычислить их плотность  $\delta$  в полимерной матрице [6]:

$$\delta = \frac{6\eta}{\pi d^3}. \quad (10)$$

Отсюда для образца, полученного из смеси с 10 wt.%  $\text{AgNO}_3$  и 15 wt.% IN,  $7.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , а расстояние между частицами, подсчитанное по формуле (4),  $\sim 5 \text{ nm}$ , что приемлемо для осуществления процесса туннелирования электронов между такими кластерами серебра.

Следует отметить, что в случае роста содержания  $\text{AgNO}_3$  в исходной смеси увеличивается проводимость получаемых нанокompозитов Ag/PAN. Исходя из результатов ПЭМ [6], а также из рассуждений о присутствии кластеров серебра  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$  в полимере, повышение концентрации  $\text{AgNO}_3$  в смеси ведет к увеличению объемной доли серебра. Наблюдаемая корреляция между объемной долей металла и проводимостью хорошо согласуется с различными теориями эффективных сред [28]. К тому же рост объемной доли Ag в полимере, по-видимому, сопровождается повышением плотности металлических включений, а также кластеров  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ , которые являются локализованными состояниями для электронов. Это, возможно, и объясняет снижение энергии активации релаксационного процесса с возрастанием концентрации от 20 до 30 wt.%  $\text{AgNO}_3$  в начальной смеси.

## Заключение

Полученные частотные зависимости  $ac$ -проводимости свидетельствуют о прыжковом механизме переноса заряда в нанокompозитах Ag/PAN. Предполагается, что

перенос заряда осуществляется за счет непрямого туннелирования электронов между „крупными“ частицами через промежуточные локализованные состояния, которые могут быть связаны с присутствием в полимере кластеров серебра  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ . Оценены значения времен релаксации и энергий активации данных структур с применением модели Дуге. Показано, что в высокочастотном диапазоне проводимость нанокompозитов Ag/PAN определяется полимерной матрицей.

## Список литературы

- [1] Luo X., Chung D.D.L. // Compos. Part B: Eng. 1999. Vol. 30. N 3. P. 227–231.
- [2] Kouloumbi N., Tsangaris G.M., Kyvelidis S.T., Psarras G.C. // Br. Corros. J. 1999. Vol. 34. N 4. P. 267–272.
- [3] Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н., Нурждин В.И., Файзрахманов И.А. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 77–82.
- [4] Zhang Z., Han M. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. N 4. P. 641–643.
- [5] Tyurin A., De Filpo G., Cupelli D., Nicoletta F.P., Mashin A., Chidichimo G. // Express Polym. Lett. 2010. Vol. 4. N 2. P. 71–78.
- [6] Кудряшов М.А., Машин А.И., Тюрин А.С., Федосов А.Е., Chidichimo G., De Filpo G. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 95–100.
- [7] Schürmann U., Hartung W., Takele H., Zaporozhtchenko V., Faupel F. // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. N 8. P. 1078–1082.
- [8] Schürmann U., Takele H., Zaporozhtchenko V., Faupel F. // Thin Sol. Films. 2006. Vol. 515. N 2. P. 801–804.
- [9] Tsangaris G.M., Psarras G.C., Manolakaki E. // Adv. Comp. Letts. 1999. Vol. 8. N 1. P. 25–29.
- [10] Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M. // Compos. Part A—Appl. S. 2002. Vol. 33. N 3. P. 375–384.
- [11] Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M. // Compos. Part A—Appl. S. 2003. Vol. 34. N 12. P. 1187–1198.
- [12] Psarras G.C. // Compos. Part A—Appl. S. 2006. Vol. 37. N 10. P. 1545–1553.
- [13] Rehwald W., Kiess H., Binggeli B. // Z. Phys. B. Condens. Matter. 1987. Vol. 68. N 2–3. P. 143–148.
- [14] Dye J.C. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 5. P. 2456–2468.
- [15] Mott H., Devus Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т.11. 368 с.
- [16] Austin I.G., Garbett E.S. // Phil. Mag. 1971. Vol. 23. N 181. P. 17–28.
- [17] Мустафаева С.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 6. С. 979–981.
- [18] Garboczi E.J., Snyder K.A., Douglas J.F., Thorpe M.F. // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 52. N 1. P. 819–828.
- [19] Sheng P. // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. N 1. P. 60–63.
- [20] Abeles B., Sheng P., Coutts M.D., Arie Y. // Adv. Phys. 1975. Vol. 24. N 3. P. 407–461.
- [21] Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 10. С. 1182–1186.
- [22] Аронзон Б.А., Варфоломеев А.Е., Ковалев Д.Ю., Ликультер А.А., Рыльков В.В., Седова М.А. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 6. С. 944–950.
- [23] Ershov B.G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. N 2. P. 339–343.

- [24] *Ershov B.G., Janata E., Henglein A., Fojtik A.* // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. N 18. P. 4589–4594.
- [25] *Ершов Б.Г., Ионова Г.В., Киселева А.А.* // *ЖФХ.* 1995. Т. 69, № 2. С. 260–270.
- [26] *Kulesza A., Mitrić R., Bonačić-Koutecký V., Bellina B., Compagnon I., Broeyer M., Antoine R., Dugourd P.* // *Angew. Chem.* 2011. Vol. 123. N 4. P. 908–911.
- [27] *Кудряшов М.А., Машин А.И., Тюрин А.С., Кидикимо Дж., Де Фильпо Дж.* // *Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед.* 2010. № 5. С. 84–88.
- [28] *Du H., Chen H., Gong J., Wang T.G., Sun C., Lee S.W., Wen L.S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 233. N 1–4. P. 99–104.