Физическое материаловедение

Научная статья УДК 564.163.2, 539.199 DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.17307

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФУЛЛЕРЕНОЛА Е. А. Никитина [⊠], В. М. Капралова, Н. Т. Сударь, В. М. Студзинский, В. И. Герасимов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия [⊠] eanikitina26@icloud.com

Аннотация. В работе представлены результаты сравнения оптических свойств при комнатной температуре и электрических характеристик пленок поливинилового спирта (ПВС) и нанокомпозита на основе ПВС с малыми добавками фуллеренола $C_{60}(OH)_{44}$ в широком частотном диапазоне (25 Гц – 1 МГц) при температурах от 294 до 398 К. Установлено, что добавка 2 масс.% фуллеренола приводит к значительному поглощению такой пленкой света в УФ-области спектра (ИК-спектры обоих образцов пленок оказались идентичными), а также к снижению диэлектрической проницаемости є'. На частотных зависимостях є'' обеих пленок наблюдались пики в низкочастотной области, которые смещались в сторону высоких частот при нагреве пленок. Найденные значения энергии активации проводимости на постоянном токе для ПВС и полимерного нанокомпозита составили около 1,5 эВ. Предложено объяснение наблюдаемых эффектов.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, фуллеренол, нанокомпозит, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери

Финансирование: Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

Для цитирования: Никитина Е. А., Капралова В. М., Сударь Н. Т., Студзинский В. М., Герасимов В. И. Электрические и оптические свойства нанокомпозитного материала на основе поливинилового спирта и фуллеренола // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2024. Т. 17. № 3. С. 76–86. DOI: https://doi. org/10.18721/ JPM.17307

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии СС BY-NC 4.0 (https:// creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Original article

DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.17307

ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF A NANOCOMPOSITE BASED ON POLYVINYL ALCOHOL AND FULLERENOL E. A. Nikitina ⊠, V. M. Kapralova, N. T. Sudar, V. M. Studzinskii, V. I. Gerasimov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia □ eanikitina26@icloud.com

Abstract. This work presents the results of comparison of optical properties at room temperature and electrical characteristics of films of polyvinyl alcohol (PVA) and nanocompos-

© Никитина Е. А., Капралова В. М., Сударь Н. Т., Студзинский В. М., Герасимов В. И., 2024. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого. ite based on PVA with small additives of fullerenol $C_{60}(OH)_{44}$ in a wide frequency range (25 Hz – 1 MHz) at temperatures from 294 to 398 K. The addition of 2 wt.% fullerenol leads to a significant absorption of light by such a film in the UV region of the spectrum (IR spectra of both film samples were identical), as well as to a decrease in dielectric permittivity ε '. The ε '' frequency dependences of both films showed peaks in the low-frequency region, which shifted towards higher frequencies when the films were heated. The values of the activation energy of conduction at direct current for PVA and polymer nanocomposite were found to be about 1.5 eV. An explanation of the observed effects is proposed.

Keywords: polyvinyl alcohol, fullerenol, nanocomposite, dielectric constant, dielectric loss

Funding: The reported study was carried out within the framework of the State Assignment for Fundamental Research (Subject Code FSEG-2023-0016).

For citation: Nikitina E. A., Kapralova V. M., Sudar N. T., Studzinskii V. M., Gerasimov V. I., Electrical and optical properties of a nanocomposite based on polyvinyl alcohol and fullerenol, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 17 (3) (2024) 76–86. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.17307

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons. org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

В настоящее время в органических полевых транзисторах в качестве подзатворного диэлектрика чаще всего используются неорганические оксиды металлов и полупроводников [1], что существенно усложняет технологию их изготовления и ограничивает возможности применения принтерных технологий при производстве указанных органических транзисторов. Поэтому замена в этих транзисторах неорганических диэлектрических пленок полимерными диэлектриками, которые можно было бы наносить из растворов, представляется практически важной и актуальной задачей [2].

Полагают, что таким требованиям могут удовлетворять полимерные нанокомпозитные материалы [3 – 5]. При всем их многообразии особый интерес представляют водорастворимые полимерные нанокомпозиты. В частности, поливиниловый спирт (ПВС) и композиты на его основе рассматриваются сегодня как перспективные материалы органической электроники [6 – 9].

Поливиниловый спирт, формула мономерного звена которого имеет вид – $(CH(OH)-CH_2)_n$ –, представляет собой водорастворимый термопластичный полимер с хорошими пленкообразующими характеристиками. Температура стеклования данного полимера $T_g \approx 358$ K, однако он является и кристаллизующимся полимером (температура плавления в азотной среде – 503 K). Вследствие большого числа водородных связей молекулы ПВС образуют плотные кристаллиты, беспорядочно ориентированные внутри аморфных областей [10].

Диэлектрические свойства ПВС изучены достаточно хорошо [11 – 15]. Их особенностью является значительная дисперсия диэлектрической проницаемости, которая проявляется в низкочастотной области спектра при нагреве полимера. В ПВС низкочастотная диэлектрическая проницаемость ε при температуре $T \ge T_g$ достигает значений порядка 10², в то время как на высокой частоте $\varepsilon \approx 6$ [11]. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь tg δ ПВС характеризуется наличием на ней пика в низкочастотной области спектра, причем расположение его максимума зависит от температуры и смещается в область более высоких частот по мере нагрева образца.

Полагают, что причиной возникновения указанных особенностей диэлектрических свойств ПВС является эффект межфазной поляризации. Авторы статьи [11] считают, что она возникает вследствие блокировки носителей заряда на электродах, приводящей к образованию двойного электрического слоя на границе электрод — полимер. В работе [12] рассматривается более сложная картина. По мнению ее авторов, двумя структурными фазами с различающимися электрическими характеристиками в ПВС являются макромолекулярные глобулы и границы между ними. Фактически авторы этой работы приходят к

© Nikitina E. A., Kapralova V. M., Sudar N. T., Studzinskii V. M., Gerasimov V. I., 2024. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

выводу о возможности реализации в ПВС структур типа зерно-прослойка (модель Купса [16]). Совокупность таких одинаковых структур, выполняющих роль макрорелаксаторов, определяет свойства образца в целом. Следует отметить, что каких-либо количественных оценок, подтверждающих данные выводы, авторы цитируемых работ не приводят.

Известно, что добавление небольшого количества углеродных наночастиц в полимерные матрицы (до 1 - 3 масс. %) может приводить к значительным изменениям свойств материала матрицы (см., например, статьи [17, 18]). Подобные полимерные нанокомпозиты могут найти применение в различных устройствах органической электроники [19].

В данной работе изучались свойства пленок полимерного нанокомпозита на основе ПВС и полигидроксилированного фуллерена (фуллеренола) $C_{60}(OH)_{44}$ в качестве наполнителя (композит ПВС + $C_{60}(OH)_{44}$). Подобно ПВС, фуллеренол $C_{60}(OH)_{44}$ хорошо растворим в воде, что позволяет использовать данную модификацию фуллерена в качестве одного из компонентов водорастворимых нанокомпозитных диэлектриков. Варьируя его концентрацию в матрице из ПВС, можно целенаправленно модифицировать электрические характеристики получаемого композитного материала.

В литературе отсутствуют сведения об электрофизических и диэлектрических свойствах подобных композитов. Для изучения диэлектрических характеристик в широких температурном и частотном интервалах обычно используют метод диэлектрической спектроскопии, который способен предоставлять информацию и о морфологической структуре вещества через его релаксационные свойства, связанные с молекулярной динамикой [20].

Цель настоящей работы – получить характеристики проводимости и диэлектрических свойств композита $\Pi BC + C_{60}(OH)_{44}$, проанализировать их особенности и на этой основе выявить формы взаимодействия матрицы с наполнителем в изучаемом материале.

Методика эксперимента

Объектами исследования служили пленки ПВС и нанокомпозита ПВС + C_{60} (OH)₄₄ толщиной 60 – 70 мкм. Для изготовления пленок был использован ПВС марки 16/1 (ГОСТ 10779-78).

5 %-й (по массе) раствор ПВС заливали на дно чашек Петри, высушивали при комнатной температуре в течение четырех суток, после чего пленки отделяли от подложки. При изготовлении пленок нанокомпозита ПВС + $C_{60}(OH)_{44}$ в раствор ПВС постепенно добавляли водный раствор фуллеренола, с тем чтобы в пленках ПВС + $C_{60}(OH)_{44}$ концентрация $C_{60}(OH)_{44}$ составляла 2 масс.%. Технология получения фуллеренола следовала методике, изложенной в работе [21].

Изучение оптических свойств пленок проводили при комнатной температуре. Для измерения коэффициента пропускания пленок использовали спектрофотометр СФ-56. ИК-спектры образцов были зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRSpirit QATR-S.

Для проведения электрических измерений на обе стороны пленки через трафарет наносили графитовые электроды диаметром 37 мм, для чего использовали аэрозоль токопроводящего лака на основе коллоидного графита марки SOLINS®GRAPHITE. Поверхностное сопротивление углеродного покрытия составляло примерно 1500 Ом/квадрат.

Далее образцы пленок выдерживали в термостате в течение 5 ч при температуре 398 К и давлении около 14 Па. В результате термообработки из них удалялись остатки воды и аэрозоля. Отметим, что, согласно данным статьи [22], степень кристалличности пленок ПВС, полученных из водного раствора, достигает примерно 46%, если их отжиг проводить при температуре 393 К.

Частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ измеряли с помощью прибора-измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц при температуре от 294 до 398 К. Поскольку отжиг пленки выполняли при 398 К перед измерениями, считали, что процесс измерения при значениях температуры ниже 398 К не должен влиять на результаты и степень кристалличности пленки не должна изменяться.

Величины диэлектрической проницаемости є и фактора диэлектрических потерь є" (є" = є·tgδ) рассчитывали по формуле плоского конденсатора на основе экспериментальных значений емкости и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ, измеренных при различных температурах и частотах.

Измерения сопротивления пленок при постоянном напряжении в указанном выше температурном диапазоне осуществляли с помощью электрометра KEITHLEY 610.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пленки ПВС, изготовленные по описанной выше методике, были прозрачными в видимой и ближних ИК- и УФ- областях спектра (рис. 1). На длине волны $\lambda = 380$ нм пропускание пленки ПВС составляло около 90 % и далее оставалось практически неизменным.

Добавка фуллеренола в ПВС приводила к окрашиванию пленок в желто-коричневый цвет и появлению значительного уровня поглощения света этим компонентом в УФ-области спектра. Пленка композита ПВС + $C_{60}(OH)_{44}$ оказывалась практически непрозрачной на длине волны λ менее 350 нм. При бо́льших значениях длины волны ее пропускание монотонно возрастало, достигая величины около 80 % лишь на границе диапазона — на длине волны $\lambda = 1100$ нм.



Рис. 1. Спектры оптического пропускания пленок ПВС (1) и ПВС + С₆₀(OH)₄₄ (2) при комнатной температуре



Рис. 2. ИК-спектры образцов ПВС (1) и ПВС + $C_{60}(OH)_{44}(2)$ при комнатной температуре (на вставке показана разница спектров в области 1600 см⁻¹ при большом увеличении)

Вид полученных нами ИК-спектров образцов хорошо согласуется с уже известными литературными данными [23 – 25]. На рис. 2 видно, что добавление фуллеренола не приводит к каким-либо существенным изменениям формы и положения пиков, однако важно отметить уменьшение интенсивности полосы 3280 см⁻¹, соответствующей растяжению валентной связи О-Н, и полосы 2917 см⁻¹, соответствующей асимметричному растяжению группы =CH₂. Малоинтенсивная полоса поглощения при 1590 см⁻¹ (см. вставку на рис. 2), наблюдаемая для образца, содержащего фуллеренол С₆₀(OH)₄₄, может быть приписана наличию связей С=С в фуллереноле [26 – 28].

На рис. 3 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленки ПВС (кривые 1 - 4) и ком-позита ПВС + $C_{60}(OH)_{44}$ (кривые 1' - 4') при различных температурах в диапазоне 294 — 384 К. Видно, что при 294 К значения є как для пленки ПВС, так и для композитной пленки невелики и слабо зависят от частоты. Нагрев пленок до температуры, близкой к температуре стеклования ПВС, приводит к значительному возрастанию є в низкочастотной области спектра на частотах f ниже 10 кГц. Формы кривых $\varepsilon(f)$ для обоих образцов пленок оказываются подобными. Зависимости $\varepsilon(f)$ характеризуются монотонным снижением величины є с повышением частоты при всех температурах измерения. При этом во всем частотном диапазоне, при температурах, не превышающих температуру стеклования ПВС, вели-

чина є у ПВС всегда несколько выше таковой для композита ПВС + $C_{60}(OH)_{44}$.

На рис. 4 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости исследуемых пленок на частоте 25 Гц. При температуре ниже 340 К значения є пленок ПВС и композита ПВС + $C_{60}(OH)_{44}$ равны примерно 10 и практически совпадают. В температурном диапазоне 340 – 375 К, т. е. в области температуры $T_{\rm c}$ ПВС, наблюдается такой быстрый рост диэлектрической проницаемости, что при $T = {}^{\rm s}_{375}$ К $\varepsilon \approx 400$ для пленки



Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленки ПВС при температурах 294 (1), 368 (2), 375 (3) и 384 (4) К и пленки композита ПВС + C₆₀(OH)₄₄ при температурах 294 (1'), 363 (2'), 371 (3') и 384 (4') К



Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленок ПВС (1) и композита ПВС + C_{60} (OH)₄₄ (2) на частоте 25 Гц



Рис. 5. Частотные зависимости фактора диэлектрических потерь пленки ПВС при температурах 294 (1), 368 (2), 375 (3) и 384 (4) К и пленки ПВС + C₆₀(OH)₄₄ при температурах 294 (1'), 363 (2'), 371 (3') и 384 (4') К

ПВС и $\varepsilon \approx 300$ для пленки композита ПВС + C₆₀(OH)₄₄. При дальнейшем повышении температуры оба образца пленок демонстрируют существенное снижение скорости роста величины ε (кривые выходят на насыщение).

Частотные зависимости фактора диэлектрических потерь представлены на рис. 5. Анализ этих данных показывает, что при повышенных температурах на кривых наблюдаются пики (f_{max}), расположение которых смещается в сторону высоких частот с повышением температуры измерения.

Следует отметить, что согласно литературным данным (см., например, статью [12]), при более низких температурах такие максимумы тоже наблюдаются, но они расположены в области инфранизких частот. В частности, авторы указанной работы регистрировали для ПВС максимум tgδ при температуре 300 K на частоте в несколько герц.

Следовательно, наблюдение нами при комнатной температуре малых значений є" объясняется тем, что измерение этой величины выполнено на правом (высокочастотном) склоне кривой с максимумом, который не достигнут при наших измерениях.

В исследованной температурной области зависимость $lg[f_{max}(1/T)]$ (рис. 6) близка к линейной как для ПВС, так и для композита ПВС + $C_{60}(OH)_{44}$, т. е. можно считать, что положение максимума описывается уравнением Аррениуса с энергией активации E_a . Значения последней для ПВС и полимерного нанокомпозита практически одинаковы и рав-



Рис. 6. Температурные зависимости логарифма частоты, на которой расположен максимум ε'' в ПВС (1) и в композите ПВС+С₆₀(OH)₄₄ (2)



Рис. 7. Температурные зависимости проводимости пленок ПВС (I) и ПВС + C₆₀(OH)₄₄ (2) на постоянном токе

ны около 1,5 эВ, однако значение величины f_{max} у ПВС оказывается несколько меньше. Отметим также, что указанную величину E_a обычно связывают с крупномасштабным движением, например с сегментальной подвижностью в цепях макромолекул [29].

На рис. 7 представлены температурные зависимости проводимости исследуемых пленок на постоянном токе. С ростом температуры проводимость обоих материалов возрастает экспоненциально. Видно, что значения проводимости пленки из нанокомпозита и пленки ПВС вплоть до температуры примерно 370 К приблизительно одинаковы. При температуре выше 370 К проводимость пленки ПВС начинает преобладать над проводимостью пленки нанокомпозита, и это различие возрастает по мере нагревания пленок.

Обращает на себя внимание тот факт, что различия в электрических характеристиках пленок ПВС и нанокомпозита заметно проявляются только при температурах, которые принадлежат области температуры стеклования ПВС или лежат выше нее. Причины различий, по нашему мнению, состоят в следующем. Как отмечалось выше, ПВС представляет собой кристаллизующийся полимер, а в рассматриваемых условиях примерно половину объема исследуемых образцов ПВС занимают аморфные области. Логично предположить, что это характерно и для пленок нанокомпозита. Поскольку размеры молекул фуллеренола С₆₀(ОН)₄₄ довольно велики (их диаметр оценивается равным 1,5 \pm 0,4 нм [11]), накопление молекул фуллеренола происходит преимущественно в наименее упорядоченных аморфных областях полимера. Указанная особенность может препятствовать формированию двойного электрического слоя на межфазной границе, а также миграции носителей заряда сквозь прослойки. В итоге наблюдается уменьшение как емкости материала, так и его проводимости.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических и электрических свойств пленок поливинилового спирта (ПВС) и нанокомпозитного материала на его основе с добавлением фуллеренола $C_{60}(OH)_{44}(\Pi BC + C_{60}(OH)_{44})$.

Установлено, что даже небольшая добавка фуллеренола в ПВС приводит к изменению его окраски и значительному поглощению света в УФ-области спектра.

Заметное различие диэлектрической проницаемости, фактора диэлектрических потерь и проводимости исследованных пленок наблюдалось только при значениях температуры выше температуры стеклования ПВС. При повышенной температуре проводимость композиционной пленки на постоянном токе и ее диэлектрическая проницаемость на низких частотах оказываются меньше, чем соответствующие величины для пленки ПВС. Есть основания полагать, что причиной наблюдаемого различия является накопление молекул фуллеренола в аморфных прослойках между кристаллитами ПВС, которое препятствует формированию двойного электрического слоя между прослойками и кристаллитами, а также препятствует миграции носителей заряда сквозь эти прослойки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caruso M. M., Davis D. A., Shen Q., Odom S. A., Sottos N. R., White S. R., Moore J. S. Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials // Chemical Reviews. 2009. Vol. 109. No. 11. Pp. 5755–5798.

2. Туев В. И., Малютин Н. Д., Лощилов А. Г., Артищев С. А., Здрок А. Е., Аллануров А. М., Убайчин А. В. Исследование возможностей применения аддитивной принтерной технологии формирования пленок органических и неорганических материалов электроники // Доклады ТУСУР (Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники). 2015. № 4 (38). С. 52–63.

3. Козлов Г. В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов // Успехи физических наук. 2015. Т. 185. № 1. С. 35–64.

4. Pleshakov I. V., Prokof'ev A. V., Bibik E. E., Nepomnyashchaya E. K., Velichko E. N., Kostitsyna T. A., Seliutin D. M. Spectral characteristics of composite obtained by embedding of magnetic nanoparticles into polymer matrix // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2021. Vol. 12. No. 3. Pp. 279 – 282.

5. Колосова А. С., Сокольская М. К., Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 5. Часть 1. С. 245–256.

6. Van Etten E. A., Ximenes E. S., Tarasconi L. T., Garcia I. T., Forte M. M., Boudinov H. Insulating characteristics of polyvinyl alcohol for integrated electronics // Thin Solid Films. 2014. Vol. 568. 1 October. Pp. 111–116.

7. Aziz S. B. Modifying poly (vinyl alcohol) (PVA) from insulator to small-bandgap polymer: A novel approach for organic solar cells and optoelectronic devices // Journal of Electronic Materials. 2016. Vol. 45. No. 1. Pp. 736–745.

8. Nawaz A., Hümmelgen I. A. Poly (vinyl alcohol) gate dielectric in organic field-effect transistors // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019. Vol. 30. No. 6. Pp. 5299–5326.

9. Гематдинова В. М., Сидоров Ю. Д., Поливанов М. А., Василенко С. В. Регулирование растворимости композиционных материалов на основе поливинилового спирта // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 6. С. 96–99.

10. Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Ленинград: Химия, 1983. 176 с.

11. Shekar B. C., Veeravazhuthi V., Sakthivel S., Mangalaraj D., Narayandass S. K. Growth, structure, dielectric and AC conduction properties of solution grown PVA films // Thin Solid Films. 1999. Vol. 348. No. 1–2. Pp. 122–129.

12. **Просанов И. Ю., Уваров Н. Ф.** Электрические свойства дегидратированного поливинилового спирта // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 2. С. 393–396.

13. **Benvenho A. R., Machado W. S., Cruz-Cruz I., Hümmelgen I. A.** Study of poly (3-hexylthiophene)/ cross-linked poly (vinyl alcohol) as semiconductor/insulator for application in low voltage organic field effect transistors // Journal of Applied Physics. 2013. Vol. 113. No. 21. P. 214509.

14. Мурадов М. Б., Эйвазова Г. М., Гаджимамедов Р. Г., Нуриев М. А. Диэлектрическая релаксация в нанокомпозитах CdS/ПВС // Прикладная физика. 2008. № 4. С. 135–138.

15. Aziz S. B., Marif R. B., Brza M. A., Hamsan M. H., Kadir M. F. Z. Employing of Trukhan model to estimate ion transport parameters in PVA based solid polymer electrolyte // Polymers. 2019. Vol. 11. No. 10. P. 1694.

16. Koops C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies // Physical Review. 1951. Vol. 83. No. 1. Pp. 121–124.

17. Валенков А. М., Гофман И. В., Носов К. С., Шаповалов В. М., Юдин В. Е. Полимерные композиционные системы, модифицированные аллотропными соединениями углерода (Обзор) // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 5. С. 705–720.

18. **Мурадян В. Е., Арбузов А. А., Смирнов Ю. Н., Лесничая В. А.** Механохимический синтез производных фуллерена и их свойства // Журнал общей химии. 2011. Т. 81. № 8. С. 1326–1330.

19. Пенькова А. В., Пиотровский Л. Б., Маркелов Д. А., Семисалова А. С., Кгото Н. W. Производные фуллерена как нанодобавки для полимерных композитов // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 6. С. 530-566.

20. Шадрин Е. Б., Ильинский А. В., Кастро Р. А., Капралова В. М., Кононов А. А., Пашкевич М. Э. Модификация диэлектрического отклика нанокристаллических пленок диоксида ванадия путем легирования никелем и вольфрамом // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 7–31.

21. Мазур А. С., Карпунин А. Е., Проскурина О. В., Герасимов В. И., Плешаков И. В., Матвеев В. В., Кузьмин Ю. И. Особенности спектров ядерного магнитного резонанса полигидроксилированного фуллерена C₆₀(OH)_{*n*} // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 7. С. 1451–1453.

22. **Третинников О. Н., Загорская** С. А. Определение степени кристалличности поливинилового спирта методом ИК-Фурье-спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. 2012. Т. 79. № 4. С. 538–543.

23. Jipa I. M., Stoica A., Stroescu M., Dobre L.-M., Dobre T., Jinga S., Tardei C. Potassium sorbate release from poly (vinyl alcohol)-bacterial cellulose films // Chemical Papers. 2012. Vol. 66. No. 2. Pp. 138–143.

24. Soltani S., Asempour P. H., Jamshidi H. Investigation of reaction conditions for preparation of medium molecular weight poly (vinyl alcohol) as emulsifier // Iranian Polymer Journal. 2007. Vol. 16. No. 7. Pp. 439–447.

25. Bhat N. V., Nate M. M., Kurup M. B., Bambole V. A., Sabharwal S. Effect of γ -radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2005. Vol. 237. No. 3–4. Pp. 585–592.

26. Xing G., Zhang J., Zhao Y., et al. Influences of structural properties on stability of fullerenols // The Journal of Physical Chemistry B. 2004. Vol. 108. No. 31. Pp. 11473–11479.

27. Djordjevic A., Ignjatovic N., Seke M., Jovic D., Uskokovic D., Rakocevic Z. Synthesis and characterization of hydroxyapatite/fullerenol nanocomposites // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2015. Vol. 15. No. 2. Pp. 1538 –1542.

28. Kokubo K. Water soluble single-nano carbon particles: Fullerenol and its derivatives // The delivery of nanoparticles. Edited by A. A. Hashin. London: InTechOpen, 2012. Pp. 317–332.

29. Блайт Э. Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. М.: Физматлит, 2008. 376 с.

REFERENCES

1. Caruso M. M., Davis D. A., Shen Q., et al., Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials, Chem. Rev. 109 (11) (2009) 5755–5798.

2. Tuyev V. I., Malyutin N. D., Loshchilov A. G., et al., Application of the additive printer (plotter) technology in electronics to form films from organic and inorganic materials, Proceedings of TUSUR University. (4 (38)) (2015) 52–63 (in Russian).

3. Kozlov G. V., Structure and properties of particulate-filled polymer nanocomposites, Phys. Usp. 58 (1) (2015) 33–60.

4. **Pleshakov I. V., Prokof'ev A. V., Bibik E. E., et al.,** Spectral characteristics of composite obtained by embedding of magnetic nanoparticles into polymer matrix, Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 12 (3) (2021) 279–282.

5. Kolosova A. S., Sokolskaya M. K., Vitkalova I. A., et al., Modern polymer composite materials and their application, Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy [International Journal of Applied and Fundamental Research]. (5–1) (2018) 245–256 (in Russian).

6. Van Etten E. A., Ximenes E. S., Tarasconi L. T., et al., Insulating characteristics of polyvinyl alcohol for integrated electronics, Thin Solid Films. 568 (1 Oct) (2014) 111–116.

7. Aziz S. B., Modifying poly (vinyl alcohol) (PVA) from insulator to small-bandgap polymer: A novel approach for organic solar cells and optoelectronic devices, J. Electron. Mater. 45 (1) (2016) 736–745.

8. Nawaz A., Hümmelgen I. A., Poly (vinyl alcohol) gate dielectric in organic field-effect transistors, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30 (6) (2019) 5299–5326.

9. Gematdinova V. M., Sidorov Yu. D., Polivanov M. A., Vasilenko S. V., Regulirovaniye rastvorimosti kompozitsionnykh materialov na osnove polivinilovogo spirta [Regulation of solubility of composites based on polyvinyl alcohol], Herald of Kazan Technological University. 19 (6) (2016) 96–99 (in Russian).

10. Rosenberg M. E., Polymers based on vinyl acetate, Khimiya Publishing, Leningrad, 1983 (in Russian).

11. Shekar B. C., Veeravazhuthi V., Sakthivel S., et al., Growth, structure, dielectric and AC conduction properties of solution grown PVA films, Thin Solid Films. 348 (1–2) (1999) 122–129.

12. **Prosanov I. Yu., Uvarov N. F.,** Electrical properties of dehydrated polyvinyl alcohol, Phys. Solid State. 54 (2) (2012) 421–424.

13. Benvenho A. R., Machado W. S., Cruz-Cruz I., Hümmelgen I. A., Study of poly (3-hexylthiophene)/ cross-linked poly (vinyl alcohol) as semiconductor/insulator for application in low voltage organic field effect transistors, J. Appl. Phys. 113 (21) (2013) 214509.

14. Muradov M. B., Eyvazova G. M., Hajimamedov R. H., Nuriyev M. A., Dielectrical relaxation in CdS/PVA nanocomposites, Prikladnaya fizika [Applied Physics]. (4) (2008) 135–138 (in Russian).

15. Aziz S. B., Marif R. B., Brza M. A., et al., Employing of Trukhan model to estimate ion transport parameters in PVA based solid polymer electrolyte, Polymers. 11 (10) (2019) 1694.

16. Koops C. G., On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies, Phys. Rev. 83 (1) (1951) 121–124.

17. Valenkov A. M., Gofman I. V., Nosov K. S., et al., Polymeric composite systems modified with allotropic forms of carbon (review), Russ. J. Appl. Chem. 84 (5) (2011) 735–750.

18. Muradyan V. E., Arbuzov A. A., Smirnov Yu. N., Lesnichaya V. A., Mechanochemical synthesis and properties of fullerene, Russ. J. Gen. Chem. 81 (8) (2011) 1671–1675.

19. Penkova A. V., Acquah S. F. A., Piotrovskiy L. B., et al., Fullerene derivatives as nano-additives in polymer composites, Russ. Chem. Rev. 86 (6) (2017) 530–566.

20. Shadrin E. B., Ilinskiy A. V., Kastro R. A., et al., The dielectric response modification of nanocrystalline vanadium dioxide films by doping with nickel and tungsten, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 7–31 (in Russian).

21. Mazur A. C., Karpunin A. E., Proskurina O. V., et al., Nuclear magnetic resonance spectra of polyhydroxylated fullerene $C_{60}(OH)_n$, Phys. Solid State. 60 (7) (2018) 1468–1470.

22. Tretinnikov O. N., Zagorskaya S. A., Determination of the degree of crystallinity of poly (vinyl alcohol) by FTIR spectroscopy, J. Appl. Spectrosc. 79 (4) (2012) 521–526.

23. Jipa I. M., Stoica A., Stroescu M., et al., Potassium sorbate release from poly (vinyl alcohol)bacterial cellulose films, Chem. Pap. 66 (2) (2012) 138–143.

24. Soltani S., Asempour P. H., Jamshidi H., Investigation of reaction conditions for preparation of medium molecular weight poly (vinyl alcohol) as emulsifier, Iran. Polym. J. 16 (7) (2007) 439–447.

25. Bhat N. V., Nate M. M., Kurup M. B., et al., Effect of γ -radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films, Nucl. Instrum. Meth. B. 237 (3–4) (2005) 585–592.

26. Xing G., Zhang J., Zhao Y., et al., Influences of structural properties on stability of fullerenois, J. Phys. Chem. B. 108 (31) (2004) 11473–11479.

27. Djordjevic A., Ignjatovic N., Seke M., et al., Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ fullerenol nanocomposites, J. Nanosci. Nanotechnol. 15 (2) (2015) 1538–1542.

28. Kokubo K., Water soluble single-nano carbon particles: Fullerenol and its derivatives, In book: The delivery of nanoparticles. Ed. by A. A. Hashin, InTechOpen, London (2012) 317–332.

29. Blythe A. R., Bloor D., Electrical properties of polymers, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

НИКИТИНА Елизавета Александровна — аспирантка, инженер Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29 eanikitina26@icloud.com ORCID: 0000-0003-1394-2681

КАПРАЛОВА Виктория Маратовна — кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29 kapralova2006@yandex.ru ORCID: 0000-0001-9050-4453

СУДАРЬ Николай Тобисович — доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29 sudar53@mail.ru ORCID: 0000-0001-7380-7727

СТУДЗИНСКИЙ Виталий Михайлович — аспирант, инженер Высшей школы высоковольтной энергетики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия. 105251 Россия, в Социт Петербите, Политехнического и 20

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29 svm.fl@mail.ru ORCID: 0000-0002-2149-2978

ГЕРАСИМОВ Виктор Иванович – кандидат технических наук, доцент Высшей школы механики и процессов управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29 viger53@rambler.ru ORCID: 0009-0004-2167-0019

THE AUTHORS

NIKITINA Elizaveta A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia eanikitina26@icloud.com ORCID: 0000-0003-1394-2681

KAPRALOVA Viktoria M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia kapralova2006@yandex.ru ORCID: 0000-0001-9050-4453

SUDAR Nicolay T.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia sudar53@mail.ru ORCID: 0000-0001-7380-7727

STUDZINSKII Vitalii M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia svm.fl@mail.ru ORCID: 0000-0002-2149-2978

GERASIMOV Victor I.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia viger53@rambler.ru ORCID: 0009-0004-2167-0019

Статья поступила в редакцию 01.04.2024. Одобрена после рецензирования 25.04.2024. Принята 25.04.2024. Received 01.04.2024. Approved after reviewing 25.04.2024. Accepted 25.04.2024.