

*На правах рукописи*



Воронин Антон Сергеевич

**ФОРМИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ МИКРОСЕТЧАТЫХ  
ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ПОМОЩИ  
САМООРГАНИЗОВАННЫХ ШАБЛОНОВ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ  
ОСНОВЕ**

Специальность: 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Красноярск 2017

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» на кафедре «Приборостроения и наноэлектроники»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
Лямкин Алексей Иванович

**Официальные оппоненты:**

Бобринецкий Иван Иванович,  
доктор технических наук,  
ООО «Наносенсор», генеральный директор

Михеев Анатолий Егорович,  
доктор технических наук, профессор  
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный  
аэрокосмический университет имени  
академика М.Ф. Решетнева»,  
заведующий кафедрой летательных аппаратов.

**Ведущая организация:** ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет», г. Томск

Защита диссертации состоится «25» мая 2017 года в 16<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.099.19 на базе Сибирского федерального  
университета по адресу: 660041, г. Красноярск, проспект Свободный, 82, стр.  
6, ауд. 3-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского  
федерального университета [http:// www.sfu-kras.ru](http://www.sfu-kras.ru).

Автореферат разослан « » \_\_\_\_\_ 2017 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Карпов Игорь Васильевич

## Актуальность

В настоящее время материаловедение переживает этап бурного развития. Новые материалы, такие как проводящие полимеры, металлические нанопроводники (наностержни и нанопроволоки), углеродные нанотрубки, 2D кристаллы (графен и дихалькогениды переходных металлов) открывают перспективы перехода электроники на новую элементную базу. Одним из главных достоинств является возможность формирования устройств электроники на гибких носителях при помощи печатных методов, что снизит затраты на производство и существенно расширит функциональность.

Неотъемлемым компонентом оптоэлектроники будущего являются прозрачные проводящие покрытия (ППП), сочетающие в себе гибкость, малое поверхностное сопротивление и высокую оптическую прозрачность. Прогресс в данной области материаловедения позволит снизить потери в солнечных элементах в частности в наиболее перспективных системах на основе органических соединений со структурой перовскита (в настоящий момент максимальный КПД составляет 17-19 %). Повышение КПД устройств до величин, сравнимых с кремниевыми элементами ( $> 22\%$ ), позволит формировать высокоэффективные фотовольтаические панели при помощи низкзатратной roll-to-roll технологии. КПД твердотельных солнечных элементов также может быть увеличен посредством оптимизации параметров прозрачных электродов, что позволит снизить итоговую стоимость 1 кВт·час.

На текущий момент наиболее распространённым решением являются покрытия, выполненные на основе проводящих оксидов металлов [1], например, оксида индия, легированного оловом (ITO). Кроме очевидных достоинств оксидных ППП (высокая химическая и термическая стабильность, низкое поверхностное сопротивление), есть и ряд существенных недостатков, которые препятствует их интеграции в устройства гибкой электроники. Это прежде всего высокие экономические затраты при производстве, связанные с истощением мировых запасов индия, существенная потеря прозрачности в ИК области спектра, хрупкость, необходимость высокотемпературной обработки, что плохо совместимо с гибкой электроникой.

Альтернативные ППП представлены широким классом материалов: углеродные нанотрубки [2], графен [2], металлические нанопроволоки [2], сетчатые микро и наноструктуры [3]. Эти материалы уже сейчас частично удовлетворяют требованиям гибкой электроники. Тем не менее, все перечисленные системы имеют существенные недостатки (стоимость, высокое поверхностное сопротивление), которые материаловедам еще предстоит устранить.

**Предмет исследования** – способ получения серебряных микросетчатых прозрачных проводящих покрытий при помощи шаблонов, формируемых в рамках процессов самоорганизации в высыхающих пленках кремнезёма. Получение композиционных покрытий с квазиплоской структурой на основе серебряных микросеток и углеродных наноматериалов.

### **Цель диссертационной работы**

Разработка способа получения микросетчатых прозрачных проводящих покрытий при помощи шаблонов, формируемых в рамках процессов самоорганизации, и исследование их свойств. Получение и исследование композиционных покрытий с квазисплошной структурой на основе серебряных микросеток и углеродных наноматериалов.

### **Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Лабораторный синтез золь кремнезёма;
2. Разработка и оптимизация процессов получения растресканных пленок кремнезёма.
3. Формирование и исследование серебряных микросетчатых прозрачных проводящих покрытий, полученных при помощи самоорганизованных шаблонов; на основе растресканных пленок кремнезёма.
4. Получение композиционных покрытий одностенные углеродные нанотрубки/ серебряная микросетка.
5. Получение высокопроводящих композиционных микросетчатых покрытий типа «ядро-оболочка» посредством гальванического наращивания меди на тонких серебряных микросетчатых затравках.
6. Формирование и исследование коррозионностойких композиционных покрытий восстановленный оксид графена/ серебряная микросетка.

### **Методы исследований и оборудование**

Для решения поставленных задач использовались современные сертифицированные методы исследования и оборудование: сканирующий электронный микроскоп Hitachi S5500; настольный электронный микроскоп Hitachi TM-3000, оснащённый приставкой рентгеновского микроанализа Bruker QUANTAX 70; просвечивающий электронный микроскоп Hitachi HT-7700; двухканальный спектрофотометр Shimadzu UV-3600, рабочий диапазон 180-3300 нм; спектрометр комбинационного рассеяния HoribaJobinYvon T64000; тепловизор марки Testo 875-2; оптический микроскоп (Altami); лабораторные стенды измерения поверхностного сопротивления и механических параметров покрытий.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Возможность использования растресканных пленок кремнезёма в качестве шаблонных структур для формирования металлических микросетчатых прозрачных проводящих покрытий в рамках подхода «bottom-up»;
2. Результаты исследования влияния параметров золь кремнезёма (рН, толщина жидкой пленки, добавки химических регуляторов сушки) на морфологию растресканных пленок (средний размер кремнезёмной ячейки, средняя ширина трещины);

3. Исследование оптических, электрических и механических свойств серебряных микросетчатых покрытий, полученных при помощи самоорганизованных шаблонов;
4. Методика получения квазисплошных композиционных покрытий одностенные углеродные нанотрубки/ серебряная микросетка;
5. Методика получения композиционных покрытий типа «ядро-оболочка», посредством гальванического осаждения меди на тонкие серебряные микросетчатые затравки;
6. Способ формирования коррозионностойких композиционных покрытий восстановленный оксид графена/ серебряная микросетка.

### **Научная новизна**

1. Предложено использование растресканных пленок кремнезёма в качестве шаблонных структур для формирования серебряных микросетчатых прозрачных проводящих покрытий;
2. Посредством суперпозиции сетчатых структур различной природы получены квазисплошные композиционные покрытия одностенные углеродные нанотрубки/ серебряная микросетка;
3. Получены композиционные сетчатые покрытия типа «ядро-оболочка», имеющие поверхностное сопротивление  $0,7 \text{ Ом}/\square$  при прозрачности 92,8 %.

### **Практическая значимость и использование результатов работы**

Разработанная методика позволяет формировать микросетчатые прозрачные проводящие покрытия и композиты на их основе на полимерных подложках большой площади в рамках подхода «bottom-up». Покрытия характеризуются низким поверхностным сопротивлением ( $< 15 \text{ Ом}/\square$ ) и высокой прозрачностью ( $> 80 \%$ ). Способ является низкзатратной альтернативой современным литографическим подходам в задачах создания электродных систем для приложений гибкой и традиционной оптоэлектроники: солнечные элементы (полимерные и кристаллические), светодиоды, сенсорные панели, электрообогреваемые окна и т.д. В настоящее время на основе разработанного диссертантом способа ведется организация пилотного производства гибких электрохромных жалюзи, совместно с компанией «iGlass Technology».

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается большим количеством экспериментов с применением точного научно-исследовательского оборудования, повторяемостью результатов, подтверждаемых статистической обработкой, публикациями в рецензируемых журналах, а также корреляцией с ведущими литературными результатами.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы, область науки и техники п. 4 «Разработка новых материалов для функциональных покрытий и технологий их нанесения на изделия».

### **Апробация результатов работы**

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на следующих научно-технических конференциях: Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в Материаловедении», (1-4 июня 2015, Москва, Россия); 12 th International Conference Advanced Carbon Nano Structures, (June 29-July 3 2015, Saint-Petersburg, Russia); Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, (August 19-26 2015, Vladivostok, Russia); Первой Всероссийской конференции «Графен: молекула и 2D-кристалл», (8-12 сентября 2015, Новосибирск, Россия).

### **Публикации**

Основные результаты диссертации опубликованы в 11 научных работах, в том числе 5 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных перечнем ВАК, получено 2 патента.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии на всех этапах исследования: от постановки цели и задач, выбора методов исследований до проведения экспериментов с последующей интерпретацией и обобщением результатов, а также в подготовке докладов и публикаций.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 240 наименований. Полный объем диссертации составляет 182 страницы, содержит 83 рисунка и 10 таблиц.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрены ППП на основе наиболее распространенных систем, таких как: широкозонные оксиды; одностенные углеродные нанотрубки; однослойный графен; восстановленный оксид графена; металлические нанопроволоки и нановолокна, полученные методом электроспиннинга; металлические сетчатые структуры, полученные различными методами литографии.

Рассмотрен механизм формирования сетки трещин в высыхающих пленках коллоидных растворов, описано влияние комплекса параметров на морфологию трещинообразования. Описан золь-гель процесс получения

кремнезема и морфология продуктов реакции в зависимости от условий синтеза.

На основе комплексного анализа важнейших результатов в данной области исследований была предложена концепция формирования металлических микросетчатых ППП при помощи самоорганизованных шаблонов. Предложенная методика отличается от традиционных методов литографии низкой стоимостью и простотой исполнения.

Предлагаемый технологический процесс показан на рис. 1

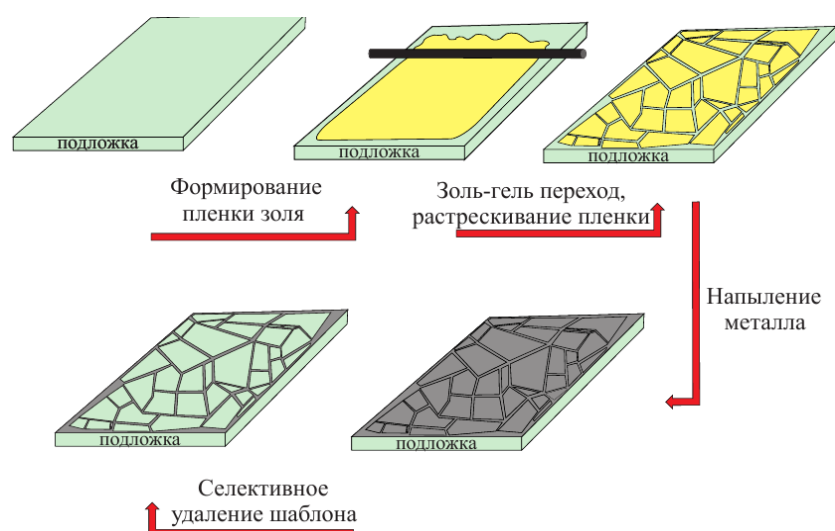


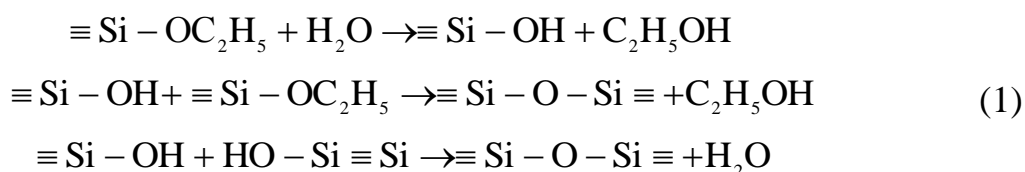
Рисунок 1 – Технологический процесс формирования микросетчатых ППП при помощи самоорганизованного шаблона

На первом этапе производится формирование равномерной жидкой пленки из заранее приготовленного золя кремнезёма. Формирование жидкой пленки золя осуществляется методом стержня Мейера. В качестве альтернативы могут быть использованы и другие методы: spin-coating; Dr. Blade метод; микроструйная печать. На втором этапе производится контролируемая сушка пленки золя с целью инициации золь-гель перехода (являющегося двигателем процесса самоорганизации) с последующим растрескиванием пленки геля кремнезёма (получение самоорганизованного шаблона). На третьем этапе на самоорганизованные шаблоны магнетронным методом напыляется пленка металла. Наиболее перспективными из них являются: Ag, Au, Cu и Al. На четвертом этапе производится селективное, относительно металла, травление самоорганизованного шаблона.

После выполнения описанных манипуляций на подложке остается однородная микросетчатая структура, превосходящая по оптическим, электрическим и механическим свойствам оксидные прозрачные проводящие покрытия на полимерных подложках.

**Во второй главе** описаны закономерности и особенности получения однородно растресканных пленок кремнезёма, пригодных для использования в описанном выше технологическом процессе (рис.1).

На подготовительном этапе производится синтез золей кремнезёма. Золь-гель синтез кремнезёма состоит из последовательных реакций гидролиза и поликонденсации тетраэтилортосиликата (ТЭОС), описываемых следующими уравнениями [4]



Конечными продуктами рассмотренного комплекса превращений являются поликремниевая кислота и этанол либо вода, в зависимости от вида функциональной группы, вступающей в реакцию поликонденсации. Морфология продуктов реакции определяется величиной рН среды. В кислой среде гидролиз ТЭОС является неполным, но достаточно равномерным, в результате чего продуктами реакции являются линейные полимеры кремниевой кислоты, формирующие в процессе золь-гель перехода трехмерную гелевую сетку. В случае щелочной среды, гидролиз происходит более полно, но неравномерно, что приводит к формированию монодисперсных сферических частиц кремнезёма (метод Штобера) [4].

Для реализации предложенного подхода были синтезированы золи кремнезёма двух типов: чистые золи (для изучения влияния величины рН на морфологию растрескивания гелевых пленок), а также золи, модифицированные глицерином (влияние эластичности геля на морфологию растрескивания).

Для получения чистых золей кремнезёма исходные реагенты ТЭОС  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  (марка ОС.Ч., ЗАО «Экос-1»), этанол (95%, ЗАО «Химреактивснаб»), деионизованная вода, были взяты в соотношении 3:2:2. ТЭОС и этанол перемешивались при помощи магнитной мешалки (150 об/мин) в течение 10 мин, затем в реакционную смесь вводилась вода (инициация гидролиза). В процессе перемешивания по каплям добавлялись различные объемы  $\text{HCl}$  (0,1 мл, 0,03 мл и 0,01 мл) (марка ОС.Ч., ЗАО «Химреактивснаб»), катализирующей гидролиз ТЭОС. В процессе добавления  $\text{HCl}$  смесь нагревается от комнатной температуры до  $40 \pm 2$  °С, что свидетельствует о начале гидролиза ТЭОС. Величина рН золей составила 1; 1,5; 2 соответственно. После добавления  $\text{HCl}$  реакционная смесь перемешивалась в течение часа со скоростью 150 об/мин для получения золей, готовых к применению. Полученные золи представляют собой текучие прозрачные жидкости, переходящие в процессе старения в гель. Концентрация  $\text{HCl}$  определяет длину молекул поликремниевой кислоты. В зависимости от рН время гелирования золей отличалось и составляло 2 (рН1), 5 (рН1,5) и 7 (рН2) суток соответственно. Все образцы гелей были прозрачны (без признаков опалесценции), что говорит об отсутствии в них наночастиц, а гелевая сетка состоит из связанных макромолекул поликремниевой кислоты.



Метод получения золей кремнезёма, модифицированных глицерином (вторая партия золей), схож с синтезом чистых золей, соотношение основных компонентов (ТЭОС, этанол, вода) оставалось неизменным (3:2:2). ТЭОС смешивался с этанолом, затем к перемешивающейся смеси (150 об/мин), приливались деионизованная вода и различные доли глицерина  $C_3H_5(OH)_3$  (марка Ч., ЗАО «Химреактивснаб») (0,07 мл (1 %) и 0,35 мл (5 %)). Затем к смеси добавлялся 0,01 мл HCl (pH 2). Реакционная смесь перемешивалась в течение часа со скоростью 150 об/мин.

На рис. 2 представлены ПЭМ изображения (Hitachi HT-7700) высушенных золей кремнезёма с различными значениями pH.

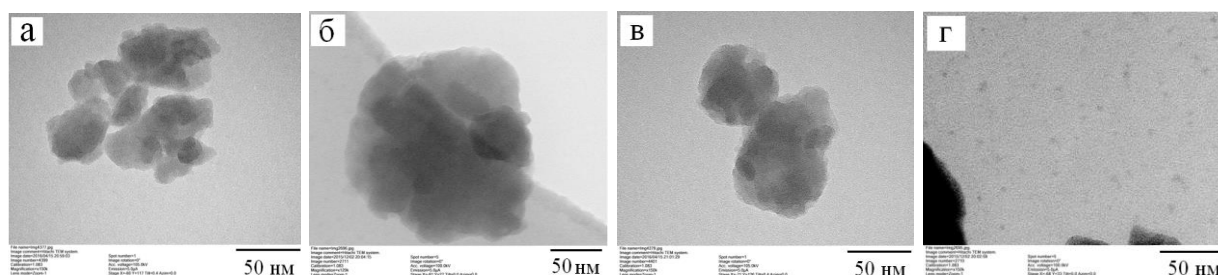


Рисунок 2 – Морфология кремнезёма полученного золь-гель методом в кислой среде при различных значениях pH: 1 (а); 1,5 (б); 2 (в); изображение полидисперсных частиц кремнезёма в пробе золя с pH 2 (г)

Изображения демонстрируют в пробах золей со всеми значениями pH наличие полидисперсных аморфных частиц размером 5-15 нм (рис. 2г), образующих крупные агломераты размером более 50 нм (рис. 2а-2в). Частицы представляют собой плотные глобулы, образующиеся в результате сворачивания макромолекул поликремниевой кислоты в процессе сушки (выпадение осадка). Полученные результаты коррелируют с литературными представлениями о морфологии кремнезёма, полученного золь-гель методом в кислой среде [4].

Первый этап технологического процесса – формирование жидкой пленки золя методом стержня Мейера [2], на подложках из полиэтилентерефталата (ПЭТ, площадь подложек составляла  $25 \text{ см}^2$ , толщина 125 мкм). Вариация толщины пленки золя является дополнительным инструментом управления морфологией трещинообразования [5]. В работе толщины жидких пленок золя кремнезёма составляли 36,6 мкм и 25,5 мкм.

Перед формированием жидких пленок золей кремнезёма, подложки обрабатывались кислородной плазмой, мощность пучка составляла  $6,2 \cdot 10^{-2}$  кВт, время обработки составляло 15 секунд. Плазменная обработка способствует окислению и эрозии поверхности ПЭТ, что приводит к увеличению поверхностной энергии, способствуя усилению адгезии между пленкой и подложкой.

На втором этапе производится сушка пленок на воздухе с целью испарения дисперсионной среды и инициации процессов золь-гель перехода

с последующим растрескиванием пленок. Механизм растрескивания пленок геля основан на возникновении механических напряжений в процессе испарения дисперсионной среды. В результате чего в слое геля возникают противоположно направленные силы – одна сила стремится механически сжать слой в плоскости подложки, а вторая сила (адгезия к подложке) препятствует этому; в результате чего слою геля становится энергетически выгодным разбиться на систему ячеек, растрескаться [5]. Микроскопическая причина растрескивания пленки геля заключена в их пористой структуре и связанным с ней избыточным капиллярным давлением (Лапласово давление).

Растресканные пленки формировались при комнатной температуре, длительность сушки 25 минут, влажность 40 %. Уменьшение влажности (нагрев) увеличивает скорость испарения растворителя, что существенно влияет на однородность пористой структуры геля, что способствует формированию дефектных растресканных структур.

На рис. 3а–3е показаны микрофотографии растресканных пленок кремнезёма с вариацией рН и толщины пленок золя

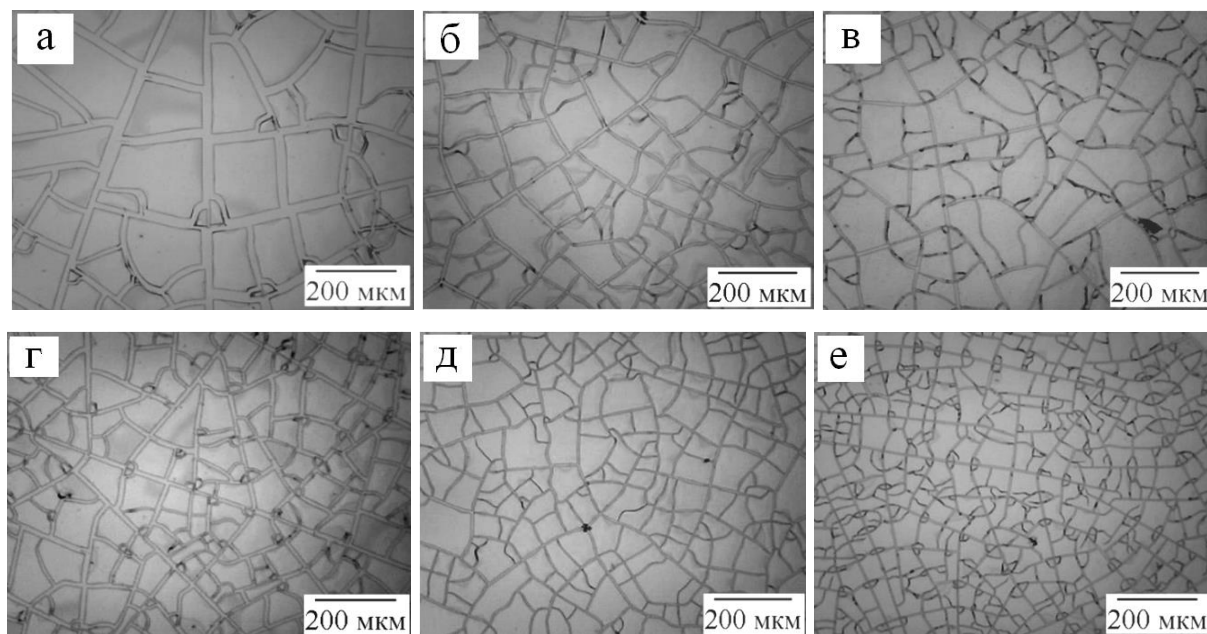


Рисунок 3 – Зависимость морфологии растресканных пленок кремнезёма от величины рН и толщины пленки золя: рН 1, толщина 36,6 мкм (а); рН 1,5, толщина 36,6 мкм (б); рН 2, толщина 36,6 мкм (в); рН 1, толщина 25,2 мкм (г); рН 1,5, толщина 25,2 мкм (д); рН 2, толщина 25,2 мкм (е)

Из изображений видно, что одновременное уменьшение толщины и увеличение рН золя ведет к уменьшению размера кремнезёмной ячейки и параллельному уменьшению ширины трещины. Толщина жидкой пленки имеет ключевое влияние на морфологию растрескивания [5], так как определяют величину напряжений сжимающих пленку геля в процессе сушки. Влияние рН на морфологию растрескивания заключается в том, что кислотность определяет длину полимерных цепей кремниевой кислоты,

повышение рН способствует формированию более разветвленных полимерных цепей (за счет уменьшения их средней длины) [4], что в конечном счете влияет на пористость геля (поры уменьшаются). Размер пор уменьшается с увеличением рН среды, что приводит к увеличению Лапласова давления и как следствие нарастанию механических напряжений в слое. Параллельно с уменьшением размера ячейки уменьшается ширина трещины. Наиболее качественные и однородные растресканные пленки получаются на основе золь кремнезёма с рН равным 1 и 1,5.

В таблице 1 представлены результаты статистической обработки микрофотографий растресканных пленок кремнезёма.

Таблица 1 – Параметры растресканных пленок на основе чистых золь кремнезёма

Образец	рН	h, мкм	⟨D⟩, мкм	⟨L⟩, мкм	⟨C⟩, %
№1	1	36,6	97,5±49,5	18,8±5,1	29,7±9,1
№2	1	25,2	70,1±25,3	8,4±3,6	23,9±2,3
№3	1,5	36,6	78,6±31,3	6,9±2,5	17,2±2,4
№4	1,5	25,2	60,9±19,1	3,5±1,1	11,4±1,4
№5	2	36,6	65,6±32,7	5,2±2,2	13,4±3,3
№6	2	25,2	40,1±17,9	2,4±0,7	12,5±1,7

Доля площади, занимаемая системой трещин ⟨C⟩, монотонно уменьшается при увеличении рН золь кремнезёма, что позволит управлять прозрачностью сетчатых ППП. Наиболее подходящими пленками, для использования в качестве шаблонов являются пленки с долей площади, занимаемой сеткой трещин менее 20 %. Таким образом, оптимальные самоорганизованные шаблоны для формирования микросетчатых ППП, являются растресканные пленки на основе золь с рН, равными 1,5 и 2.

Модифицирование золь кремнезёма глицерином способствует частичному снижению механических напряжений в пленке геля за счет образования системы водородных связей между частицами кремнезёма, что приводит к повышению эластичности пленки геля [4]. Это позволяет получать растресканные пленки кремнезёма с меньшей шириной трещины и большим средним размером кремнезёмной ячейки, относительно пленок на основе чистых золь кремнезёма.

На рис. 4 показано влияние глицерина на морфологию растресканных пленок. Толщина пленки золь составляла 25,2 мкм.

Из изображений видно, что введение глицерина значительно изменяет картину трещинообразования, существенно увеличивая средний размер ячейки и уменьшая ширину трещины (рис. 4б-4в). Стоит отметить отсутствие малых ячеек (10-15 мкм), образованных в результате растрескивания первичных ячеек (рис. 4в).

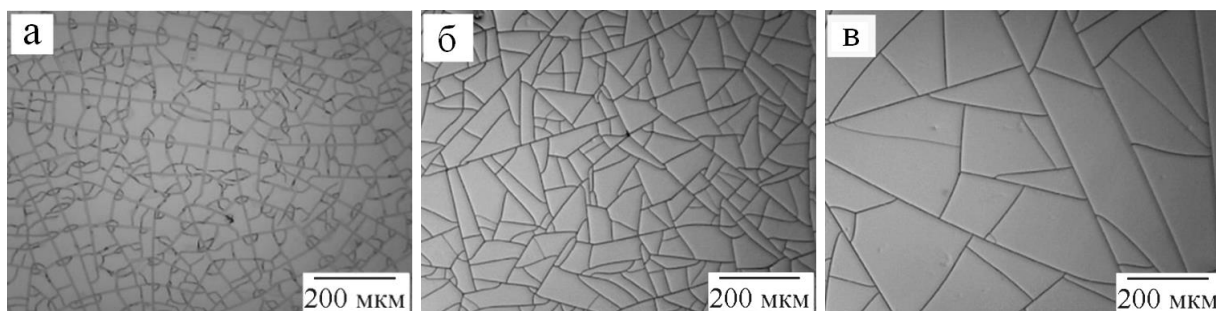


Рисунок 4 – Зависимость морфологии растресканных пленок кремнезёма с рН 2 от количества введенного глицерина: 0 %(а); 1 % (б); 5 % (в)

Увеличение процентного содержания глицерина (> 5 %) приводит к появлению тупиковых трещин, дальнейшее повышение концентрации способствует полному подавлению растрескивания (> 10 % глицерина).

В таблице 2 показаны основные геометрические параметры растресканных пленок кремнезёма на основе золь, модифицированных глицерином.

Таблица 2– Параметры растресканных пленок на основе золь кремнезёма, модифицированных глицерином

Образец	C глиц, %	⟨D⟩, мкм	⟨L⟩, мкм	⟨C⟩, %
№1	1	68,6±19,4	1,2±0,3	8,3±1,5
№2	5	164,2±68,1	0,8±0,2	3,5±1,2

Параллельное увеличение размера кремнезёмной ячейки и уменьшение ширины трещины ведет к существенному снижению доли площади занимаемой сеткой трещин (рис. 4в). Введение в золь глицерина, позволяет получать растресканные пленки кремнезёма с долей площади, занимаемой сеткой трещин менее 10 %, что позволит формировать микросетчатые покрытия с прозрачностью более 90 %.

**Третья глава** посвящена реализации завершающих этапов технологического процесса формирования микросетчатых ППП, а также исследованию свойств полученных покрытий.

Третий этап предлагаемого технологического процесса (рис. 1) – напыление серебра на самоорганизованные шаблоны. Напыление серебряных пленок производилось на установке магнетронного напыления «Шунгит» (система создана на базе установки «Caroline D15», ООО «ЭСТО-вакуум»). Для напыления пленок использовалась серебряная мишень (99,99 %, Kurt J. Lesker Company). Давление в вакуумной камере составляло  $\sim 10^{-2}$  Па.

На первую группу самоорганизованных шаблонов напылялось серебро толщиной 100-300 нм. Скорость напыления составляла 25 нм/мин. В качестве шаблонов для формирования микросетчатых ППП были выбраны следующие

растресканные пленки: А (рис. 3б), В (рис. 3в), С (рис. 3д) и D (рис. 3е) – первая группа.

Вторая группа включала в себя два шаблона: Е (рис. 4 б) и F (рис. 4 в). Толщина серебра, напыляемого на вторую группу шаблонов, составила 70-210 нм из-за ограничений, связанных с геометрией шаблонов. Скорость напыления составляла 35 нм/мин.

Четвертым этапом является операция селективного растворения самоорганизованного шаблона, аналог «lift-off» процесса в классической фотолитографии. Кремнезёмные шаблоны растворяются в 0,1 М водном растворе КОН при комнатной температуре в течение 3 минут. Затем следует промывка проточной водой. В результате чего на подложке остается серебряная микросетчатая структура.

На рис. 5 показаны внешний вид (рис. 5а), скол (рис. 5б) и морфология (рис. 5в) серебряного микросетчатого ППП сформированного на основе шаблона С

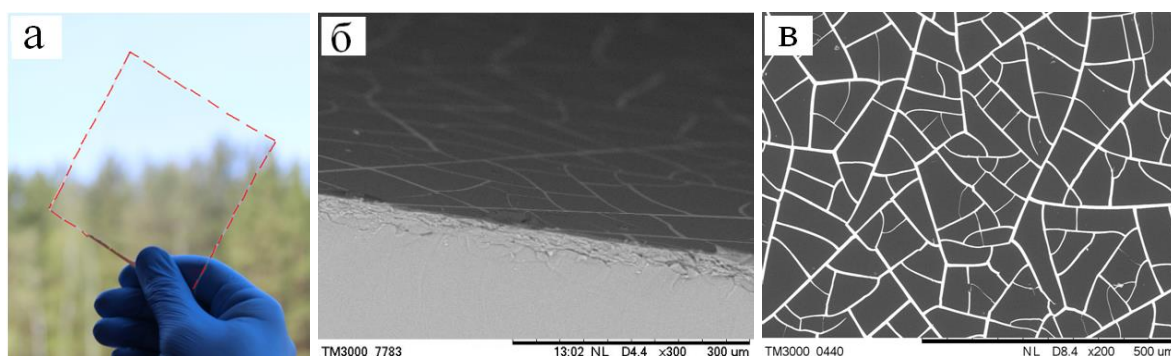


Рисунок 5 – Внешний вид микросетчатого ППП на стекле (а); скол микросетчатого ППП на стекле (б); морфология микросетчатого ППП (в)

На рис. 6а показаны спектральные зависимости оптического пропускания серебряных микросетчатых покрытий на основе шаблонов из первой группы на ПЭТ подложках, толщина серебра составила 100 нм.

Микросетчатые ППП имеют однородный спектр пропускания в исследуемом диапазоне длин волн (400-1500 нм), что позволит использовать их в устройствах оптоэлектроники работающих как в видимом, так и в ближнем ИК- диапазоне, в отличие от ИТО (рис. 6 а).

Микросетчатые покрытия на основе шаблонов из первой группы, при толщине серебра 100 нм имеют следующие параметры: шаблон А – 4,7 Ом/□, 80,9 %; шаблон В – 6,8 Ом/□, 84,8 %; шаблон С – 13,2 Ом/□, 88,4 %; шаблон D – 10,8 Ом/□, 86,3 %).

Сравнение параметров микросетчатых ППП, полученных при помощи самоорганизованных шаблонов, с коммерческими решениями, а также с альтернативными литературными квазилитографическими подходами приведено на рис. 6б:

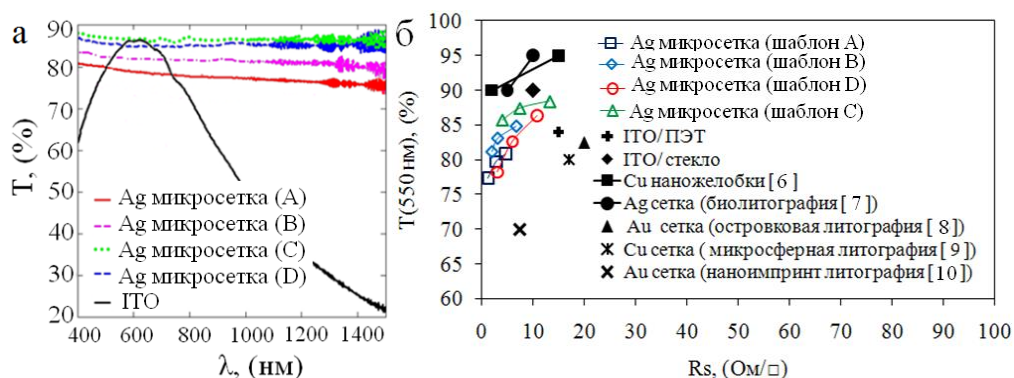


Рисунок 6 – Спектральные зависимости оптического пропускания микросетчатых покрытий на основе первой группы самоорганизованных шаблонов (а); сравнение параметров микросетчатых ППП с альтернативными квазилитографическими подходами (б)

коммерческий ИТО на стекле (13 Ом/□, 90 %), коммерческий ИТО на ПЭТ (15 Ом/□, 85 %), Cu наножелобки (15 Ом/□, 95 %) [6], Ag сетка (биолитография) (5 Ом/□, 90 %) [7], Au сетка (островковая литография) (20 Ом/□, 82,5 %) [8], Cu сетка (микросферная литография) (17 Ом/□, 80 %) [9], Au сетка (наноимпринт литография) (7,5 Ом/□, 70 %) [10].

Микросетчатые покрытия с наиболее высоким оптическим качеством позволяет получать шаблон С. При толщине серебра 300 нм покрытие имеет поверхностное сопротивление 4,1 Ом/□ при прозрачности 85,7 % (рис. 6б). Покрытия с наименьшим поверхностным сопротивлением получены при помощи шаблона А: 1,3 Ом/□ при прозрачности 77,3 %, той же толщине серебра (рис. 6б).

Для сравнения характеристик ППП различной природы используется уравнение, связывающее оптическое пропускание с удельным поверхностным сопротивлением [2]:

$$T = \left( 1 + \frac{Z_0}{2R_s} \frac{\sigma_{opt}}{\sigma_{dc}} \right)^{-2} = \left( 1 + \frac{188,5}{R_s F} \right)^{-2} \quad (2)$$

где  $Z_0 = 377$  Ом – импеданс вакуума. Отношение  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  используется для определения качества прозрачного проводящего покрытия.

Микросетчатые покрытия с толщиной серебра 300 нм отношения  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  составляют: 1050 (шаблон А), 850 (шаблон В), 550 (шаблон С), 500 (шаблон D). Коммерческое ИТО покрытие на стекле имеет соотношение  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$ , равное 350, ИТО на ПЭТ – 115.

Вторая группа шаблонов на основе золей кремнезёма, модифицированных глицерином, представлена шаблонами Е (рис. 4б) и F (рис. 4в), которые имеют существенно меньшую долю площади сетки трещин, что позволяет получать покрытия с более высокой прозрачностью. В



то же время они не позволяют формировать микросетчатые покрытия толщиной более 250 нм, по причине сепарации металла гранями шаблона, приводящее к формированию металлического слоя конформно покрывающего шаблон, что приводит к повреждению элементов микросетчатого покрытия на этапе «lift-off» процесса.

При толщине серебра до 210-230 нм пленка на гранях шаблона имеет преимущественно островковую структуру и не влияет на целостность микросетчатого покрытия на «lift-off» этапе, это позволяет получать микросетчатые покрытия с субмикронными структурными элементами (рис. 7б).

На рис. 7в показаны спектральные зависимости оптического пропускания для покрытий на основе двух типов шаблонов (толщина серебра 70 нм). Микросетчатые покрытия имеют прозрачность 91,3 % при 21,4 Ом/□ (шаблон Е) и 96,1 % при 137,8 Ом/□ (шаблон F).

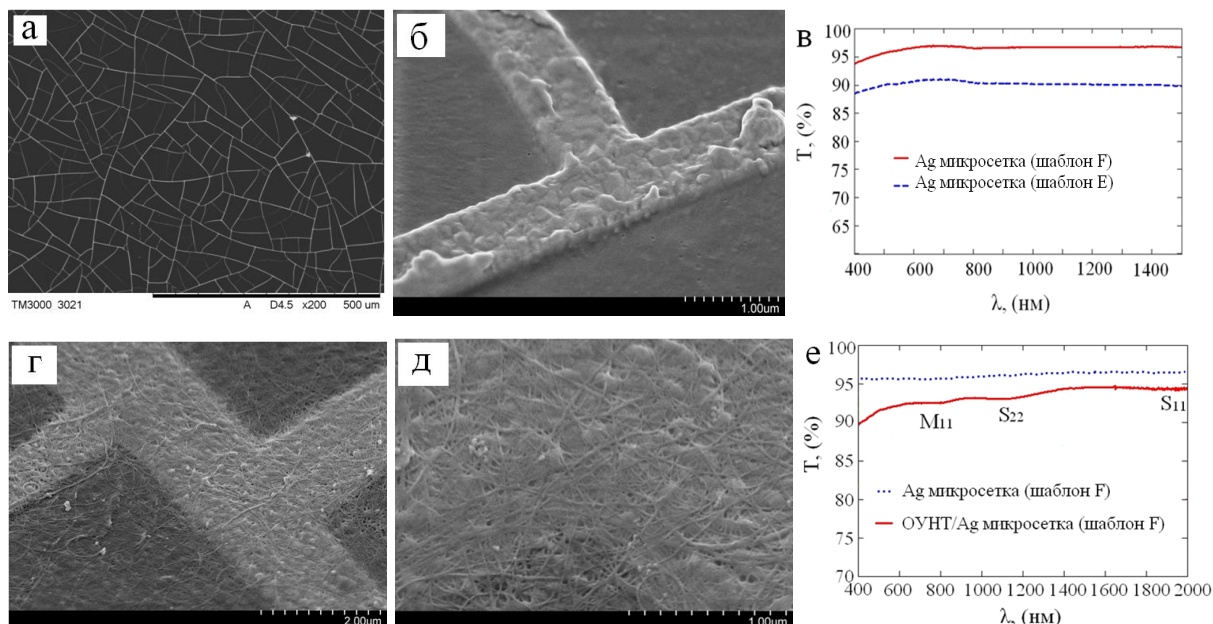


Рисунок 7 – Микросетчатое покрытие, полученное при помощи шаблонов Е (а) и F (б) при различном увеличении; спектральное пропускание микросетчатых покрытий полученных при помощи шаблонов Е и F (в); морфология композиционного покрытия ОУНТ/серебряная микросетка шаблон F (г, д); спектральная прозрачность композиционного ППП ОУНТ/серебряная микросетка (шаблон F) (е)

Уменьшение ширины дорожки позволяет существенно увеличить прозрачность. Минимальные значения поверхностного сопротивления, полученные при помощи шаблонов на основе зольей кремнезёма, модифицированных глицерином, составили 8,3 Ом/□ при прозрачности 86,9 % и 54,2 Ом/□ при прозрачности 95,8 % для шаблонов Е и F соответственно. Стоит отметить, что сочетание большого размера ячейки и малой ширины дорожки уменьшает влияние толщины серебра на прозрачность покрытий.

Для шаблонов на основе зольей кремнезёма, модифицированных глицерином, получены значения  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  равны 280 (шаблон E) и 120 (шаблон F) соответственно.

Высокая прозрачность микросетчатых покрытий (рис. 7в) свидетельствует о наличии протяженных непроводящих областей.

Предложена методика формирования композиционных ППП посредством комбинирования серебряных микросеток с тонкими пленками ОУНТ, это обеспечивает равномерное распределение проводящей фазы по всей площади покрытия.

Для формирования композиционных покрытий использовались ОУНТ чернила «TUBALLINK» (ООО «OCSiAl», Россия) концентрацией 0,01 %, стабилизированные додецилбензосульфатом натрия (SDBS) 0,1 %.

Композиционные покрытия формировались посредством spray-распыления чернил на готовые микросетки. Температура подложек составляла 110 °С. Распыление осуществлялось при давлении 0,6 МПа. Исходные микросетчатые покрытия имели поверхностное сопротивление 8,8 Ом/□ (шаблон E) и 52,1 Ом/□ (шаблон F) при прозрачности 87,1 % и 95,6 % соответственно.

Толщина пленки ОУНТ задавалась объемом распыляемых чернил. Оптимальный объем чернил, позволяющий получать пленку ОУНТ высокой плотности и прозрачностью 95,6 %, составляет 0,5 мл. Пленка характеризуется поверхностным сопротивлением  $1,081 \pm 0,15$  кОм/□.

После формирования пленки ОУНТ на микросетчатом ППП, композиционные покрытия промывались дистиллированной водой для удаления следов SDBS (24 часа), а затем сушились на воздухе при температуре 100 °С в течение 30 минут. Морфология покрытий показана на рис. 7г и д.

Пленка ОУНТ уменьшает прозрачность исходных микросетчатых покрытий до 82,7 % (шаблон E) и 91,8 % (шаблон F), не влияя на величину поверхностного сопротивления. На спектре композиционного покрытия присутствуют пики поглощения, характерные для полупроводниковых ( $S_{11}$  и  $S_{22}$ ) и металлических ( $M_{11}$ ) нанотрубок [2] (рис. 7е).

Композиционное покрытие представляет собой суперпозицию сетчатых структур, выполняющих различные функции. Пленка ОУНТ сглаживает распределение проводящей фазы, а металлическая микросетка обеспечивает композиту низкое поверхностное сопротивление.

Первоочередное требование к новым типам ППП – устойчивость к изгибным деформациям. Для исследования влияния изгибных деформаций на поверхностное сопротивление покрытий были выбраны следующие микросетчатые ППП: покрытия на основе шаблонов А и С (200 нм Ag), композиционное покрытие на основе шаблона E (210 нм Ag), а также контрольный образец ИТО на ПЭТ (Procheta 15 Ом/□, 84 %). Исследуемые покрытия последовательно изгибались с различным радиусом кривизны от 100 мм до 5 мм (рис. 8а). Различие в отклике микросетчатых покрытий,



полученных при помощи различных шаблонов, может быть связано с различной плотностью микросетки. Повышение устойчивости к изгибу композиционного покрытия обусловлено нанотрубками, которые шунтируют поврежденные участки микросетки. Деграция всех рассмотренных микросетчатых покрытий при изгибе радиусом 5 мм не превышает 70 % от первоначального поверхностного сопротивления.

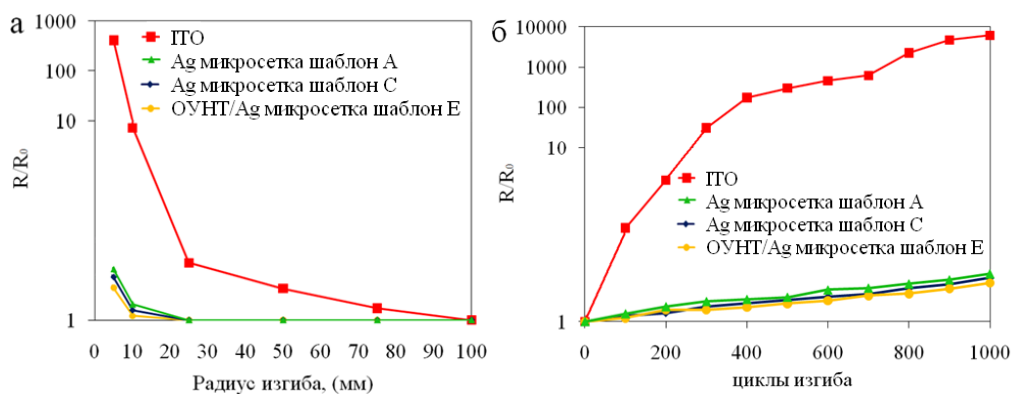


Рисунок 8– Зависимость нормированного поверхностного сопротивления микросетчатых покрытий от радиуса изгиба (а) и количества циклов изгиба (б)

Для исследования стабильности покрытий в условиях, близким к эксплуатационным, контрольные образцы подвергались 1000 циклам изгиба с радиусом 15 мм (рис. 8б). За время испытаний микросетчатые покрытия равномерно увеличивали своё поверхностное сопротивление на 71 % (шаблон А), 62 % (шаблон С), 54 % (композиционное покрытие ОУНТ/ серебряная микросетка (шаблон Е)). Пленка ИТО увеличила своё сопротивление с 15 Ом/□ до 93,9 кОм/□.

**В первой части четвертой главы** исследуется возможность получения структурированных пленок ОУНТ посредством заполнения трещин самоорганизованных шаблонов из жидкой фазы. Методика позволяет получать микросетчатые покрытия без использования вакуумных методов.

Важнейшим фактором, влияющим на качество заполнения трещин шаблона коллоидной дисперсией, является стабильность шаблонов в дисперсионной среде раствора ОУНТ. Для заполнения шаблонов использовалась водная дисперсия ОУНТ ( $10^{-3}$  г/л), стабилизированная цетилтриметиаммония бромидом (СТАВ)  $10^{-4}$  г/л. Для заполнения были выбраны самоорганизованные шаблоны на основе золя с рН 1 и толщиной жидких пленок 36,6 мкм (шаблон G) и 25,2 мкм (шаблон H) соответственно (рис. 3а и 3г).

Структурированные пленки формировались посредством УЗ распыления коллоидной дисперсии ОУНТ (ООО «Углерод Чг», Россия) на самоорганизованные шаблоны, сформированные на стеклянных подложках площадью 4 см<sup>2</sup>. Толщина пленок ОУНТ определялась количеством последовательных циклов осаждения и составляла 50, 100, 150 и 200

итераций напуска. Время единичного напуска аэрозоля составляло 2 секунды с последующей просушкой в течение 15 секунд.

После УЗ распыления дисперсии ОУНТ следовало селективное удаление кремнеземных ячеек при помощи низкоадгезионной липкой ленты. Для удаления СТАВ структурированные пленки ОУНТ отжигались на воздухе при 400 °С в течение пяти минут.

Для снижения поверхностного сопротивления структурированные пленки ОУНТ подвергались дырочному легированию в парах  $\text{HNO}_3$  в течение 1 часа. Легирование ОУНТ связано с акцепторными свойствами ионов  $\text{NO}_3^-$ , адсорбированных на поверхности нанотрубок, а также частичным окислением нанотрубок, легирование снижает поверхностное сопротивление структурированных пленок в 7-8 раз. На рис. 9а и б показаны пленки ОУНТ толщиной 200 итераций, структурированные при помощи шаблонов двух типов.

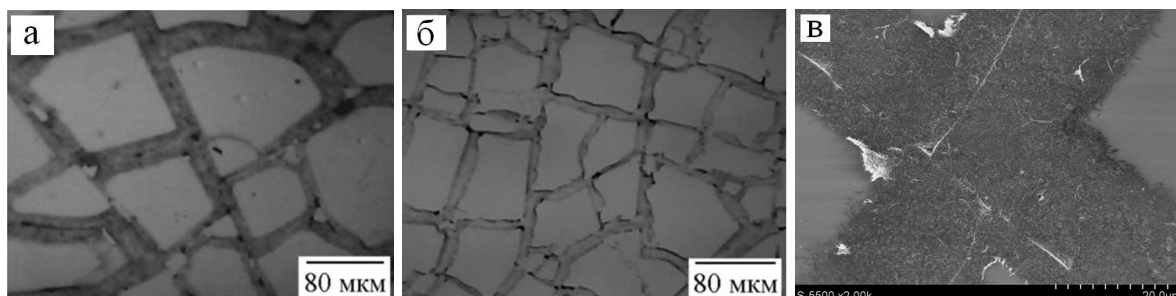


Рисунок 9 – Пленки ОУНТ структурированные при помощи шаблона G (а) и шаблона H (б); СЭМ изображение ОУНТ дорожки (шаблон G) (в)

Структурированные пленки ОУНТ имеют прозрачность на 4-5 % выше, чем сплошные пленки ОУНТ, при сопоставимом поверхностном сопротивлении (494 Ом/□ при прозрачности 85,4 % (шаблон G) против 648 Ом/□ при прозрачности 81,2 % для сплошной пленки ОУНТ).

**Вторая часть четвертой главы** посвящена формированию композиционных микросетчатых покрытий типа «ядро-оболочка», путём гальванического наращивания медной оболочки на тонких микросетчатых затравках. На первом этапе формировались микросетчатые затравки. Для этого использовались шаблоны, полученные при помощи золь кремнезёма, модифицированных глицерином (рис. 4 б и 4 в). Толщина напыляемой пленки составила серебра 70 нм. Сопротивление затравок лежало в диапазоне 20-25 Ом/□ (шаблон E) и 130-150 Ом/□ (шаблон F).

Осаждение меди проводилось с использованием стандартного электролита гальванического меднения. Состав электролита на 100 мл воды: 20 гр  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 3,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3,5 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – (все реактивы ЗАО «Химреактивснаб»). В качестве растворимого анода использовалась медная фольга. Гальваническое наращивание медной оболочки на затравки производилось на переменном потенциале. Выбранный режим осаждения включает в себя чередование анодных (1,9 мс, 1,3 В) и катодных

(8,1 мс, 0,3 В) импульсов. Выбранный режим позволяет получать гальваническое медное покрытие с малой шероховатостью. Время процесса варьировалось в диапазоне 8-15 секунд (шаблон Е) и 40-60 секунд (шаблон F). Формирование медной оболочки уменьшает поверхностное сопротивление композитов на два-три порядка относительно микросетчатых затравок. Вся линейка композиционных покрытий (6 образцов) имела поверхностное сопротивление  $< 1 \text{ Ом}/\square$ .

На рис. 10 показана морфология композиционных микросетчатых покрытий типа «ядро-оболочка»

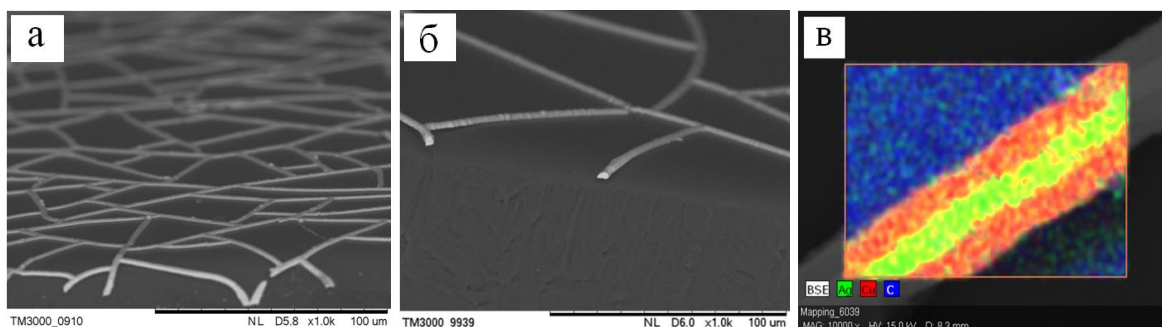


Рисунок 10 – Морфология композиционных микросетчатых покрытий типа «ядро-оболочка», для затравок на основе шаблона Е (а) и шаблона F (б) соответственно; элементный анализ участка композиционного покрытия типа «ядро-оболочка» (в)

Прозрачность микросетчатых затравок на основе шаблона Е в процессе формирования медной оболочки уменьшалась с 90,5 % до 71,4 % (15 сек осаждения меди). Причина существенного уменьшения прозрачности заключается в радиальном увеличении размеров дорожки. Шаблон F имеет средний размер ячейки приблизительно в 3 раза больше, чем шаблон Е, вследствие чего наращивание медной оболочки слабее влияет на прозрачность. За 60 секунд формирования медной оболочки прозрачность покрытия уменьшилась от 96,1 % до 89,7 %.

Наибольший практический интерес представляют покрытия №1 (шаблон Е) и № 4 (шаблон F), имеющие минимальное время осаждения меди (таблица 3)

Таблица 3 – Параметры микросетчатых композиционных покрытий типа «ядро-оболочка»

№ образца	$R_0, \text{ Ом}/\square$	t, сек	$R_{\text{«я-о»}}, \text{ Ом}/\square$	h, мкм	T (550 нм), %	$\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$
№ 1 (шаблон Е)	22,4	8	0,5	$0,7 \pm 0,1$	81,2	5000
№ 4 (шаблон F)	135,6	40	0,7	$2,3 \pm 0,3$	92,8	8700

**Пятая глава** посвящена получению коррозионностойких композиционных покрытий восстановленный оксид графена (ВОГ)/ серебряная микросетка. Рассмотрено их использование в качестве

прозрачных электродов в гибкой органической электрохромной сэндвич структуре на основе виологена – 1,1'-добензил-4,4'-дипиридиния дихлората.

Композиционные коррозионностойкие покрытия формировались посредством spray-распыления 1,5 % водного раствора оксида графена (ОГ) («АККОLab», Россия) на подложку с серебряной микросеткой (шаблон Е, рис. 4б). Толщина пленки ОГ задавалась количеством раствора, распыляемого на единицу площади. Оптимальный удельный объем раствора ОГ составил  $0,01 \text{ мл/см}^2$ . Режим spray-распыления описан в 3 главе.

Восстановление пленки ОГ проводилось в  $0,15 \text{ М}$  водном растворе  $\text{NaBH}_4$  (ЗАО «Химреактивснаб») в течение 1 часа. Уменьшение концентрации борогидрида натрия приводит к неполному восстановлению ОГ, её увеличение способствует существенному увеличению дефектности пленки восстановленного оксида графена.

На рис. 11 показана морфология участков микросетчатого (рис. 11а) и композиционного покрытия вОГ/серебряная микросетка (рис. 11б) (объем раствора ОГ  $0,01 \text{ мл/см}^2$ ). Изображение демонстрирует конформное покрытие элементов микросетчатой структуры чешуйками вОГ. Изображение демонстрирует достаточно плотное покрытие без видимых неоднородностей.

В процессе восстановления пленка ОГ существенно уменьшает прозрачность с  $96,7 \pm 0,5 \%$  до  $92,5 \pm 0,5 \%$ , что ограничивает максимально допустимую толщину (нанесение более  $0,01 \text{ мл/см}^2$  не позволяют получать композиционные покрытия с прозрачностью более  $80 \%$ ).

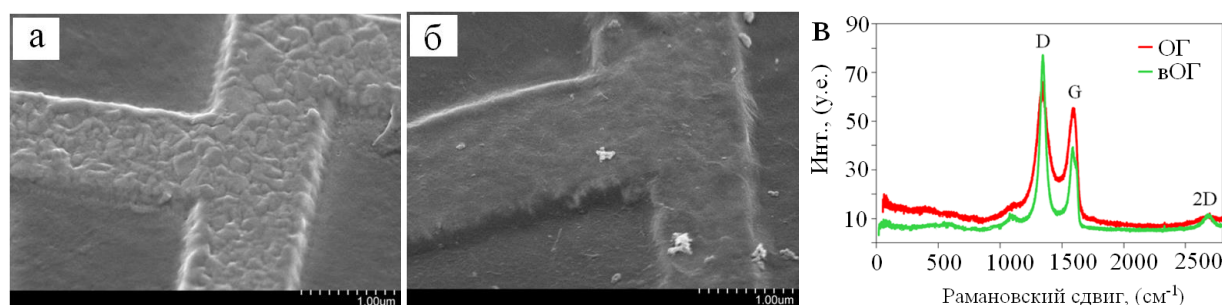


Рисунок 11 – Морфология композиционной серебряного микросетчатого покрытия до (а) и после (б) формирования защитного слоя вОГ структуры; спектры комбинационного рассеяния пленок ОГ и вОГ (в)

Соотношение интенсивностей пиков G/D в спектрах комбинационного рассеяния уменьшается с  $0,83$  до  $0,48$ , что свидетельствует об увеличении плотности дефектов в вОГ относительно исходного ОГ (рис. 11в) [2].

Композиционные покрытия имеют поверхностное сопротивление  $12,3 \text{ Ом/}\square$  при прозрачности  $82,2 \%$  (объем вОГ  $0,01 \text{ мл/см}^2$ ) при толщине серебряной микросетки  $140 \text{ нм}$ . Увеличение толщины микросетки до  $210 \text{ нм}$ , при той же толщине пленки вОГ, снижает поверхностное сопротивление до  $8,3 \text{ Ом/}\square$ , имея прозрачность  $78,7 \%$ .

Для исследования устойчивости к коррозии, исследуемые покрытия экспонировались 4 % водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  (ЗАО «Химреактивснаб»). Металлическое серебро активно взаимодействует с ионами  $\text{HS}^-$  и ионами  $\text{S}^{2-}$ , образующимися в процессе гидролиза сульфида натрия, образуя сульфид серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

Экспонирование микросетчатого покрытия раствором сульфида натрия полностью растравливает серебряную сетчатую структуру в течение 1 минуты (рис. 12а). В то время как композиционное покрытие увеличило поверхностное сопротивление с  $8,3 \text{ Ом}/\square$  до  $28,4 \text{ Ом}/\square$  в течение 30 минут

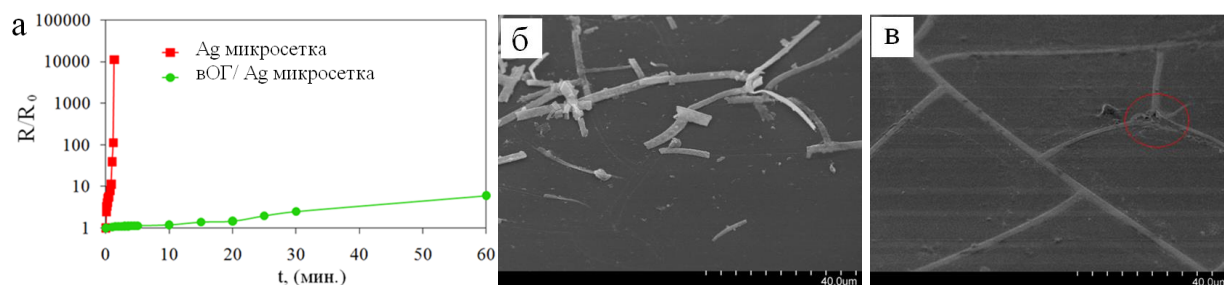


Рисунок 12 – Стабильность микросетчатого и композиционного покрытий в 4 % водном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  (а); морфология микросетчатого (б) и композиционного(в) покрытий после коррозионных испытаний

Медленная деградация проводимости композиционного покрытия связана с диффузией ионов через защитный слой ВОГ к микросетке. Главной причиной неполной герметичности пленки ВОГ является увеличение её дефектности в процессе восстановления. Морфология микросетчатого и композиционного покрытий, после коррозионных испытаний, представлены на рис. 12. Микросетчатое покрытие после взаимодействия с травителем темнеет, теряя механическую целостность (рис. 12б), тогда как композиционное покрытие остается неизменным, что говорит о низкой скорости реакции сульфидирования серебряной микросетки (рис. 12в).

Электрохромный сэндвич на основе виологена с композиционными прозрачными электродами (электроды имели следующие параметры:  $11,4 \text{ Ом}/\square$  при прозрачности 81,4 % и  $11,7 \text{ Ом}/\square$  при прозрачности 82,1 % соответственно.) демонстрирует стабильную работу в течение длительного времени как в режиме постоянного включения, так и в режиме циклирования (более 100 циклов). Незащищенная микросетка необратимо деградирует (растворяется) уже на первом цикле испытаний.

## Основные результаты и выводы

1. Впервые продемонстрирована возможность использования растресканных пленок кремнезёма в качестве шаблонных структур для формирования микросетчатых прозрачных проводящих покрытий в рамках подхода «bottom-up».



2. Установлена возможность управления морфологией растрескивания пленок кремнезёма посредством вариации рН и толщины жидкой пленки золя. Показано существенное влияние модификации зольей глицерином на морфологию растресканных пленок кремнезёма. Рассмотренные факторы управления параметрами растресканных пленок кремнезёма позволили в широком диапазоне варьировать средний размер ячейки (от  $40,1 \pm 17,9$  мкм до  $164,2 \pm 68,1$  мкм) и ширину трещины (от  $0,8 \pm 0,2$  мкм до  $18,8 \pm 5,1$  мкм), что позволяет изменять долю площади, занимаемой сеткой трещин, от  $3,5 \pm 1,2$  % до  $29,7 \pm 9,1$  %.

3. Серебряные микросетчатые прозрачные проводящие покрытия, полученные при помощи самоорганизованных шаблонов имеют малое поверхностное сопротивление и высокую прозрачность: шаблон С –  $13,2$  Ом/□,  $88,4$  %,  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt} = 230$  (100 нм Ag); шаблон С –  $4,1$  Ом/□,  $85,7$  %,  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt} = 550$  (300 нм Ag); шаблон А –  $1,3$  Ом/□,  $77,3$  %,  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt} = 1050$  (300 нм Ag); шаблон F –  $54,2$  Ом/□,  $95,8$  %,  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt} = 60$  (210 нм Ag).

Покрyтия обладают высокой устойчивостью к механическим и термическим воздействиям, сохраняя функциональность при малой величине радиуса изгиба (5 мм) и высоких температурах нагрева ( $> 200$  °C). Показана их функциональность в качестве прозрачных ИК-нагревателей и антиобледенительных покрытий на различных подложках.

4. Продемонстрирована возможность получения квазисплошных композиционных покрытий одностенные углеродные нанотрубки/серебряная микросетка, покрытия имеют поверхностное сопротивление  $8,8$  Ом/□ (шаблон E) и  $52,1$  Ом/□ (шаблон F) и прозрачность  $82,7$  % и  $91,8$  % соответственно. Суперпозиция сетчатых структур позволяет формировать композиционные покрытия с однородным распределением проводящей фазы по подложке, что является важнейшим критерием, определяющим перспективы микросетчатых покрытий в оптоэлектронике.

5. Получены композиционные покрытия типа «ядро-оболочка», посредством гальванического наращивания меди на серебряные микросетчатые затравки. Формирование медной оболочки позволяет существенно уменьшать поверхностное сопротивление композиционных покрытий относительно микросетчатых затравок, с  $22,4$  Ом/□ до  $0,5$  Ом/□ в случае затравки на основе шаблона E (время осаждения меди 8 сек) и со  $135,6$  Ом/□ до  $0,7$  Ом/□ в случае затравки на основе шаблона F (время осаждения меди 40 сек). Композиционное покрытие, полученное при помощи шаблона F, характеризуется поверхностным сопротивлением  $0,7$  Ом/□ при прозрачности  $92,8$  %, что является на настоящий момент рекордным сочетанием параметров, для различных типов прозрачных проводящих покрытий.

6. Получены коррозионностойкие композиционные покрытия восстановленный оксид графена/ серебряная микросетка. Тонкая пленка восстановленного оксида графена конформно покрывает серебряную микросетку, ингибируя коррозионные процессы в агрессивных средах. Покрытия характеризуются стабильностью по отношению к процессам

химической (4 % p-p Na<sub>2</sub>S) и электрохимической коррозии. Продемонстрирована функциональность композиционных покрытий в качестве стабильных прозрачных электродов в электрохромной сэндвич структуре на основе виологена.

**Основное содержание диссертации отражено в публикациях:**

**Статьи, опубликованные в изданиях из перечня, рекомендованного ВАК:**

1. Voronin, A. S. High performance hybrid rGO/ Ag quasi-periodic mesh transparent electrodes for flexible electrochromic devices/ A. S.Voronin, F. S.Ivanchenko, M.M.Simunin, A.V.Shiverskiy, A. S. Aleksandrovsky, I.V. Nemtsev, Y. V.Fadeev, D.V. Karpova, S.V.Khartov// Appl. Surf. Sci. – 2016. –V. 364. – P. 931-937.
2. Khlebnikov, N. Composite materials obtained by the ion-plasma sputtering of metal compound coatings on polymer films/ N. Khlebnikov, E. Polyakov, S. Borisov, N. Barashev, E. Bairamov, A. Maltceva, A. Vereshchagin, S. Khartov and A. Voronin// Jpn. J. Appl. Phys. – 2016. – V. 55. – № 1S. – P. 1-5.
3. Воронин, А.С. Модифицирование spray- метода для получения пленок однослойных углеродных нанотрубок и их свойства/ А.С. Воронин, Ф.С. Иванченко, М.М. Симунин, А.И. Лямкин, Ю.В. Фадеев, А.В. Шиверский, С.В. Хартов// Науч. журн. СФУ, серия Техника и технологии. – 2015. – Т. 8. – № 2. – С. 146-152.
4. Воронин, А.С. Метод золь-гель литографии для получения гибких прозрачных ИК-нагревателей/ А.С. Воронин, Ф.С. Иванченко, М.М. Симунин, Ю.В. Фадеев, А.В. Шиверский, С.В. Хартов// Науч. журн. СФУ, серия Техника и технологии. – 2015.– Т. 8. – № 7. – С. 861-866.
5. Воронин, А.С. Повышение прозрачности пленок однослойных углеродных нанотрубок структурированием посредством самоорганизованного кремнезёмного шаблона/ А.С. Воронин, Ф.С. Иванченко, М.М. Симунин, А.В. Шиверский, Ю.В. Фадеев, С.В. Хартов// Науч. журн. СФУ, серия Техника и технологии. – 2015.– Т. 8. – № 8. – С. 1063-1069.

**Патенты:**

1. Патент РФ № 2574249. «Сетчатая микро- и наноструктура, в частности для оптически прозрачных проводящих покрытий, и способ ее получения»/ С. В. Хартов, М. М. Симунин, А. С. Воронин, А. В. Шиверский, Ю. В. Фадеев, Д.В. Карпова; заявлено 09.09.2013 (№2013141222), опубликовано 10.02.2016.
2. Патент РФ № 2593463 «Способ получения проводящих сетчатых микро- и наноструктур и структура для его реализации»/ С. В. Хартов, М. М.Симунин, А. С. Воронин, А. В. Шиверский, Ю. В. Фадеев, Д. В. Карпова; заявлено 23.12.2013 (№ 2013157047), опубликовано 10.08.2016.

**Публикации в материалах научно-технических конференций:**

1. А. С. Воронин, С. В. Хартов. Возможность использования растресканных пленок кремнезёма в качестве шаблонов для получения сетчатых прозрачных электродов/ Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении»// Москва 2015. – С. 174.
2. A.S. Voronin, M.M. Simunin. The formation of the structured film of single-walled carbon nanotubes using a self-organized silica template/ International conference «Advanced carbon nanostructures»// St. Petersburg 2015. – P. 215.
3. A.S. Voronin, F.S. Ivanchenko et al. Mesh transparent electrodes obtained by means of self-organized silica template/ Third Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials// Vladivostok 2015. P. 292-293.
4. А.С. Воронин, Ф.С. Иванченко и др. Гибридные прозрачные электроды на основе композиции металл-графен/ Первая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл»// Новосибирск 2015. – С. 106.

#### **Список использованных источников**

1. Gordon, R. G. Criteria for choosing transparent conductors/ R. G. Gordon// MRS Bulletin. – 2000. – V. 25. – № 08. – P. 52-57.
2. Hecht, D. S. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures/ D.S. Hecht, L. B. Hu, G. Irvin // Adv.Mater. – 2011. – V. 23. – № 13. – P. 1482-1513.
3. Guo, C. F. Flexible transparent conductors based on metal nanowire networks/ C. F. Guo, Z. Ren// Mater. Today. – 2015. – V. 18. – № 3. – P. 143-154.
4. Шабанова, Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем/ Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 328 с.
5. Яхно, Т.А. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей/ Т.А. Яхно, В.Г. Яхно// Журн. техн. физики. – 2009. – Т. 79. – № 8. – С. 133-141.
6. H. Wu, A transparent electrode based on a metal nanotrough network/ H. Wu, D. Kong, Z. Ruan, P.-C. Hsu, S. Wang, Z. Yu, T. J. Carney, L. Hu, S. Fan, Y. Cui// Nat. Nanotechnology. – 2013. – V. 8. – № 5. – P. 421-425.
7. Han, B. Bio-inspired networks for optoelectronic applications/ B. Han, Y. Huang, R. Li, Q. Peng, J. Luo, K. Pei, A. Herczynski, K. Kempa, Z. Ren, J. Gao// Nat. Communication. – 2014. – V. 5. – № 5674.
8. Guo, C. F. Highly stretchable and transparent nanomesh electrodes made by grain boundary lithography/ C. F. Guo, T. Sun, Q. Liu, Z. Suo, Z. Ren// Nat. Communication. – 2014. – V. 5. – № 3121.
9. Gao, T. Uniform and ordered copper nanomeshes by microsphere lithography for transparent electrodes/ T. Gao, B. Wang, B. Ding, J.-K. Lee, P. W. Leu// Nano Lett. – 2014. – V. 14. – № 4. – P. 2105-2110.
10. Kang, M.-G. Nanoimprinted semitransparent metal electrodes and their application in organic light-emitting diodes/ M.-G. Kang, L.J. Guo// Adv. Mater. – 2007. – V. 19. – № 10. – P. 1391-1396.