

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



**Воронин Антон Сергеевич**

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

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные  
материалы

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
А. И. Лямкин

Красноярск – 2017

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	11
1.1 Потребность современных технологий в гибких прозрачных проводящих покрытиях .....	11
1.2 Жидкостные методы формирования функциональных покрытий и элементов гибкой и носимой электроники .....	14
1.3 Основные классы прозрачных проводящих покрытий .....	16
1.3.1. Прозрачные проводящие оксиды .....	16
1.3.2 Одностенные углеродные нанотрубки.....	23
1.3.3 Графен .....	30
1.3.4 Восстановленный оксид графена .....	34
1.3.5 Металлические нанопроволоки и нановолокна .....	37
1.3.6 Металлические микро- и наносетчатые структуры, полученные различными методами литографии .....	52
1.4 Дегидратационная самоорганизация в пленках коллоидных растворов и контроль морфологии растресканных структур .....	60
1.5 Синтез кремнезёма золь-гель методом .....	64
ГЛАВА 2 СИНТЕЗ РАСТРЕСКАННЫХ ПЛЕНОК КРЕМНЕЗЁМА.....	72
2.1. Технологический процесс формирования растресканных пленок кремнезёма .....	72
2.2. Получение растресканных пленок кремнезёма .....	73

2.2.1 Приготовление золей кремнезема .....	73
2.2.2. Подготовка подложек .....	77
2.2.3. Формирование жидких пленок золя кремнезёма.....	80
2.2.4. Влияние параметров сушки на морфологию растресканных пленок кремнезёма .....	82
2.3 Синтез растресканных пленок кремнезёма .....	84
2.3.1 Растресканные пленки на основе чистых золей кремнезёма.....	84
2.3.2 Растресканные пленки на основе золей кремнезёма, модифицированных глицерином .....	90
ГЛАВА 3 ФОРМИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ МИКРОСЕТЧАТЫХ ППП ПРИ ПОМОЩИ САМООРГАНИЗОВАННЫХ ШАБЛОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ .....	95
3.1. Технологический процесс формирования микросетчатых ППП при помощи самоорганизованных шаблонов.....	95
3.2 Магнетронное напыление серебряных пленок .....	96
3.3 «Lift-off» процесс .....	97
3.4 Исследование электрических и оптических свойств серебряных микросетчатых ППП .....	100
3.6 Механическая и термическая стабильность микросетчатых ППП.....	115
ГЛАВА 4 ЖИДКОФАЗНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ППП .....	123
4.1. Структурирование пленок одностенных углеродных нанотрубок при помощи самоорганизованных шаблонов.....	123

4.1.1. Методика формирования пленок одностенных углеродных нанотрубок посредством ультразвукового распыления коллоидного раствора .....	123
4.1.2 Формирование структурированных пленок одностенных углеродных нанотрубок и исследование их свойств .....	125
4.2 Формирование композиционных микросетчатых покрытий типа «ядро-оболочка» и исследование их свойств .....	130
<b>ГЛАВА 5 КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА/ СЕРЕБРЯНАЯ МИКРОСЕТКА .....</b>	<b>139</b>
5.1. Формирование и исследование композиционных покрытий восстановленный оксид графена/серебряная микросетка .....	140
5.2 Химическая стабильность композиционных покрытий восстановленный оксид графена/серебряная микросетка .....	143
5.3 Композиционные покрытия восстановленный оксид графена/серебряная микросетка как прозрачные электроды для гибких электрохромных сэндвич-структур на основе виологена.....	145
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>150</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>153</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>155</b>



## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время материаловедение переживает этап бурного развития. Новые материалы, такие как проводящие полимеры [1], металлические нанопроводники (наностержни и нанопроволоки) [2], углеродные нанотрубки [3], 2D кристаллы (графен [4] и дихалькогениды переходных металлов [5]), 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, низкое поверхностное сопротивление и высокую оптическую прозрачность. Прогресс в данной области материаловедения в частности позволит снизить потери в солнечных элементах в наиболее перспективных системах на основе органических соединений со структурой перовскита [6] (в настоящий момент их максимальный КПД составляет 17-19%). Повышение КПД устройств до величин, сравнимых с кремниевыми элементами (>22%) [7], позволит формировать высокоэффективные фотовольтаические панели при помощи низкочатратной roll-to-roll технологии. КПД твердотельных солнечных элементов также может быть увеличен посредством оптимизации параметров прозрачных электродов [8], что позволит снизить итоговую стоимость 1 кВт·час.

Создание эффективных ППП с низким значением поверхностного сопротивления и высокой химической стабильностью позволит создавать гибкие электрохромные [9] сэндвич-структуры, позволяющие управлять освещенностью помещения.

На текущий момент наиболее распространённым решением являются покрытия, выполненные на основе проводящих оксидов металлов, например, оксида индия, легированного оловом (ИТО). Кроме очевидных достоинств оксидных ППП (высокая химическая и термическая стабильность, низкое поверхностное сопротивление), есть и ряд существенных недостатков, которые препятствуют 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: одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), графен, металлические нанопроволоки, сетчатые микро- и наноструктуры. Описанные структуры уже сейчас частично удовлетворяют требованиям гибкой электроники. Тем не менее, все перечисленные системы имеют существенные недостатки (стоимость, масштабируемость), которые материаловедам еще предстоит устранить.

Поиск альтернативных методов формирования прозрачных проводящих покрытий, сочетающих в себе все достоинства описанных методик, является актуальной задачей современного материаловедения.

**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 квазисплошной 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 сетчатых 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 Horiba Jobin Yvon 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 низкочастотной 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); 12th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, (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.

## ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Потребность современных технологий в гибких прозрачных проводящих покрытиях

Гибкие ППП являются ключевой функциональной компонентой устройств оптоэлектроники, существенный прогресс в данной области материаловедения является необходимым критерием коммерческой реализации устройств гибкой и носимой электроники. В настоящий момент в ведущих исследовательских лабораториях реализованы прототипы устройств гибкой электроники: полимерные солнечные элементы, имеющие высокую механическую стабильность при существенных деформациях (изгиб радиусом 40 мкм) [10]; гибридные (полимерно-кристаллические) солнечные элементы [11]; гибкие дисплеи, устойчивые к изгибу и растяжению [12, 13]; электродные [14, 15] и активные [16] слои для гибких прозрачных интегральных схем.

На рисунке 1 представлены примеры реализации устройств гибкой и носимой электроники.

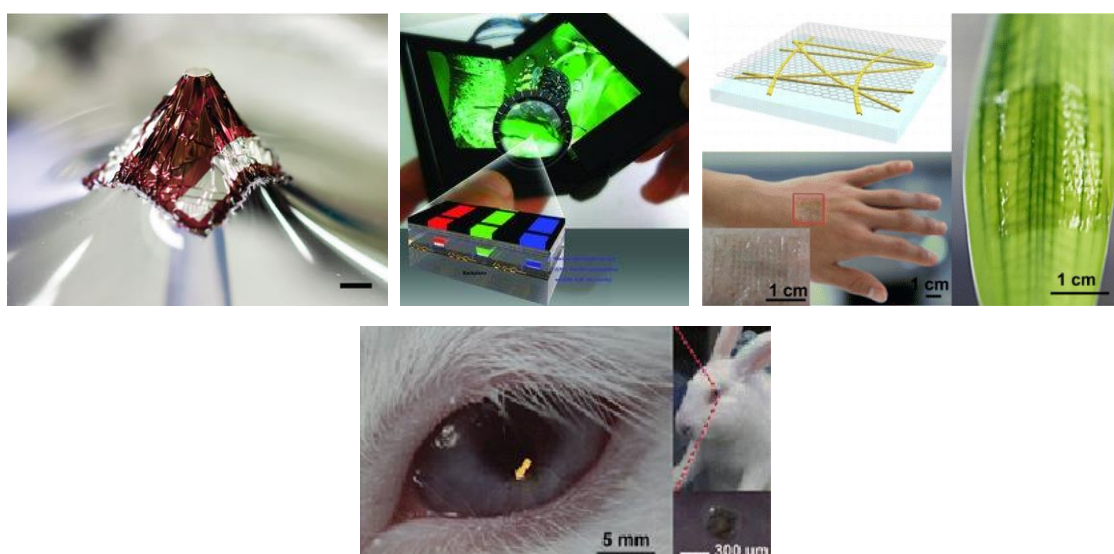


Рисунок 1 – Примеры реализации устройств гибкой и носимой электроники [10, 12, 14, 15]

Для ППП определяющими эксплуатационными параметрами являются удельное поверхностное сопротивление и коэффициент прозрачности. В зависимости от назначения меняется величина поверхностного сопротивления при фиксированной прозрачности (90% на длине волны 550 нм). В таблице 1 приведены данные по необходимым параметрам прозрачных проводящих покрытий в зависимости от конкретного приложения [17].

Таблица 1 – Необходимые параметры ППП для различных практических приложений

Приложение	Поверхностное сопротивление при T (550нм)=90%, Ом/□
резистивный touchscreen	300 - 600
емкостной touchscreen	100 - 300
гибкие LCD-дисплеи	50 - 100
полимерные солнечные батареи	< 5
большие гибкие дисплеи	0,1-5
умные стекла и гибкие электрохромные покрытия	0,1- 2

Для ряда приложений существенное значение имеют также: спектральная прозрачность, химическая стойкость покрытия, его устойчивость к циклическим механическим деформациям, спектр допустимых материалов подложек, стоимость квадратного метра покрытия.

На сегодняшний день основным технологическим решением в этой области являются тонкие пленки прозрачных проводящих оксидов, в частности система  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO). ITO имеет высокие параметры на стеклянных подложках (8-10 Ом/□, 90%), на гибких подложках параметры существенно ниже (15-20 Ом/□, 80-85%). Существенными недостатками оксидных ППП является низкая механическая стабильность и высокая стоимость. Очевидно, что покрытия на основе ITO не могут в полной мере



удовлетворить таким требовательным системам как полимерные солнечные батареи, электрохромные пленки, гибкие дисплеи (таблица 1).

В существующий уровень техники входит целый спектр решений, потенциально способных стать адекватной альтернативой ИТО: пленки одностенных углеродных нанотрубок [18]; пленки металлических нанопроволок (НП) [19]; графен [20]; металлические микро- и наносетки, полученные литографическими и квазилитографическими методами [21]. Рассмотренные классы покрытий способны обеспечить параметры, приемлемые для устройств гибкой электроники.

На рис. 2 показано моделирование роста рынка ППП вплоть до 2019 года [17].

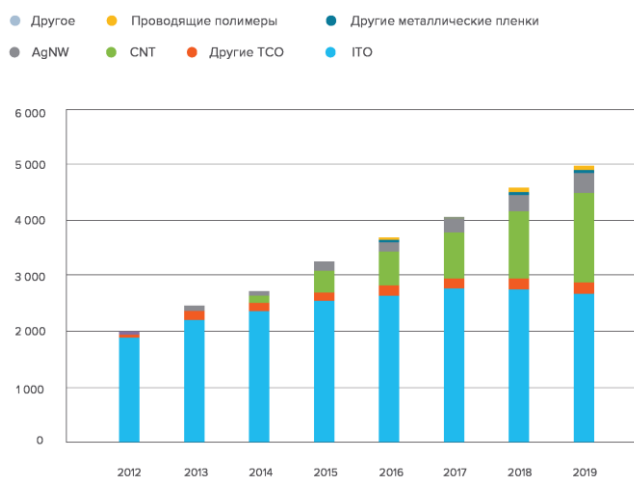


Рисунок 2 – Модель динамики рынка ППП [17]

В целом наблюдается растущий тренд потребности технологии в ППП, однако роль ИТО постепенно будет снижаться, уступая место более дешёвым покрытиям с расширенной функциональностью.

Однако каждое из имеющихся решений имеет недостатки, которые еще предстоит решить. Разработка низкочастотных методов создания ППП с низким значением поверхностного сопротивления ( $<5 \text{ Ом}/\square$ ) и высокой оптической прозрачностью ( $>85\%$ ), пригодных для реализации на их основе

устройств гибкой и носимой электроники, является одной из приоритетных задач современного материаловедения.

## 1.2 Жидкостные методы формирования функциональных покрытий и элементов гибкой и носимой электроники

Для формирования функциональных элементов устройств гибкой электроники в настоящее время существует целый спектр методов.

Далее кратко описаны основные методы формирования тонких пленочных структур из жидкой фазы, так как данный подход является одним из основных в гибкой электронике.

Покрытия небольшой площади, но с высокой степенью однородности можно получать при помощи метода центрифугирования (spin coating). Центрифугирование является основным методом нанесения фоторезиста в современной электронике. Суть метода заключается в следующем: подложка помещается горизонтально на ось центрифуги, в процессе вращения на подложку наносится необходимый раствор, который посредством центробежной силы равномерно распределяется по подложке. Толщина покрытия зависит от угловой скорости вращения подложки и времени центрифугирования [22]. Принцип формирования покрытий методом центрифугирования изображен на рис. 3а.

Одним из самых распространенных методов нанесения коллоида является спрей-метод. Метод подразумевает распыление коллоидного раствора на нагретую подложку при помощи потока газа (воздух,  $N_2$ ). В простейшем случае такой установкой может служить аэрограф или ультразвуковой распылитель. Схема установки нанесения покрытий спрей-методом изображена на рис. 3б. Спрей-метод позволяет формировать широкий спектр функциональных наноструктурированных покрытий. При помощи спрей-метода проведен полный цикл создания полимерного

солнечного элемента на поверхности произвольной геометрии [23] и литий-ионного аккумулятора [24].

Однородные функциональные покрытия большой площади на основе ОУНТ, серебряных НП, наночастиц ИТО можно получить при помощи метода стержня Мейера (Meyer rod). Стержень Мейера представляет собой стальной стержень, на поверхность которого намотана проволока определенного диаметра.

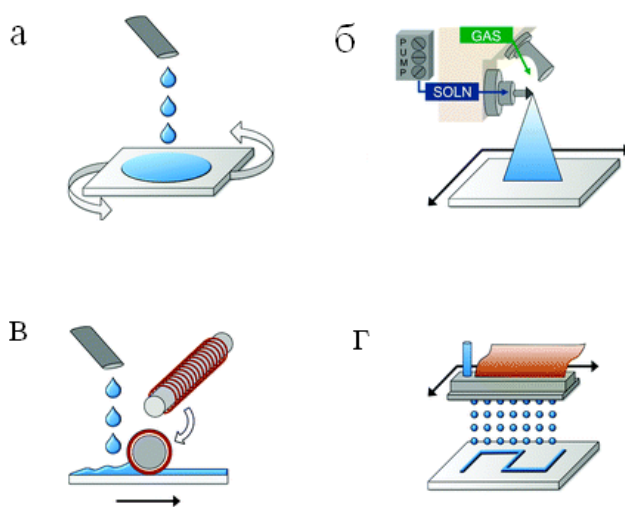


Рисунок 3 – Методы формирования функциональных слоёв для гибкой и носимой электроники

На рис. 3в изображен процесс формирования покрытия методом стержня Мейера. Стержень равномерно распределяет наносимое вещество посредством межвитковых промежутков, которые и задают необходимую толщину покрытия. Толщина покрытия напрямую зависит от диаметра проволоки, намотанной на стержень [19, 25].

Метод микроструйной печати (рис. 3г) является базовым методом гибкой электроники. Технология микроструйной печати заключается в распылении функциональных чернил на подложку печатающей головкой. Печатающая головка является важнейшей деталью принтера, она представляет собой микроскопическое сопло (<20 мкм).

Метод микроструйной печати позволяет формировать как функциональные слои, так и контактные дорожки из чернил на основе металлических наночастиц [26], нанотрубок, восстановленного оксида графена [27].

Печатные методы также позволяют получать готовые микроэлементы гибких электронных схем, такие как источники питания [28].

### 1.3 Основные классы прозрачных проводящих покрытий

В разделе рассмотрены основные классы ППП, описаны их оптические, электрические и механические свойства. Обсуждается потенциал каждого конкретного типа покрытий в контексте применения в устройствах гибкой и носимой электроники.

#### 1.3.1. Прозрачные проводящие оксиды

Прозрачные проводящие оксиды составляют особый класс полупроводников, имеющих ширину запрещенной зоны более 3 эВ и являющихся прямозонными полупроводниками. Такие материалы включают в себя оксиды:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ; двойные и тройные оксиды  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$  (AZO),  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  (ATO),  $\text{ZnO}:\text{In}$  (IZO),  $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$  (ZITO),  $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$  (IGZO) [29].

Оптимальный диапазон концентраций допанта индивидуален для каждого ППО, например, ITO (5-10% Sn) [30], GZO (0,5-5%) [31], IZO (1-5%) [32], FTO [33].

Уникальные оптические свойства ППО обусловлены относительно низкой концентрацией носителей заряда  $10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$  при концентрации электронов в металле порядка  $10^{22} \text{ см}^{-3}$  (рис. 2а) [34, 35]. Согласно модели

Друде [35], плазменная частота связана с концентрацией носителей заряда в материале следующим соотношением

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon}} \quad (1)$$

$n$  – концентрация свободных носителей заряда,  $m^*$  – эффективная масса электрона в материале,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная материала на высоких частотах. Величина концентрации носителей в ППО соответствует плазменной длине волны, лежащей в ближнем ИК диапазоне, тогда как для металлов она лежит в УФ диапазоне (рис. 4а).

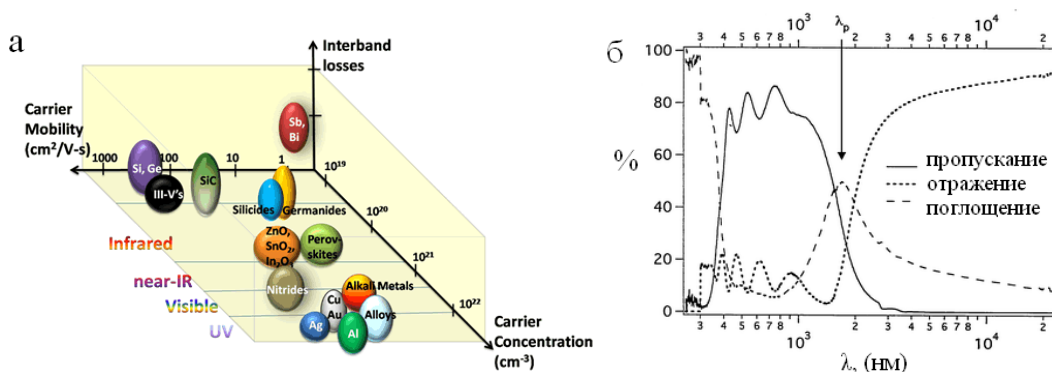


Рисунок 4 – Основные параметры, отвечающие за оптические характеристики материалов (а) [34] и спектральные оптические свойства типичного ОППП (б)

В результате этого ППО имеют «окно прозрачности» в диапазоне 400-1000 нм. При длинах волн менее 400 нм поглощение излучения обусловлено межзонными электронными переходами (рис. 4б).

Также стоит отметить наличие осцилляций (рис. 4б) в видимой области спектра, связанной с интерференционными явлениями в пленке ППО.

Механизм проводимости в пленках ППО основан на наличии кислородных вакансий, которые образуют донорные уровни вблизи

минимума зоны проводимости. В зависимости от условий синтеза удельная проводимость оксидных ППП лежит в диапазоне  $10^{-4}$ - $10^5$  См/см [36].

Синтез ППО осуществляется двумя принципиально разными подходами: физическим и химическим.

Для начала кратко рассмотрим физические методы, как наиболее широко применяемые в промышленности.

*Импульсно-лазерное осаждение* заключается в испарении оксидной мишени при помощи наносекундных импульсов лазерного излучения УФ диапазона [37]. Импульсное излучение лазера используется для того, чтобы исключить перегрев или расплавление мишени.

При формировании тонких оксидных покрытий методом импульсно-лазерного осаждения ключевыми параметрами, которые влияют на оптические и электрические свойства пленок, являются давление кислорода в вакуумной камере и температура подложки при осаждении [37, 38].

Импульсно-лазерным осаждением получены следующие пленки ППО: ИТО ( $\sim 10^4$  См/см, 90% [39]), AZO ( $\sim 11700$  См/см, 91%) [40], а также гибридные слоистые системы GZO/AZO ( $\sim 2390$  См/см, 85%) [41] и ИТО/AZO ( $28,1$  Ом/□, 94%) [42].

*Магнетронное напыление* – один из наиболее часто используемых методов для получения прозрачных проводящих оксидных покрытий [43]. Метод магнетронного напыления заключается в использовании тока ионов инертных газов (Ar) для распыления материала мишени. В результате приложения отрицательного электрического потенциала на мишень в среде инертного газа начинает возникать тлеющий разряд. Ионизированные атомы инертного газа начинают устремляться под действием электрического поля к катоду, распыляя атомы мишени.

На практике реализуются две методики напыления: на постоянном токе (DC) и радиочастотное магнетронное напыление (RF). В первом случае используется постоянный ионный ток инертного газа, однако данный метод

не приспособлен для распыления диэлектрических мишеней. Пленки ППО получают в режиме реактивного напыления (используется газовая смесь  $\text{Ar}+\text{O}_2$ ). В случае радиочастотного магнетронного напыления используется переменный по знаку электрический потенциал с определенной частотой. В этом случае для получения тонких прозрачных проводящих покрытий как правило используют исходную оксидную мишень необходимого состава.

В ряде работ магнетронным методом получали высококачественные пленки ППО: ITO (RF – 20 Ом/□, 88,1%; DC – 26 Ом/□, 84,6%) [44], AZO (DC – 2000 См/см, 80%) [45], IZO (DC – 25 Ом/□, 94%) [46].

Главным преимуществом магнетронного напыления является его высокая производительность, позволяющая напылять покрытия на рулонированные полимерные подложки.

Далее рассматриваются химические методы синтеза пленок ППО, химические методы синтеза привлекают исследователей своей простотой и низкими капитальными затратами.

Одним из наиболее распространённых химических методов синтеза ППО является *золь-гель метод* [47]. Золь-гель метод объединяет большую группу растворных методов синтеза пленочных материалов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса. В основе золь-гель метода лежат процессы контролируемого гидролиза соединений и поликонденсации, соединений алкоксидов ( $\text{M}(\text{OR})_x$ ), карбоксилатов ( $\text{M}(\text{RCOO})_x$ ),  $\beta$ -дикетонатов, или соответствующих хлоридов ( $\text{MCl}_x$ ), нитратов ( $\text{M}(\text{NO}_3)_x$ ) в водной или органической среде, чаще спиртовой [48]. Последним этапом является сушка и термический отжиг для формирования оксидной фазы.

Синтез пленок ППО может происходить по двум сценариям: формирование пленки ППО непосредственно на подложке (первый подход) [48] либо в процессе спекания заранее синтезированных наночастиц (чернил) ППО (второй подход) [49]. Морфология наночастиц ППО показана на рис. 5.

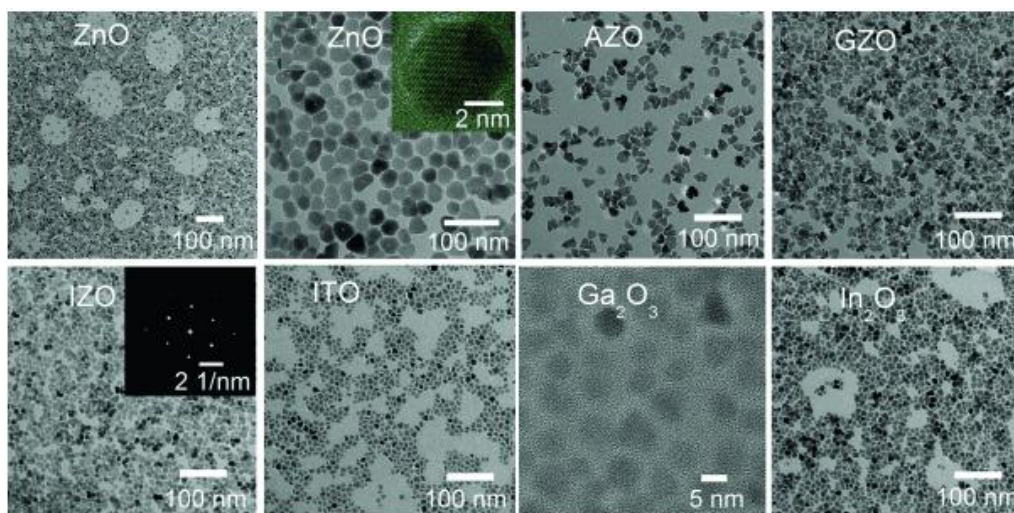


Рисунок 5 – Морфология оксидных наночастиц различных ППО [49]

Формирование пленок из пленкообразующих растворов и чернил производится стандартными методами: центрифугированием [50], окутанием [51], спрей-методом.

Особенностями пленок, полученных золь-гель методом, является пористая структура и малый размер зерна (10-20 нм) [47], что накладывает отпечаток на резистивные характеристики конечной ППО (вследствие большого количества межзеренных границ). Таким образом, возникает необходимость дополнительного температурного воздействия на пленку с целью спекания и удаления следов органических примесей и растворителя. На рис. 6 показана морфология пленок на основе AZO, полученного золь-гель методом [52], до и после операции уплотнения, которая включала в себя нагрев в растворе прекурсора и отжиг при 600°C в атмосфере N<sub>2</sub>. Указанная процедура позволила на два порядка понизить удельное сопротивление пленки.



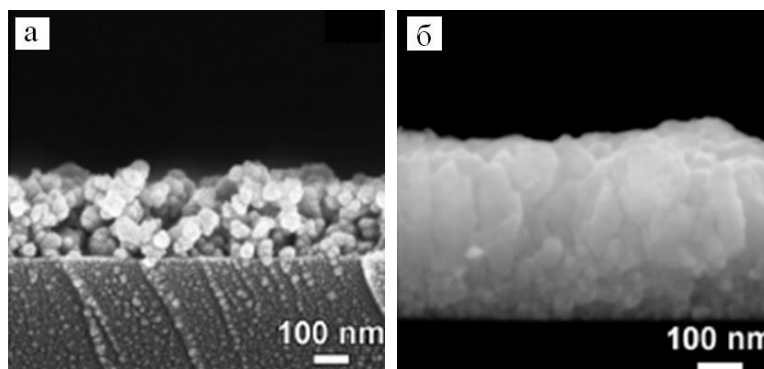


Рисунок 6 – Пленка AZO до (а) и после (б) уплотнения [52]

При помощи золь-гель метода получен широкий спектр покрытий на основе пленок ППО: ITO (110 Ом/□, 88%) [49], GZO (300 Ом/□, 90%) [53], ATO (395 Ом/□, 90%) [54].

Другой распространённый метод формирования пленок ППО – *струйный пиролиз* – является универсальным химическим методом для получения широкого круга тонких пленок, включая ППО простых и сложных составов [55]. Струйный пиролиз заключается в распылении раствора прекурсора на нагретую подложку при помощи инертного газа (Ar, N<sub>2</sub>). В качестве прекурсора выступают водные или спиртовые растворы солей металлов. В процессе распыления поверхности подложки образуются мелкие капли раствора, в которых под действием высокой температуры начинается химическая реакция с образованием оксидной фазы. Реагенты выбираются таким образом, чтобы побочные продукты реакции были летучими при температуре осаждения и тем самым получалась чистая пленка требуемого оксида.

Свойства тонких пленок, синтезированных при помощи струйного пиролиза, зависят от скорости струи, температуры подложки, газа-носителя, размера капли и скорости охлаждения после осаждения [55].

В работе [56] методом струйного пиролиза получены пленки AZO (53,9 Ом/□, 80%), а также слоистые покрытия FTO/AZO (9-10 Ом/□, 73%) и ATO/AZO (10 Ом/□, 80%).

Также для синтеза пленок ППО используется *метод химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод)* [57]. В настоящий момент существует большое количество разновидностей CVD-процесса, различающихся способами запуска химических реакций и условиями протекания. Как правило, при CVD-процессе подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимое вещество. Также часто образуются газообразные продукты реакции, удаляемые из камеры потоком газа. Для создания газообразной реагирующей смеси используют в основном органометаллические реагенты, которые смешиваются с газом-носителем, как правило это  $N_2$  или Ar. Газообразная реагирующая смесь поступает в область реактора, где находится нагретая подложка, на которой происходит синтез оксидных пленок. CVD-процесс позволяет получать пленки всех структурных классов: моно- и поликристаллы, аморфные и эпитаксиальные. На параметры получаемых материалов существенно влияют давление в реакторе, температура подложки, время протекания реакции и т.д.

CVD-процесс позволяет получать широкий спектр высококачественных прозрачных проводящих оксидов: AZO (1063 См/см, 91%) [58], ITO (~7100 См/см, 85%) [59].

Главный и существенный недостаток покрытий на основе ППО, синтезированных химическими методами, – это температурная обработка (400-600 °C) для инициации химической реакции или спекания наночастиц. Температурная обработка исключает использование полимерных подложек. Даже с учетом температурной обработки покрытия, полученные химическими методами, имеют значительно более высокое сопротивление (100-1000 Ом/□), чем пленки, полученные магнетронным напылением (10-50 Ом/□), при одинаковой величине прозрачности.

В принципе, чем выше проводимость и прозрачность, тем лучше ППО для соответствующих приложений. Тем не менее, трудно достичь

одновременно высокой проводимости и высокой прозрачности. Кроме проводимости и прозрачности, существуют некоторые другие свойства, такие как работа выхода, химическая и механическая стабильность, которые должны быть учтены при выборе ППО. В таблице 2 [60] приведены критерии выбора ППО.

В завершение стоит отметить, что оксидные ППП демонстрируют высокие параметры лишь на твердых подложках (стекло, кварц и т.д.) вследствие того, что для достижения оптимального соотношения прозрачности и проводимости необходима температурная обработка [52]. В сочетании с низкой механической стабильностью это накладывает ограничение на использование покрытий на основе ППО в устройствах гибкой электроники.

Таблица 2 – Критерии выбора ППО

Свойство	Материал
Прозрачность	ZnO:F; CdSnO <sub>4</sub> ; Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Проводимость	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn
Подвижность носителей	CdO; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ti; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Mo
Наименьшая работа выхода	ZnO:F
Наибольшая работа выхода	SnO <sub>2</sub> :F; ZnSnO <sub>3</sub>
Термостойкость	SnO <sub>2</sub> :F; Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Механическая стабильность	SnO <sub>2</sub> :F
Химическая стабильность	SnO <sub>2</sub> :F
Наименьшая токсичность	SnO <sub>2</sub> :F; ZnO:F

### 1.3.2 Одностенные углеродные нанотрубки

Одностенная углеродная нанотрубка представляет собой полую цилиндрическую структуру диаметром от десятых до нескольких десятков нанометров и длиной от одного до нескольких сотен микрометров,

свернутую в цилиндр одну графитовую плоскость. Впервые углеродные нанотрубки систематически описаны Ииджимой, обнаружившим их в 1991 году как побочный продукт синтеза фуллерена  $C_{60}$  [61]. Наиболее интересными свойствами обладают одностенные углеродные нанотрубки.

Электронная структура ОУНТ обусловлена хиральностью нанотрубки (углом свертки графитового листа). В зависимости от хиральности ОУНТ могут быть либо полупроводниковыми, либо металлическими.

Методы получения ОУНТ делятся на два типа: возгонка и десублимация графита (первый тип), пиролиз углеводородов и термическое разложение СО (второй тип) [62].

Возгонка графита осуществляется электродуговым, лазерно-термическим, резистивным методами, а также посредством электронного или ионного пучка [63]. В процессе десублимации происходит оседание черного осадка на электродах и стенках камеры. На морфологию и качество получаемого нанотрубного материала влияют следующие параметры: давление инертного газа в камере ( $He_2$ , Ar), длительность импульса и энергия лазерного пучка (лазерная абляция), плотность тока в дуговом разряде (увеличивает выход УНТ при дуговом синтезе). Стоит отметить, что продукты реакции представляют собой смесь кристаллических и аморфных углеродных наноматериалов. Существенно повлиять на выход нанотрубок в процессе синтеза посредством введения 1-2 % переходных металлов, таких как Ni, Fe, Co, а также биметаллических систем Co-Y, Ni-Y, Co-Pt в графитовый анод позволяет значительно повысить выход нанотрубок, в продукте содержится 80-90 % одностенных нанотрубок [64, 65].

Рассмотренный класс методов синтеза углеродных нанотрубок позволяет синтезировать низкодефектные ОУНТ, однако этот подход является малопродуктивным и подходит в основном для лабораторных задач.

Вторая группа методов – химическое осаждение из газовой фазы (CVD), которое подразумевает каталитический пиролиз углеводородов

широкого спектра углеводородов (предельные: метан, этан; непредельные: этилен, ацетилен; ароматические: бензол, толуол; гетероатомные соединения: этилендиамин, пиридин, ацетонитрил; кислородсодержащие соединения: метанол, этанол, ацетон) в присутствии металлического катализатора (Fe, Co, Ni) [66]. На процесс пиролиза влияют температура, общее давление, выбор исходного углеводорода и его парциальное давление, вид катализатора и его характеристики (в первую очередь размер частиц, который определяет диаметр нанотрубок). Длина нанотрубок и степень их покрытия частицами аморфного углерода зависят от длительности процесса. Температура каталитического пиролиза обычно лежит в диапазоне 500-1000°C, что значительно ниже, чем температура, достигаемая в методах, основанных на возгонке графита (3500-4000°C). Как результат, нанотрубки, полученные при помощи каталитического пиролиза, являются значительно более дефектными и, как следствие, менее применимы в электронике.

Готовый нанотрубный аэрогель является сырьем для получения как водных, так и на основе органических растворителей (толуол, пиридин, гексан) нанотрубных чернил. ОУНТ аэрогель диспергируют при помощи УЗ обработки и стабилизируют при помощи ПАВ (SDS, SDBS, СТАВ) [18]. Стандартная концентрация нанотрубок в ОУНТ чернилах составляет 0,01-0,1 гр/л.

Наиболее качественные пленки ОУНТ формируются методом вакуумной фильтрации [67]. Вакуумная фильтрация позволяет получать пленки высокой однородности, а также дополнительно уплотнять их посредством капиллярных сил, что способствует уменьшению контактного сопротивления между нанотрубками. Также получены качественные пленки ОУНТ методами раскатки [68], центрифугирования [69], УЗ спрей-методом [70], при помощи сухого переноса [71].

Внешний вид и АСМ изображение пленки ОУНТ, полученной методом вакуумной фильтрации, показаны на рис. 7а.

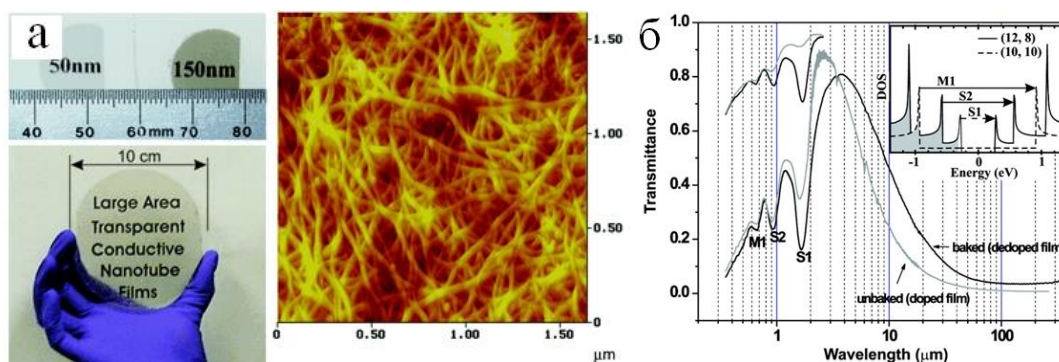


Рисунок 7 – Внешний вид и микроструктура пленки ОУНТ [67]

Уникальные оптические свойства ОУНТ объясняются их квазиодномерной электронной структурой и связаны с одномерностью электронного спектра особенности ван-Хова (рис. 7б).

Пленки ОУНТ обладают рядом характеристик, которые дают им преимущество над ППО. В частности, покрытия на основе ОУНТ обладают стабильностью к изгибным деформациям, а также к растяжению; возможностью использования широкого спектра подложек; возможностью формирования покрытий без использования вакуумных методов формирования и операций отжига или спекания.

Первым ключевым фактором, влияющим на проводимость покрытий, являются структурные и геометрические характеристики ОУНТ.

Дефектность нанотрубок определяется из анализа спектров комбинационного рассеяния. Дефектность определяется соотношением интенсивностей  $2D/D$ , чем оно выше, тем меньше дефектов содержится в нанотрубках и, следовательно, тем выше их проводимость [72]. Например, для пленки на основе ОУНТ, синтезированных разновидностью CVD-метода (HiPCO), отношение пиков составляет 10, в результате чего при прозрачности 80% пленка имеет поверхностное сопротивление  $1100 \text{ Ом}/\square$ . В случае пленки на основе ОУНТ, полученных дуговым синтезом, отношение пиков составляет 30, пленка характеризуется поверхностным сопротивлением  $166 \text{ Ом}/\square$  при такой же прозрачности. Это означает, что

синтез и очистка углеродных нанотрубок играет ключевую роль в получении высокопроводящих покрытий. Микроструктура пленок на основе ОУНТ, полученных различными методами синтеза, представлена на рис. 8а [72].

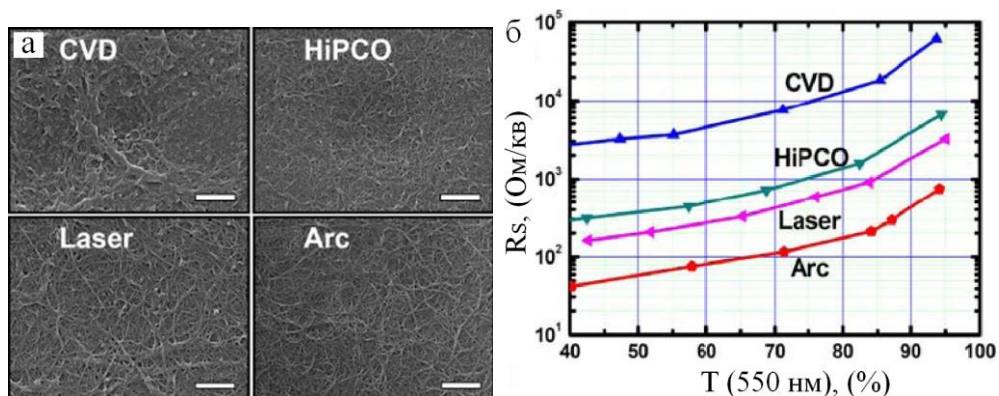


Рисунок 8 – Микроструктура пленок ОУНТ, полученных различными методами синтеза (а); зависимость прозрачности от величины поверхностного сопротивления пленок ОУНТ, полученных различными методами синтеза (б) [72]

Проводимость пленок из нанотрубок ограничена в большей степени контактным сопротивлением между отдельными нанотрубками. Проводимость одиночных нанотрубок может достигать  $2 \cdot 10^5$  См/см [73], в то время как проводимость пленок всего 5000-10000 См/см.

Контактное сопротивление между двумя нанотрубками составляет от 200 кОм до 20 МОм [74], в то время как сопротивление одной нанотрубки длиной 1 мкм и более составляет примерно 10 кОм [75]. Проводимость покрытия из нанотрубок будет выше, если увеличить длину самих нанотрубок, вследствие чего уменьшится количество межтрубных контактов на единицу площади.

На рис. 9 показана зависимость оптической прозрачности от величины поверхностного сопротивления для ОУНТ различной длины [71].

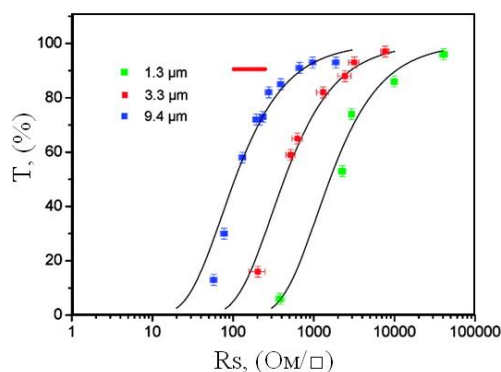


Рисунок 9 – Зависимость оптической прозрачности от величины поверхностного сопротивления для пленок ОУНТ, при различной средней длине нанотрубок [71]

Как видно из графика, увеличение средней длины ОУНТ в 3 раза уменьшает поверхностное сопротивление пленки на порядок. Реализация экономически приемлемого метода синтеза нанотрубок длиной 20-30 мкм позволит получать покрытия с поверхностным сопротивлением 15-20 Ом/□ при прозрачности 90%.

Пленки, сформированные из многостенных нанотрубок или толстых жгутов одностенных нанотрубок, имеют проводимость ниже, чем покрытия на основе ОУНТ [76, 77]. Это происходит благодаря тому, что центральная часть толстых тяжёлых нанотрубок практически не участвует в транспорте, аналогичная ситуация наблюдается и с многостенными нанотрубками. Следовательно, пленка, состоящая из разделенных одностенных нанотрубок наиболее эффективна, хотя с ростом диаметра нанотрубки ширина запрещенной зоны приближается к нулю, что теоретически должно уменьшить контактное сопротивление.

Основным механизмом увеличения проводимости пленок ОУНТ является увеличение концентрации носителей заряда путем допирования нанотрубок. Следует заметить, что концентрация носителей заряда в нанотрубках намного меньше, чем у оксида индия-олова ( $10^{17}$  см<sup>-3</sup> против  $10^{20}$ - $10^{21}$  см<sup>-3</sup> для ИТО) [78], однако подвижность носителей заряда существенно выше.



Удельную электрическую проводимость можно существенно повысить за счет допирования нанотрубок. Прделана большая работа по увеличению проводимости пленок ОУНТ, на сегодняшний день пленки на основе нанотрубок имеют удельную проводимость порядка 12800 См/см, но это все еще далеко от теоретического максимума 90000 См/см [79]. Пленки с такой удельной проводимостью будут обладать поверхностным сопротивлением 10 Ом/□ при прозрачности 92% и будут удовлетворять основные потребности современных технологий. Чтобы приблизиться к таким параметрам были изучены многие типы р- и n- допирующих веществ для нанотрубок. Поскольку подвижность дырок в углеродных нанотрубках больше, чем подвижность электронов, легирующие добавки р-типа демонстрируют наиболее высокий результат увеличения проводимости. В качестве легирующих агентов обычно применяют сильные окислители, такие как: NO<sub>2</sub> [80], Br<sub>2</sub> [81], HNO<sub>3</sub> (100 Ом/□, 90%) [71, 82], SOCl<sub>2</sub> [83], суперкислоты (60 Ом/□, 90,9%) [84]. В целом операция легирования позволяет увеличивать проводимость покрытий в 5-15 раз. Но с течением времени эффект постепенно уменьшался вследствие физической адсорбции легирующих агентов. Чтобы увеличить стабильность эффекта было предложено наносить на покрытие тонкий слой полимера PEDOT: PSS [85]. В результате были получены покрытия со стабильным сопротивлением 105 Ом/□ при прозрачности 80%.

Стабильного эффекта легирования можно добиться посредством декорирования ОУНТ металлическими кластерами Au (210 Ом/□, 90%) [86], Ag (226 Ом/□, 86,9%) [87], а также наночастицами галогенидов меди (55-60 Ом/□, 85%) [88].

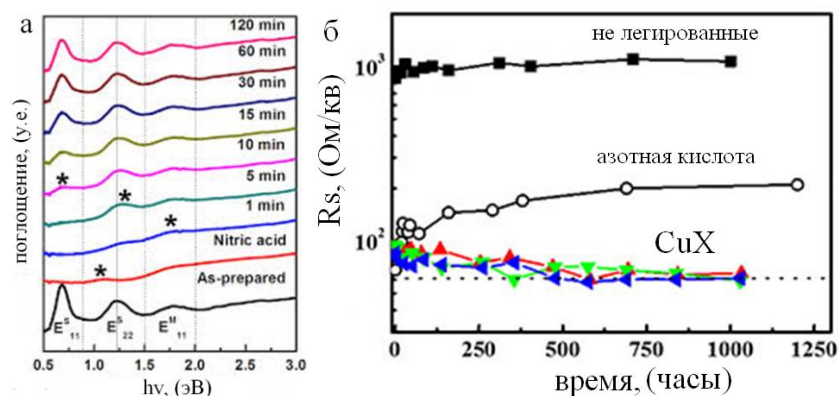


Рисунок 10 – Визуализация временной деградации допирования посредством спектроскопии оптического поглощения (а) [82]; временная стабильность пленок ОУНТ, декорированных наночастицами галогенидов меди (б) [88]

Важным аспектом легирования является просветление пленки ОУНТ в ИК области за счет подавления ван-Хововских электронных переходов посредством сдвига уровня Ферми [89]. На рис. 10а представлены спектры поглощения пленки ОУНТ после химической модификации поверхности и в процессе деградации пленки [82].

В настоящий момент наилучшие параметры достигнуты на коммерческих покрытиях 48 Ом/□ при прозрачности 90% [17].

### 1.3.3 Графен

Графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в  $sp^2$ -гибридизации и соединённых посредством  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Графен является новым материалом, описанным в пионерских работах Гейма и Новосёлова, и привлек внимание научной общественности. Как и ОУНТ, графен характеризуется уникальными физическими параметрами: аномально высокой подвижностью носителей заряда  $\sim 2 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/В·с, высокой

теплопроводностью  $\sim 5 \cdot 10^3$  Вт/м·К, а также механическими параметрами, превосходящими существенно большинство современных материалов [20].

Первые эксперименты с графеном проводились на образцах, полученных скотч-методом [90, 91]. Методика позволяет получать однослойный графен в виде микрочешуек (10-50 мкм), пригодных лишь для лабораторных исследований.

На данный момент единственной методикой синтеза графеновых пленок большой площади для нужд современной электроники является послойное осаждение из газовой фазы (CVD-метод) на поверхности пленок переходных металлов: Ni, Pd, Mo, Ir, Cu, а также на пленках карбидов металлов SiC, TaC, HfC [20, 92]. В качестве углеродсодержащего газа могут использоваться те же вещества, что и при CVD-синтезе углеродных нанотрубок [66]. Однако наиболее часто используется газовая смесь, состоящая из метана и водорода ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ).

Наиболее перспективной в технологическом отношении каталитической платформой для роста однослойного графена является медная фольга [93]. Механизм роста графена на металлической фольге выглядит следующим образом (рис. 11):

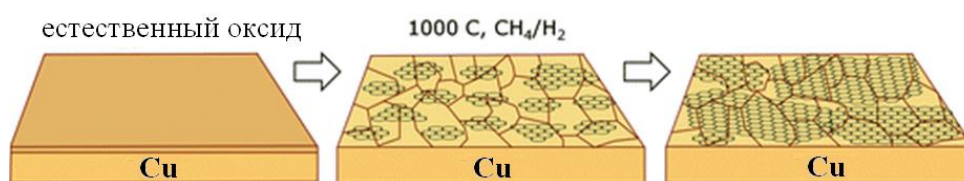


Рисунок 11 – Механизм роста однослойного графена на медной фольге [92]

Атомы углерода, образовавшиеся в результате термического разложения углеводородов, растворяются в катализаторе, в процессе насыщения катализатора углеродом возникают зародыши, которые начинают разрастаться на поверхности до тех пор, пока не столкнутся с границей разрастания другого зародыша, после чего начинается «наполнение» одного

слоя на другой (рис. 12). Это приводит к формированию поликристаллической структуры [94].

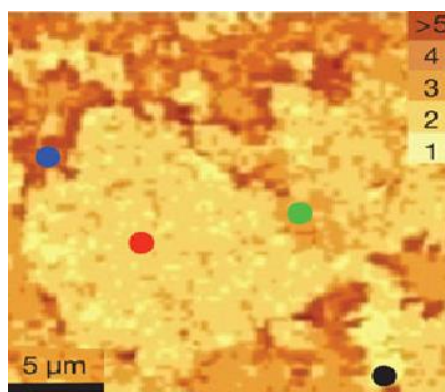


Рисунок 12 – Изображение морфологии пленки CVD графена, полученное методом атомно-силовой микроскопии, демонстрирующее его поликристалличность и слоевую неоднородность [94]

Подобная поликристаллическая структура существенно влияет на транспортные характеристики графена. Например, однослойный графен, полученный в работе [95], имеет поверхностное сопротивление 125 Ом/□, в то время как идеальный однослойный графен должен иметь поверхностное сопротивление порядка 3-4 Ом/□ [92].

Оптические характеристики графена обусловлены его уникальной электронной структурой (наличием дираковских безмассовых фермионов). В работе [96] выведена формула прозрачности для прозрачности графенового монослоя

$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \quad (2)$$

$\alpha=1/137,035$  – постоянная тонкой структуры. Интересно, что прозрачность графена зависит лишь от фундаментальных физических параметров, что объясняется баллистическим транспортом. Прозрачность однослойного

графена составляет 97,7%, увеличение числа слоев добавляет 2,3% поглощенного излучения на каждый последующий слой.

В работе S. Вае [95] проведен полный технологический цикл получения ПЭ на основе графена с диагональю 76 см.

Важнейшим технологическим процессом, определяющим качество пленки графена, является перенос пленки с каталитического слоя на пластиковую подложку. В работе [97] предложена методика, позволяющая бездефектный перенос на подложку при помощи промежуточной стадии переноса на вспомогательную полимерную подложку (ПММА). В работе [95] показана успешная реализация этого метода переноса на образцах большой площади (рис. 13а).

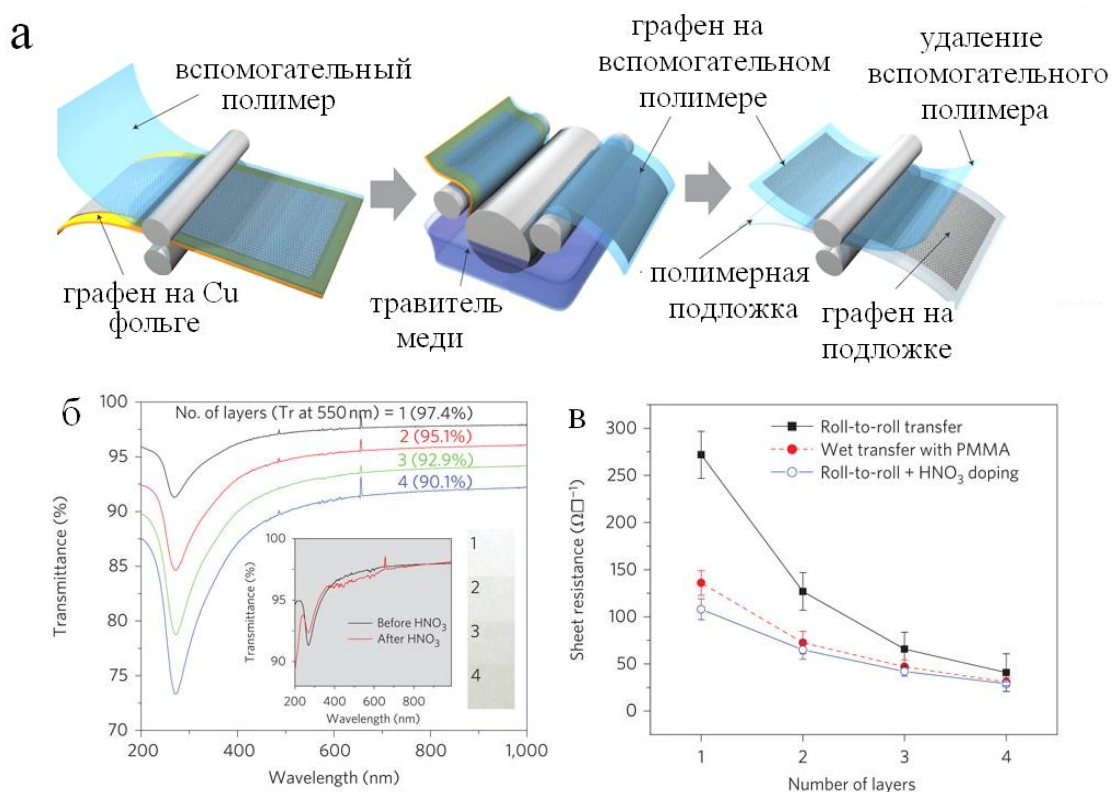


Рисунок 13 – Технология переноса графена на полимерную подложку, реализованная в работе (а); спектральная прозрачность графеновых пленок различной толщины (б); влияние переноса и легирования на сопротивление графеновых пленок различной толщины (в) [95]

Как уже обсуждалось ранее, прозрачность однослойного графена на длине волны 550 нм составляет 97,7%, на рис. 13б показано спектральное оптическое пропускание пленок графена различной толщины от 1 до 4 слоёв [95]. Оптическое пропускание четырехслойного графена составляет 90,1% при поверхностном сопротивлении порядка 50 Ом/□. Графеновые пленки имеют равномерное спектральное пропускание во всей видимой области. Оптические особенности, связанные с плазмонными эффектами в графене, лежат в УФ и ТГц диапазонах.

Подобно ОУНТ, пленки графена можно подвергать эффективному дырочному легированию посредством обработки сильными окислителями, что приводит к значительному увеличению проводимости графеновой пленки. В ряде публикаций реализовано легирование графена различными сильными окислителями:  $\text{HNO}_3$  (30 Ом/□, 90%) – рис. 13в [95];  $\text{AuCl}_3$  (43 Ом/□, 89%) [16];  $\text{FeCl}_3$  (8,8 Ом/□, 84%) [98]. Теоретическое исследование процессов легирования графена предсказывает возможность получения графеновых пленок с поверхностным сопротивлением 10-11 Ом/□ при прозрачности 90% [99].

В заключение стоит отметить, что графен является одним из наиболее перспективных материалов не только для ППП, но и для всей электроники будущего в целом, ввиду его уникальных электрических и оптических характеристик, а также химической и механической стабильности.

#### 1.3.4 Восстановленный оксид графена

Восстановленный оксид графена (ВОГ) имеет значительно более низкие транспортные и оптические характеристики относительно графена, полученного CVD-методом, за счет высокого контактного сопротивления между отдельными чешуйками. С другой стороны, пленки ВОГ обладают дырочным транспортом и являются перспективным материалом для

прозрачной и гибкой электроники [100]. Тот факт, что пленки вОГ можно формировать из чернил посредством высокопроизводительных методов, таких как вакуумная фильтрация [100] и спрей-метод [101], еще больше повышает их перспективность для гибкой электроники.

Синтез восстановленного оксида графена осуществляется по схеме, показанной на рис. 14.

На первом этапе производится окисление природного графита по одному из трех методов: метод Броди; метод Штауденмайера; метод Хаммерса [102, 103]. Все три метода во многом схожи и представляют собой обработку порошка графита в сильных окислителях.

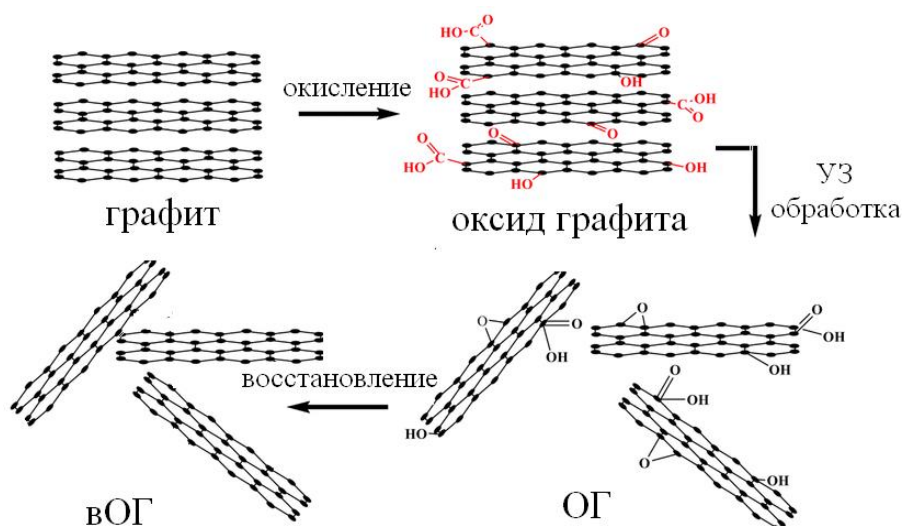


Рисунок 14 – Схема приготовления материала на основе чешуек восстановленного оксида графена

Помимо окисления графита (поверхность слоев покрывается функциональными группами: гидроксильными, карбоксильными, карбонильными, эпоксидными), происходит его интеркаляция молекулами окислителя, в результате чего расстояние между слоями увеличивается с 3,4 Å до 7,1 Å в случае метода Хаммерса [103].



Вторым этапом является эксфолиация (шелушение) оксида графита посредством УЗ обработки, в результате чего получается стабильная водная дисперсия оксида графена, содержащая чешуйки с латеральным размером порядка единиц микрометров и толщиной 1-5 графитовых слоёв [103]. На рис. 15 показаны изображения чешуек оксида графена, полученные при использовании различных техник микроскопии [104].

Дальнейшим этапом синтеза является восстановление чешуек оксида графена посредством удаления с их поверхности функциональных групп (карбоксильные, гидроксильные, эпоксидные) при помощи химического восстановления в жидкой фазе или термического отжига в восстановительной среде [105]. Для восстановления ОГ используются водные растворы: боргидрида натрия [106]; гидразина [107]; иодоводородной кислоты [108].

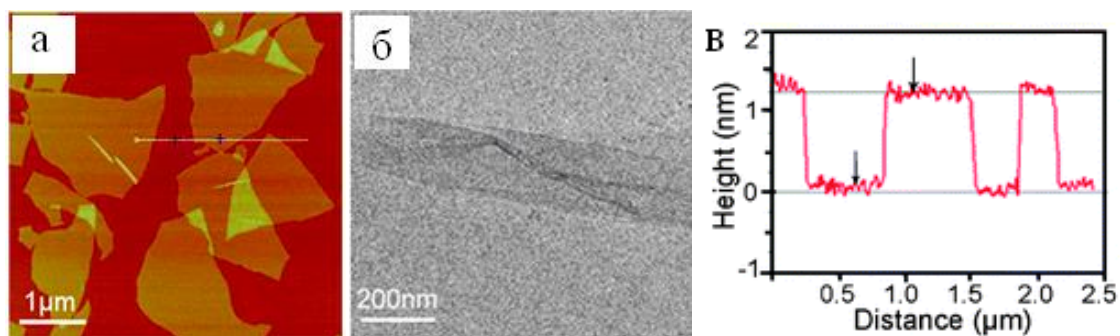


Рисунок 15 – Изображения чешуек оксида графена, полученные методами атомно-силовой (а) и сканирующей электронной (б) микроскопии; профиль толщин чешуек оксида графена (в) [104]

Однако указанные методы восстановления не способны полностью удалить функциональные группы, в результате чего необходима дополнительная операция отжига. В работе [107] посредством комбинации обработки гидразином и отжига при 400°C получены пленки ВОГ с поверхностным сопротивлением  $\sim 10^4$  Ом/□ при прозрачности 80%. Однако подобный подход к восстановлению пленок ВОГ всё равно менее



эффективен, чем высокотемпературный отжиг ( $1100^{\circ}\text{C}$ ), позволяющий получать покрытия с поверхностным сопротивлением  $\sim 10^3 \text{ Ом}/\square$  при той же прозрачности.

ППП на основе вОГ имеют довольно низкие параметры, однако как и рассмотренные ранее углеродные наноструктуры, пленки вОГ могут быть легированы. Были получены пленки вОГ, допированные  $\text{AuCl}_3$  (2,1 кОм/ $\square$ , 80,8%) [106]. В работе [109] покрытия с высокими параметрами получены методом микроструйной печати посредством декорирования чешуек вОГ наночастицами серебра, покрытия характеризуются поверхностным сопротивлением  $170 \text{ Ом}/\square$  при прозрачности 90,2%.

В целом пленки вОГ имеют недостаточные параметры для того, чтобы использоваться в оптоэлектронике в качестве ППП, однако показана эффективность ультратонких пленок ОГ (2-3 нм) [110] и вОГ [111] в качестве дырочных транспортных слоёв в органической фотовольтаике.

### 1.3.5 Металлические нанопроволоки и нановолокна

Металлические нанопроволоки (НП) являются перспективными кандидатами на то, чтобы стать основными ППП в современной оптоэлектронике. Материалами НП, пригодными для формирования ППП, являются серебро, медь и золото, вследствие наибольшей проводимости [18, 19].

В отличие от ОУНТ, металлические НП эффективно рассеивают излучение, что существенно влияет на оптическое качество конечного ППП. Механизм прозрачности итогового покрытия основан на наличии протяжённых свободных «окон» между нанопроводниками (в то время как слой ОУНТ обеспечивает полное заполнение поверхности и обладает прозрачностью лишь в силу уникальной электронной структуры ОУНТ). Однако усреднённая прозрачность пленок металлических НП может быть достаточно велика.

К синтезу металлических НП существуют два подхода: первым методом является синтез в пространственно-ограниченных средах. В качестве пространственно-ограниченных сред могут использоваться «мягкие» матрицы (мицеллярные среды). Примером мягких матриц могут быть мицеллообразующие растворы ПАВ с цилиндрической морфологией мицелл. Интересным примером мягкой матрицы является олеиламин, с его помощью появляется возможность синтезировать НП из различных материалов с диаметром 1-2 нм и длиной до десятков микрометров. В химическом процессе ионы металлов могут координироваться по функциональным группам олеиламина и восстанавливаться до металлического состояния [112].

Также в качестве мягких матриц могут выступать жидкокристаллические системы [113]. Аналогичную жидкокристаллическим средам роль могут выполнять биополимеры.

Помимо «мягких» матриц довольно широко применяется синтез в порах мембран, таких как анодный оксид алюминия [114] или полимерные трековые мембраны [115]. Восстановление металла в матрице может проводиться как электрохимическими методами [116], так и методами «мокрой» химии [117].

Вторым подходом являются методы, реализующие механизм пространственного ограничения среды. Существуют методы получения серебряных НП за счет селективной сорбции компонентов среды на гранях зародыша. Это приводит к стерическому блокированию определенных кристаллических граней. Перспективным с практической точки зрения методом синтеза НП является полиольный метод, основанный на получении НП (а также объектов другой геометрии) в органической среде полиолов в присутствии полимера-стабилизатора, как правило, поливинилпирролидона (ПВП). Методика предложена группой Y. Xia [118]. На рис. 16 показана схема синтеза Ag НП полиольным методом.

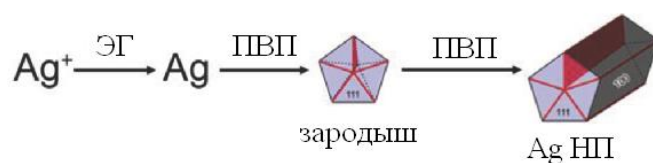


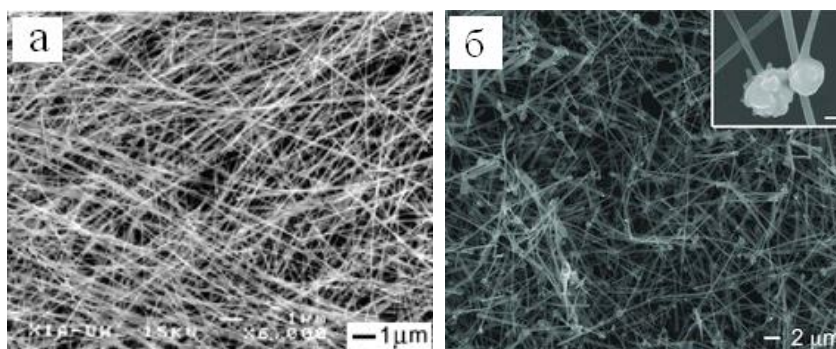
Рисунок 16 – Схема полиольного синтеза серебряных НП [19]

В качестве полиола выбирается чаще всего этиленгликоль (ЭГ), выполняющий роль как восстановителя, так и растворителя. Важным аспектом полиольного синтеза является возможность многоитерационного доращивания нанопроволок, что позволяет значительно увеличивать аспектное соотношение получаемых структур [2].

Так, в работе [119] путём увеличения количества итераций синтеза удалось увеличить среднее аспектное соотношение нанопроволок с 65 (длина  $12 \pm 3$  мкм, диаметр  $48 \pm 8$  нм) до 595 (длина 95 мкм при диаметре 160 нм).

Формирование пленок металлических НП производится стандартными жидкостными методами, такими как: спрей-метод; стержень Мейера; вакуумная фильтрация [18]. Простота формирования пленок является существенным преимуществом металлических НП относительно других видов металлических сетчатых ППП.

На рис. 17 представлены микроизображения пленок серебряных, медных и золотых нанопроволок.



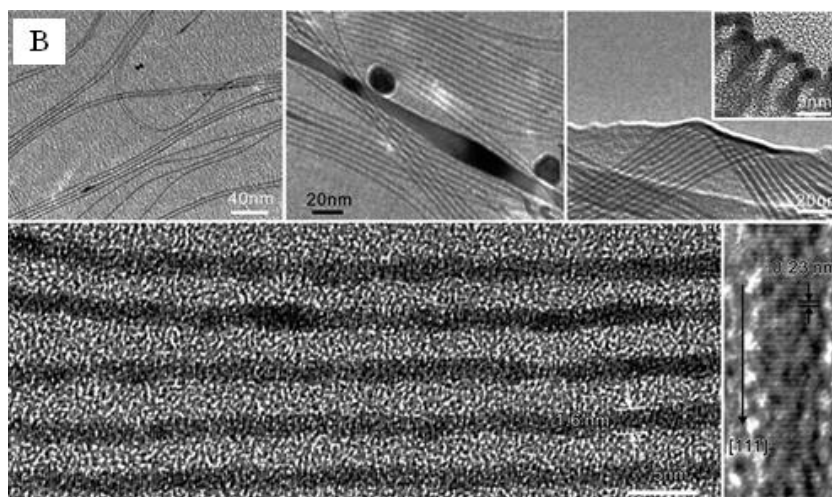


Рисунок 17 – Изображения Ag (а) [118], Cu (б) [120] и Au (в) [112] нанопроволок

Исследование Ag НП методом просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции (рис. 18) демонстрирует, что в процессе роста формируются монокристаллические Ag НП, имеющие ГЦК структуру, рост происходит преимущественно в двух направлениях  $[01\bar{1}]$  и  $[2\bar{1}\bar{1}]$ .

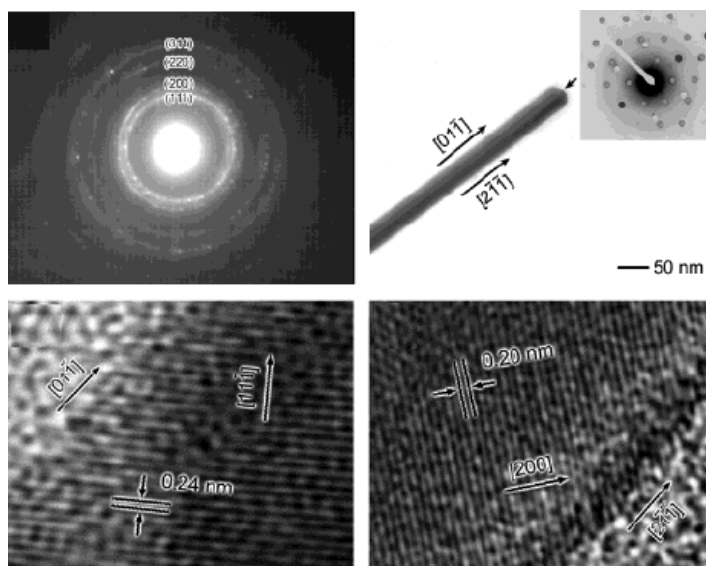
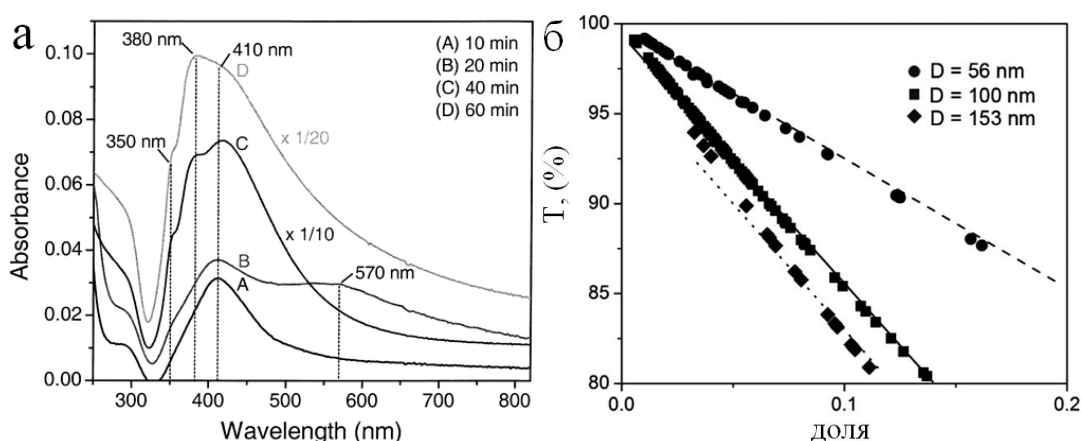


Рисунок 18 – Исследование структуры Ag НП методами рентгеновской дифракции и ПЭМ [118]

Полиольный синтез демонстрирует возможность получения НП высокого структурного совершенства, что является важным условием получения ППП с поверхностным сопротивлением менее  $10 \text{ Ом}/\square$ .

Спектральные особенности наноразмерных металлических объектов обусловлены возбуждением коллективных плазмонных мод. Энергия поверхностных плазмонов зависит от геометрических особенностей наноструктур и от их окружения. На рис. 19а показано влияние времени синтеза и, как следствие, морфологии продуктов реакции на спектры поглощения реакционной смеси [118]. В процессе синтеза помимо нанопроволок образуется ряд продуктов реакции: наночастицы размером 20-30 нм образуются на всех этапах синтеза и имеют резонанс на 410 нм (рис. 19а), наностержни длиной менее 1 мкм (продольный резонанс 570 нм) наблюдаются при времени синтеза 20 мин, из которых впоследствии формируются НП, имеющие резонанс на длине волны 380 нм, связанный с продольными плазмонами, появляющийся после 40 минут синтеза. Полностью очищенные НП не имеют спектральных особенностей в видимом и ближнем ИК диапазоне, что делает их одними из наиболее подходящих ППП для фотовольтаики.



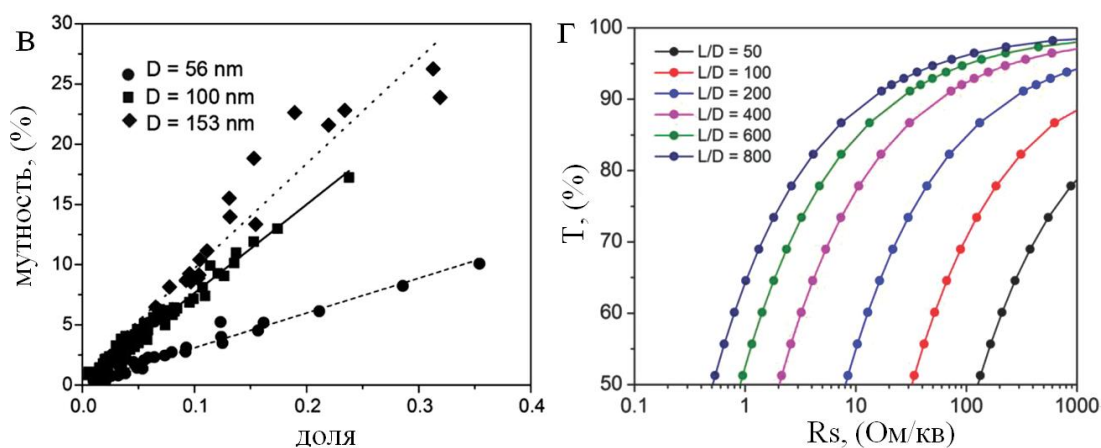


Рисунок 19 – Зависимость оптических параметров ППП от диаметра Ag НП (б и в) [121]; влияние аспектного соотношения Ag НП на параметры ППП [122]

Как и в случае ОУНТ, аспектное соотношение нанопроволок является ключевым параметром, определяющим конечные характеристики ППП. В работах [121, 122] исследованы оптические и электрические параметры ППП в зависимости от геометрических характеристик нанопроволок. Зависимость оптических параметров ППП от диаметра нанопроволок показана на рис. 19б и рис. 19в. Увеличение диаметра уменьшает прозрачность пленки и увеличивает мутность покрытия при одинаковом коэффициенте заполнения поверхности, причина тому – нелинейная зависимость сечения экстинкции от радиуса объекта. Таким образом очевидно, что для получения покрытий высокого оптического качества необходимо в процессе синтеза уменьшать диаметр НП.

Из рис. 19г видно, что для получения ППП, удовлетворяющих критериям современных электронных приложений, необходимо формировать покрытия из нанопроволок с аспектным соотношением более 500. Нанопроволоки, полученные стандартным одноитерационным полиольным синтезом, имеют среднее поверхностное сопротивление 30-60 Ом/кВ при прозрачности 85-90% [123-125], что соответствует аспектному соотношению 100-300. ППП на основе серебряных нанопроволок, синтезируемых по многоитерационной методике, позволяют получать покрытия с

поверхностным сопротивлением 8-13 Ом/□ при прозрачности 90-92% [119, 126, 127], что соответствует аспектному соотношению 500-700.

На основе многоитерационного полиольного синтеза реализовано промышленное производство ППП [128].

Покрyтия на основе медных НП демонстрируют параметры существенно ниже, чем покрyтия на основе серебряных НП. Так, в работах [113, 129, 130] получены покрyтия на основе ультрадлинных медных НП, имеющих среднее поверхностное сопротивление 35-50 Ом/□ при прозрачности 83-87%. Главным негативным фактором является низкая химическая стабильность медных НП. Также покрyтия имеют характерный красноватый оттенок, влияющий на эстетичность покрyтия.

Золото является интересным материалом для синтеза НП ввиду своей высокой проводимости и химической стабильности, но высокая стоимость материала существенно ограничивает его потенциал. Однако покрyтия на основе золотых нанопроволок, синтезированных по методике, описанной в работе [112], характеризуются высокой прозрачностью и оптическим качеством, значительно превосходящим покрyтия на основе серебряных и медных НП. Это является следствием их малого диаметра (2 нм) и малого сечения экстинкции. В работе [131] получены покрyтия с поверхностным сопротивлением 400 Ом/□ при крайне высокой прозрачности 97%. Причем интересно, что пленка является сплошной, в отличие от описанных ранее пленок серебряных и медных нанопроволок, имеющих пустые области.

Как и в случае ОУНТ, главным фактором, лимитирующим проводимость покрyтий, является контактное сопротивление между отдельными НП. По данным ряда работ [18, 132, 133], величина контактного сопротивления между двумя серебряными НП сильно варьируется и лежит в диапазоне от 100 Ом до 10 кОм, что оказывает большое влияние на проводимость конечного покрyтия. В отличие от ОУНТ, контактное сопротивление металлических НП можно минимизировать за счет их сшивки посредством внешнего воздействия различной природы. Так, в работе [134]

предложена методика уменьшения контактных сопротивлений посредством прессования (при давлении более 10 МПа) (рис. 20), в результате чего происходит сращивание нанопроволок за счет мягкости благородных металлов. Такой подход является низкзатратным и позволяет увеличивать проводимость покрытия на три порядка (от  $\sim 10^4$  Ом/□ до 10 Ом/□) (рис. 20в).

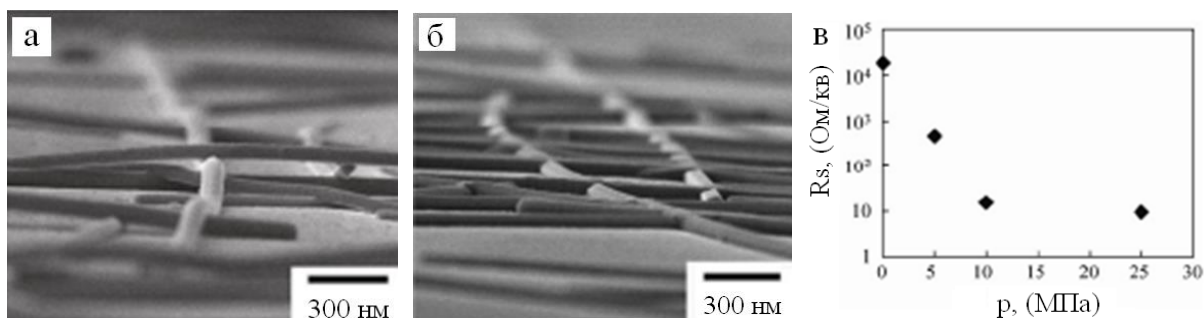


Рисунок 20 – Изображение серебряных НП до (а) и после (б) операции прессования; зависимость поверхностного сопротивления пленки от величины приложенного давления (в) [134]

Особняком стоит работа [135], в которой продемонстрирована сшивка серебряных НП посредством механического прессования в roll-to-roll процессе, в результате чего получены покрытия по промышленной технологической цепочке, характеризующиеся поверхностным сопротивлением 5 Ом/□ при прозрачности 92%.

Альтернативной методикой сшивки является обработка пленки лазерным излучением [132]. В результате поглощения лазерного излучения поверхностными плазмонами происходит нагрев нанопроволок и их сшивка. Причем эффективнее всего нагрев происходит в месте контакта двух нанопроволок (рис. 21а). Интенсивность нагрева спадает по мере сшивки нанопроволок, что делает процесс саморегулируемым.



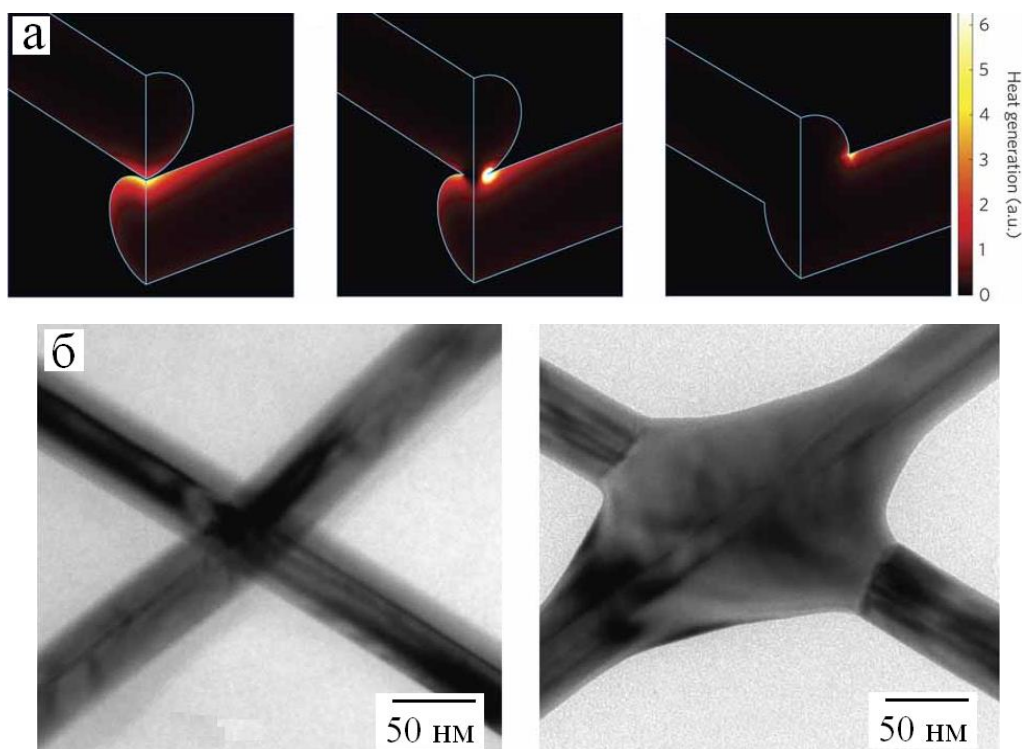


Рисунок 21 – Моделирование тепловыделения в наноконтакте в зависимости от стадии сшивки (а); результат лазерной сшивки двух Ag НП (б) [132]

Подобная методика была адаптирована для пленок медных НП [136], что позволило снизить контактное сопротивление на шесть порядков.

Стоит отметить, что из всего спектра ППП на данный момент именно металлические НП обладают наиболее перспективными механическими и электрическими характеристиками с точки зрения их применимости в гибкой и растягивающейся электронике (за счет отсутствия прочной адгезии к подложке).

В работе [137] продемонстрировано сохранение электрических характеристик пленки ультрадлинных серебряных НП при деформациях типа растяжение-сжатие на суммарную величину 460% (рис. 22).

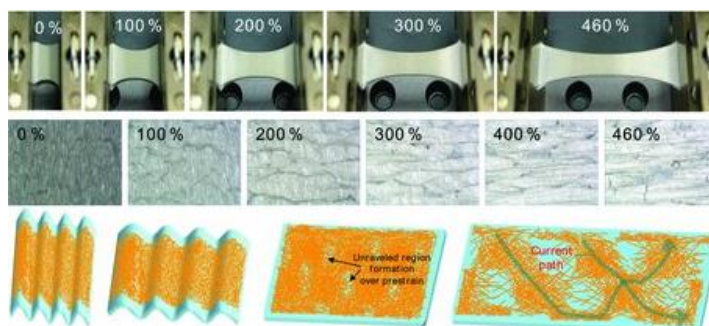


Рисунок 22 – Устойчивость пленки ультрадлинных серебряных НП к деформациям типа растяжение-сжатие [137]

В настоящее время интенсивно развивается направление, связанное с формированием ППП методом электроспиннинга [138] (рис. 23а).

Суть метода электроспиннинга заключается в формировании нановолокна из капли проводящего полимерно-солевого раствора, находящейся на кончике капилляра, в сильном электростатическом поле (10-20 кВ) [139]. Геометрия нановолокна зависит от параметров раствора (вязкость, проводимость), величины электростатического поля, геометрии установки. Важно, чтобы использовался летучий растворитель, успевающий испариться до осаждения нановолокна на подложку, в противном случае образуются капельные дефекты. В качестве полимера используется широкий набор веществ: полиметакрилат (ПММА), полистирол, желатин и множество других полимеров [140]. После получения смесевых прекурсионных нановолокон производится их перевод в необходимую фазу посредством термических и химических манипуляций.

В ряде работ группы Yi Cui [141-144] показана возможность создания ППП на основе металлических, оксидных и нитридных нановолокон.

Как правило, на первом этапе производится отжиг, позволяющий выжигать полимерную матрицу и формировать оксидное нановолокно [141, 142], затем производится отжиг в восстановительной среде ( $H_2$  [143],  $NH_3$  [144]), в результате чего получается сетчатая наноструктура. Проводимость покрытия регулируется временем процесса электроспиннинга.

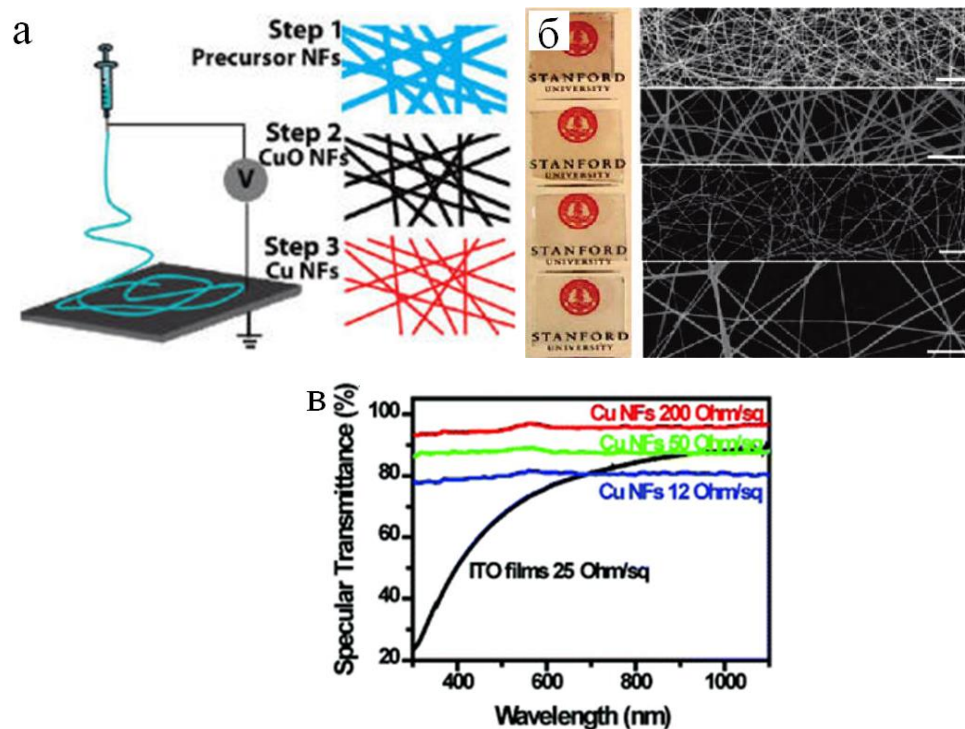


Рисунок 23 – Схема установки электроспиннинга, этапы формирования медных нановолокон и их морфология [143]

При помощи электроспиннинга удалось получить пленку медных нановолокон с поверхностным сопротивлением 12 Ом/□ при прозрачности 80% [143] (рис. 23в). Сетки металлических нановолокон имеют равномерное пропускание в широком диапазоне длин волн.

Нитриды переходных металлов по своим свойствам схожи с благородными металлами, в работе [144] получено покрытие из нановолокон нитрида титана с поверхностным сопротивлением 14,8 Ом/□ при прозрачности 84%. Стоит отметить, что нитридные нановолокна характеризуются высокой химической стабильностью.

Большое прикладное значение имеет также получение оксидных нановолокон, устойчивых к механическим деформациям (рис. 24а и 24б). Метод электроспиннинга позволил получить нановолокна на основе ITO (660 Ом/□, 78%) [141], а также нановолокна диоксида олова [142].

Пленки оксидных нановолокон интересны, прежде всего, как функциональная база для гибкой сенсорики [145] и приложений, связанных с электрохимическими источниками тока [146].

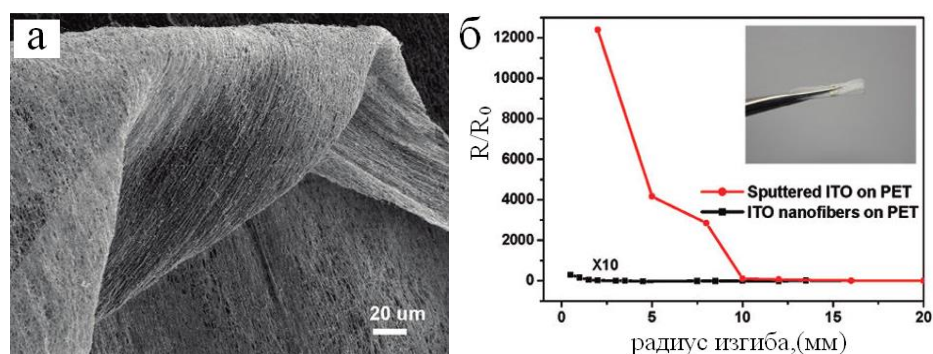


Рисунок 24 – Морфология (а) и механические характеристики (б) ИТО нановолокон [141]

Помимо сложности масштабирования, недостатком ППП, получаемых методом электроспиннинга, является низкое качество волокна. Это связано с пористой структурой материала и приводит к высокому значению сопротивления покрытий даже при отсутствии контактных сопротивлений между нановолокнами.

Нетривиальный подход использования полимерных нановолокон в качестве шаблонных структур предложен в работах [147, 148], технологический процесс показан на рис. 25 [148].

Методика создания заключается в формировании сетки жертвенных нановолокон на основе водных растворов ПВС (14%) или ПВП (10%) методом электроспиннинга. Следующий этап – термическое напыление металла (Al, Ag, Au, Cu).

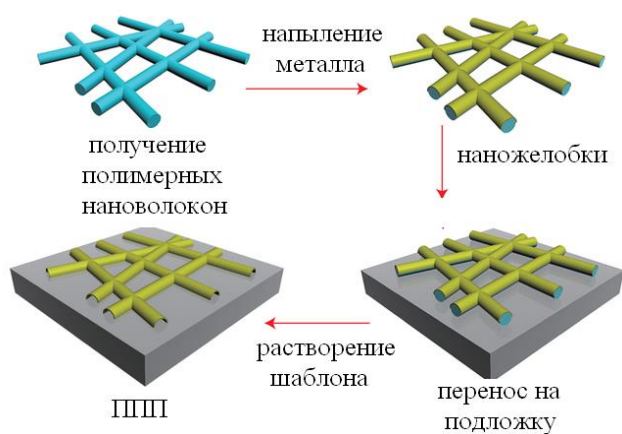


Рисунок 25 – Технологический процесс формирования ППП на основе металлических наножелобков [148]

Термически напыленный металл имеет высокую проводимость в отличие от металла, полученного химическим восстановлением пористого оксида [143]. После формирования сетки металлических наножелобков (НЖ) на шаблоне из нановолокон производится операция переноса системы на прозрачную подложку с последующим растворением шаблона водой. Морфология полученной сетки золотых НЖ показана на рисунке 26.

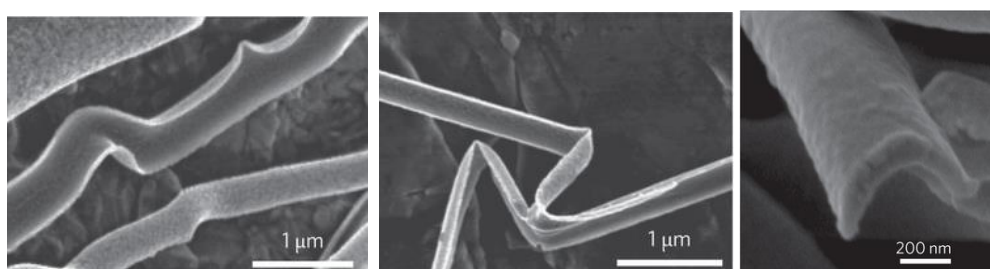


Рисунок 26 – Морфология Au наножелобков [148]

Структуры на основе НЖ имеют уникальные характеристики, значительно превышающие альтернативные методики формирования ППП на гибких подложках. Покрyтия на основе наножелобков имеют следующие параметры: Au (10 Ом/□, 96%), Ag (10 Ом/□, 92%), Cu (10 Ом/□, 95%). Посредством аддитивного увеличения плотности нановолокон удалось



получить покрытие на основе медных НЖ с поверхностным сопротивлением  $2 \text{ Ом}/\square$  при прозрачности 90%.

Стоит отметить, что за счет своей геометрии наножелобки более устойчивы к изгибным механическим деформациям, чем нанопроволоки. На рисунках 27а-в показаны механические характеристики пленки Au наножелобков.

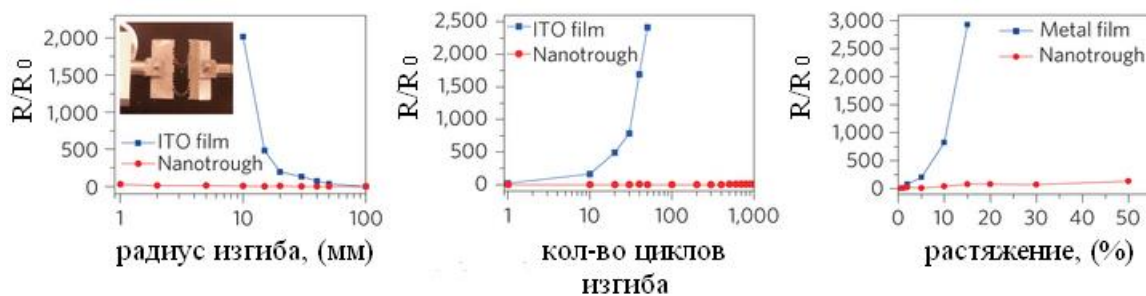


Рисунок 27 – Устойчивость пленки Au наножелобков к деформациям изгиба и растяжения [148]

Покрывтия на основе НЖ сохраняют функциональность при изгибах радиусом 1-5 мм (рис. 27а) и растяжении на величину порядка 50%, что удовлетворяет требованиям к покрытиям для гибкой и растягивающейся электроники.

Посредством метода электроспиннинга в работе [149] реализована бимодальная архитектура, демонстрирующая на сегодняшний день наиболее высокие параметры среди всех типов ППП. Идея работы заключается в сочетании редкой сетки параллельных медных МВ (с поперечным размером порядка 1 мкм) с частой сеткой серебряных НП. Технологический процесс получения гибридной архитектуры и её морфология показаны на рис. 28.

Процесс получения бимодальной архитектуры заключается в формировании параллельных медных МВ посредством термического напыления меди на шаблон из полимерных МВ, полученных методом

электроспиннинга, методика аналогична[148]. Медные МВ имеют период 15-20 мкм.

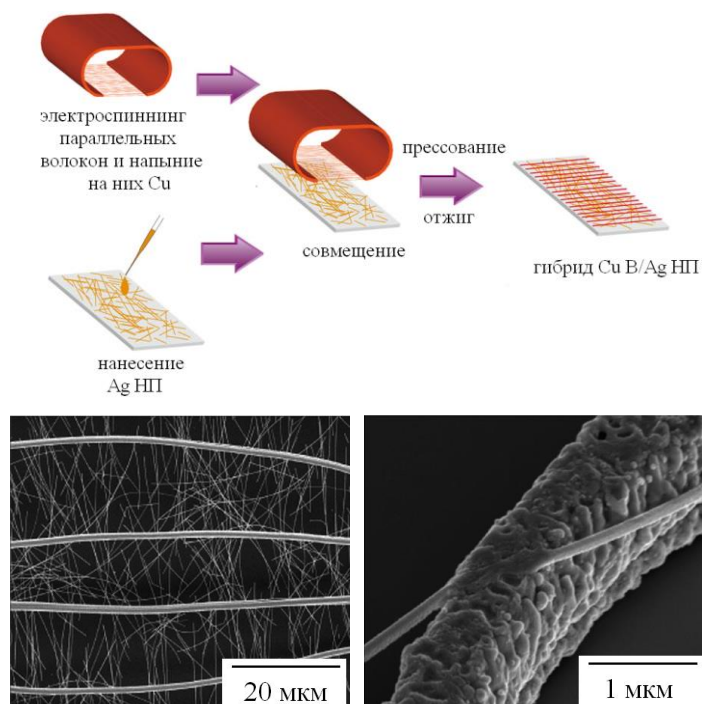


Рисунок 28 – Технологический процесс получения ППП с бимодальной архитектурой и его морфология [149]

Следующим этапом является совмещение параллельных медных МВ с сеткой стохастически ориентированных серебряных НП посредством процесса прессования и отжига. В полученной бимодальной архитектуре за токопроводность отвечают медные МВ, в то время как на серебряные нанопроволоки возложена роль заполнения проводящими объектами пустых областей и, как следствие, повышения однородности покрытия по проводимости.

Медные МВ являются по своей природе массивным проводником с сечением порядка 1 мкм, что позволяет получать покрытия с поверхностным сопротивлением гораздо ниже, чем покрытия на основе нанопроводников. Совмещение двух подходов позволило получить покрытие с однородным

сопротивлением по подложке и поверхностным сопротивлением  $0,36 \text{ Ом}/\square$  при прозрачности 92%.

Стоит отметить, что покрытия с подобными параметрами крайне интересны в контексте использования подобных электродных систем в фотовольтаике, низкое поверхностное сопротивление позволит снизить резистивные потери в элементе, увеличив эффективность устройства.

На текущий момент покрытия на основе металлических квазиодномерных структур показывают свою высокую перспективность и способность уже сейчас обеспечить существенные преимущества относительно оксидных покрытий в реальных объектах электроники.

### 1.3.6 Металлические микро- и наносетчатые структуры, полученные различными методами литографии

Литография – это процесс формирования определённого рисунка на поверхности материала посредством воздействия на полимерный фоторезист при помощи энергетического воздействия различной природы (ультрафиолетовое и рентгеновское излучение, электронный и ионный пучок). Из всех рассмотренных методов для формирования ППП лучше всего подходит фотолитография [150].

Суть процесса фотолитографии сводится к тому, что на обрабатываемую поверхность наносится фоторезист (сульфо-эфиры ортонафтохинондиазида в качестве светочувствительного вещества и новолачные, феноло- или крезолоформальдегидные смолы в качестве пленкообразователя [151]), который экспонируется светом через фотошаблон с заданным рисунком (сетка). Далее проэкспонированные участки фоторезиста удаляются в водном растворе щелочи. Получившийся на фоторезисте рисунок используется для таких технологических этапов



планарной технологии, как травление, электроосаждение, вакуумное напыление. После проведения одного из этих процессов остатки фоторезиста удаляются.

На рис. 29 показан спектр фотолитографических сетчатых геометрий на основе серебра толщиной 50 нм.

Экзотическая сетчатая геометрия позволяет улучшить соотношение между прозрачностью и проводимостью. Так, стандартная квадратная сетчатая геометрия с размером ячейки 100 мкм (Ref.) и шириной дорожки 5 мкм имеет поверхностное сопротивление 13,2 Ом/□ при прозрачности 81,1%, в то время как сетка, состоящая из ромбовидных сегментов при той же ширине дорожки, имеет 7,7 Ом/□ при прозрачности 76,6%.

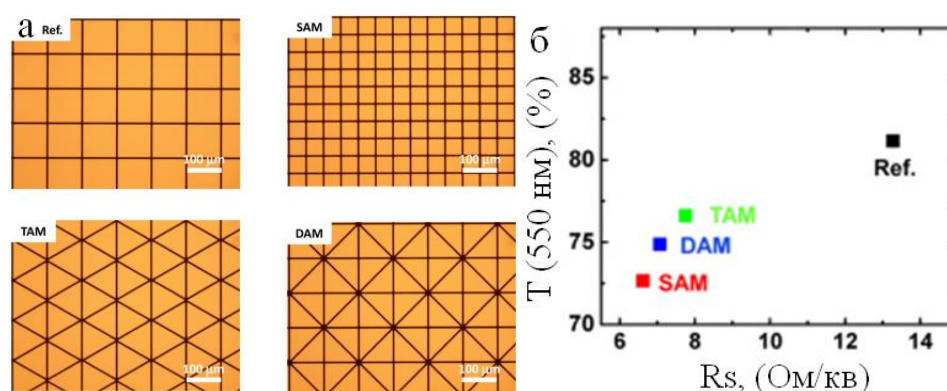


Рисунок 29 – Геометрии сетчатых микроструктур, полученных методом фотолитографии (а); зависимость прозрачности от поверхностного сопротивления для фотолитографических сеток различной геометрии (б) [152]

В целом большое число работ посвящено формированию ППП на основе фотолитографических сеток на твердых [153, 154] и гибких подложках [155, 156], во всех работах получены покрытия высокого качества с поверхностным сопротивлением 3-20 Ом/□ при прозрачности > 80%.

Стоит отметить недостатки подхода, связанного с фотолитографией: во-первых, во всех рассмотренных работах толщина напыляемого металла не превосходит 100 нм, это прежде всего связано с тем, что в процессе

напыления металла на плоских гранях фотолитографического шаблона формируется сплошная пленка, в результате чего весь шаблон конформно покрыт металлом. При попытке селективно удалить такой шаблон возникают множественные разрывы металлических дорожек.

Вторым и наиболее существенным недостатком стандартной фотолитографии является ограниченная масштабируемость процесса.

Проблема масштабирования процесса фотолитографии была решена в работах групп L.J. Guo [157, 158] и Б. Кобрин [159] посредством формирования фотомаски на вращающемся ролике, внутри которого расположен источник УФ излучения ( $\lambda=365$  нм), засвечивающий фоторезист в процессе движения ролика по рулону. Схематически технологический процесс изображен на рис. 30.

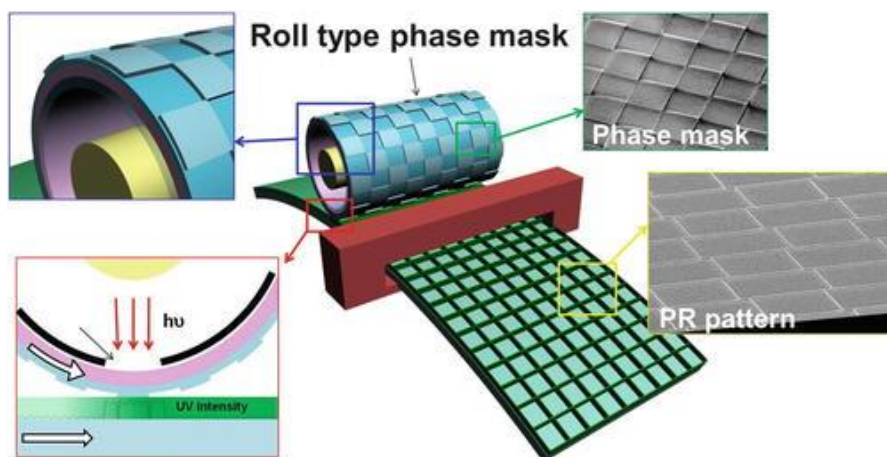


Рисунок 30 – Практическая реализация роликовой фотолитографии [158]

Ролик движется со скоростью 5 мм/мин и способен формировать шаблон на метровых площадях. В работе [157] методом роликовой фотолитографии получены ППП на основе квадратной сетки с различным размером ячейки при ширине дорожки 1 мкм (рис. 31а).

Были сформированы сетчатые структуры с малой толщиной металла (Al). Так, при размере ячейки 30 мкм и толщине слоя алюминия 50 нм

покрытие имеет поверхностное сопротивление  $20 \text{ Ом}/\square$  при прозрачности 80%. Увеличение размера ячейки до 70 мкм при толщине слоя алюминия 50 нм позволяет получить покрытие с поверхностным сопротивлением порядка  $70 \text{ Ом}/\square$  при прозрачности 92%.

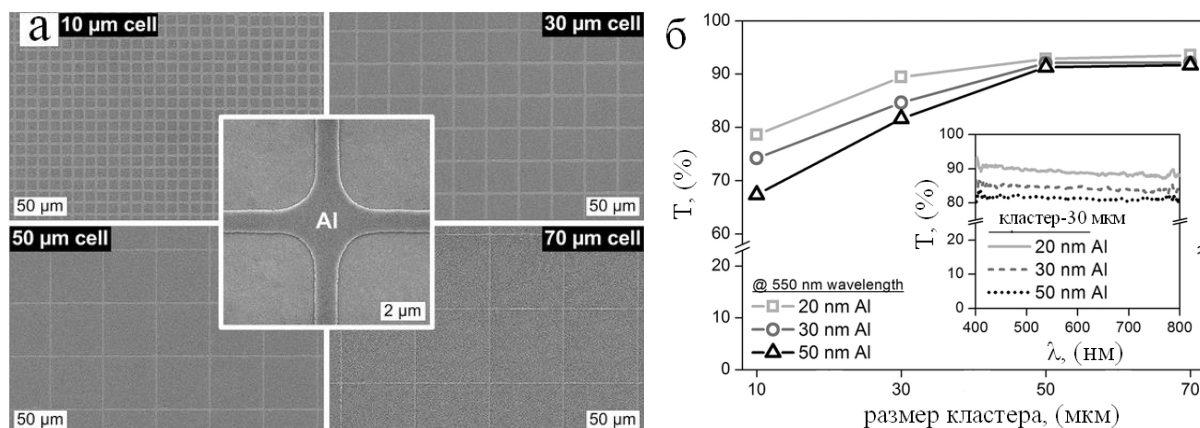


Рисунок 31 – Сетчатые микроструктуры, полученные методом роликовой фотолитографии (а); зависимость прозрачности сетчатого ППП от размера ячейки и толщины металла [157]

Как и в случае обычной фотолитографии, лимитирующим фактором является максимально возможная толщина металлизации. Так, в рассматриваемой работе она не превышала 50 нм.

Существенно увеличить максимально возможную толщину напыляемого металла удалось посредством изменения геометрии пучка, экспонирующего фоторезист, в результате чего грани шаблона ориентированы под отрицательным углом к вертикали, что исключает возможность формирования конформного металлического покрытия на шаблоне. На рисунке 32 показаны стандартный и модифицированный шаблоны.

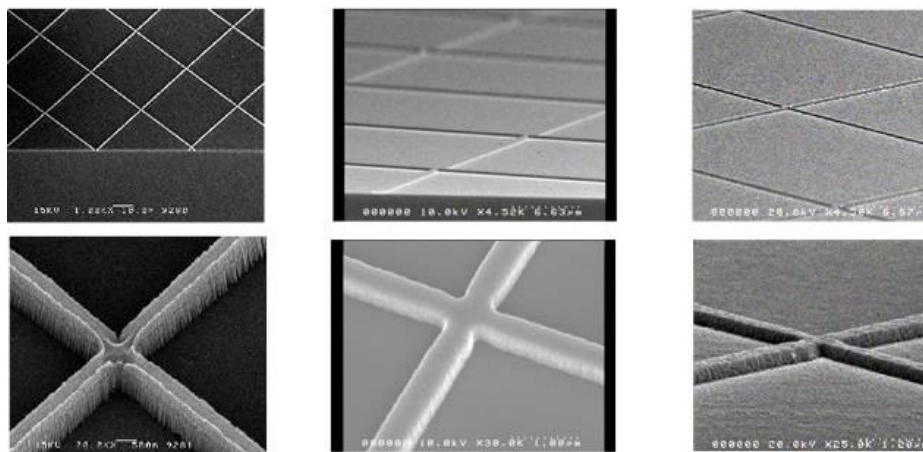
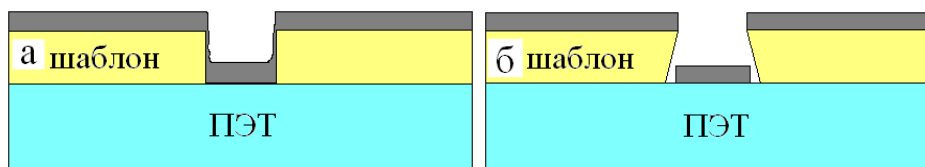


Рисунок 32 – Схематическое напыление на стандартный шаблон (а) и шаблон с модифицированными гранями (б); результаты напыления металла на модернизированный шаблон (в) [159]

Модернизация боковых граней шаблона позволяет увеличивать толщину напыляемого металла с 50-100 нм до 500 нм. Формирование серебряной сетчатой структуры субмикрометрового размера (ширина дорожки <1 мкм) на основе шаблона с модифицированными гранями позволило получить покрытие с поверхностным сопротивлением 5 Ом/□ при прозрачности 96%. Высокое значение основных параметров ППП определяет широкую область применения покрытий: фотовольтаика, дисплейная и сенсорная техника, системы «smart glass».

Однако на данный момент стоимость формирования сетчатых ППП методом роликовой фотолитографии достаточно высока, что связано со сложностью процесса формирования шаблона.

Еще одним востребованным видом литографии на сегодняшний день является наноимпринт-литография (НИЛ) [160], основанная на использовании штампа с нанорельефом, играющего ту же роль, что и шаблон

в контактной оптической литографии. Штамп изготавливается методом электронной литографии и анизотропного плазмохимического травления [161]. Нанорельеф «впечатывается» в полимер (полидиметилсилоксан-ПДМС), покрывающий подложку, в условиях нагрева и высокого давления. Полимер с нанорельефом служит маской в последующих операциях. Технологический процесс формирования наносетчатого ППП показан на рис. 33.

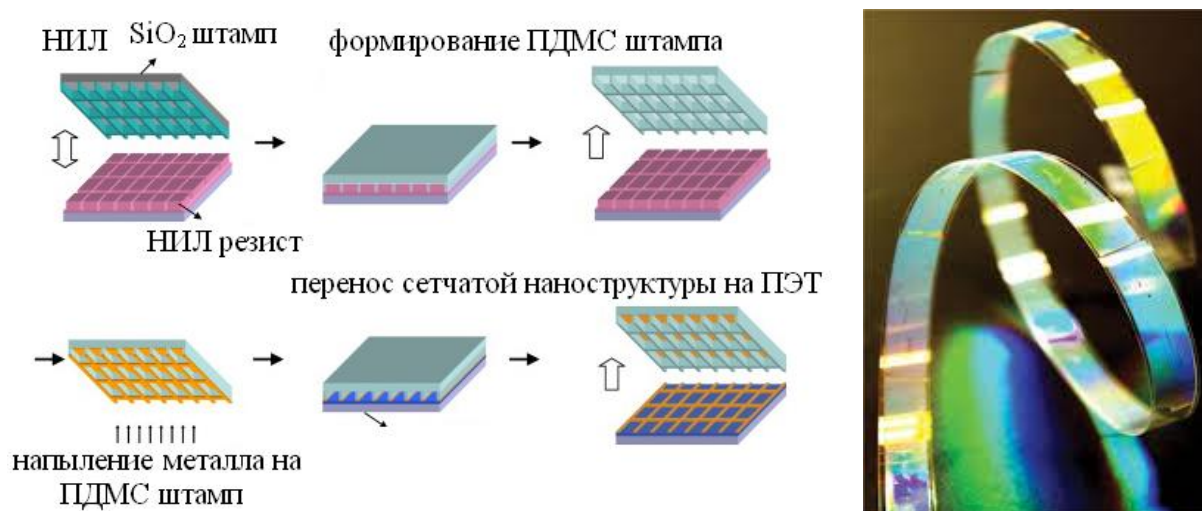


Рисунок 33 – Технологический процесс создания ППП методом наноимпринт-литографии и внешний вид шаблона

Отличительной особенностью НИЛ-процесса является возможность его реализации в рамках roll-to-roll процесса [162, 163]. НИЛ-процесс прекрасно подходит для формирования сетчатых и гребенчатых ППП с нанометровым размером структурных элементов. В работах [164, 165] получен спектр ППП на основе Au, Cu и Al. Металлические дорожки имели ширину 120 и 200 нм, ячейки сетки представляли собой вытянутые прямоугольники с периодом 700 нм. На рисунках 34а-б показан внешний вид и микроструктура сетчатого Au покрытия. Сетчатые наноструктуры имеют толщину 40-80 нм и характеризуются поверхностным сопротивлением 5-15 Ом/□ при прозрачности 70-75%. Низкая прозрачность покрытий связана с тем, что



размер ячейки сравним с длиной волны падающего света, что приводит к дифракции света на наноструктурах. Увеличение толщины металлизации в 2 раза (с 40 нм до 80 нм) уменьшает прозрачность покрытия на 5-8% в зависимости от материала сетчатой наноструктуры. Этот результат коррелирует с работой [157], где также показана зависимость прозрачности сетчатых покрытий не только от площади металлизации, но и от её толщины. Уменьшение прозрачности связано с дополнительным рассеянием излучения на гранях более толстых дорожек.

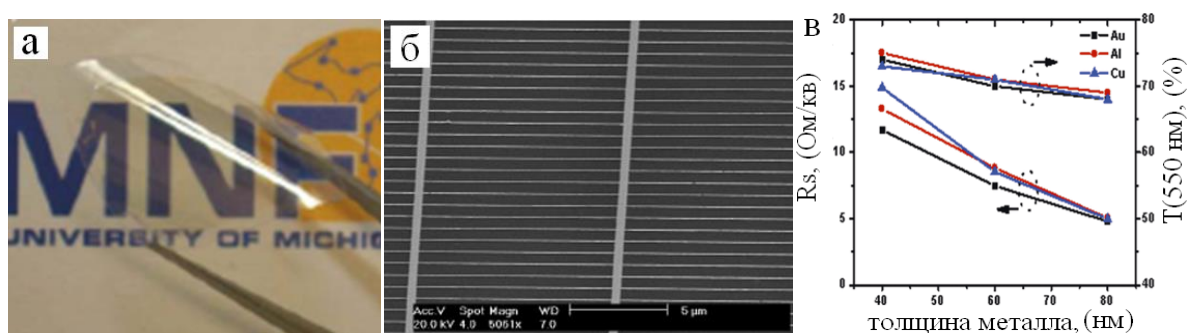


Рисунок 34 – Внешний вид (а) и структура (б) ППП на основе Cu сетчатой наноструктуры; зависимость основных параметров ППП для различных типов и толщин металлизации (в) [164, 165]

Важнейшей областью применения ППП, полученных методом НИЛ, является фотовольтаика. В ряде работ [165-168] продемонстрировано увеличение эффективности органических и неорганических фотовольтаических систем при формировании сетчатого или гребенчатого прозрачного электрода. Увеличение эффективности связано с эффектом увеличения поглощения электромагнитного излучения пленкой полупроводника за счет возбуждения поверхностных плазмонных мод в наноструктурированном ППП. Эффект имеет резонансный характер и максимальное усиление (для простых геометрий 2-3 раза, более сложные геометрии обладают коэффициентом усиления более 10) наблюдается на резонансных длинах волн, определяемых природой материала ПЭ и его

геометрией. На рис. 35 показана структура и спектральные зависимости оптического поглощения для наногребенок с различной толщиной активного слоя полимерного полупроводника. Подобное решение позволяет увеличить эффективность органической фотовольтаической ячейки с 0,96% до 1,32% (на 37%) [167].

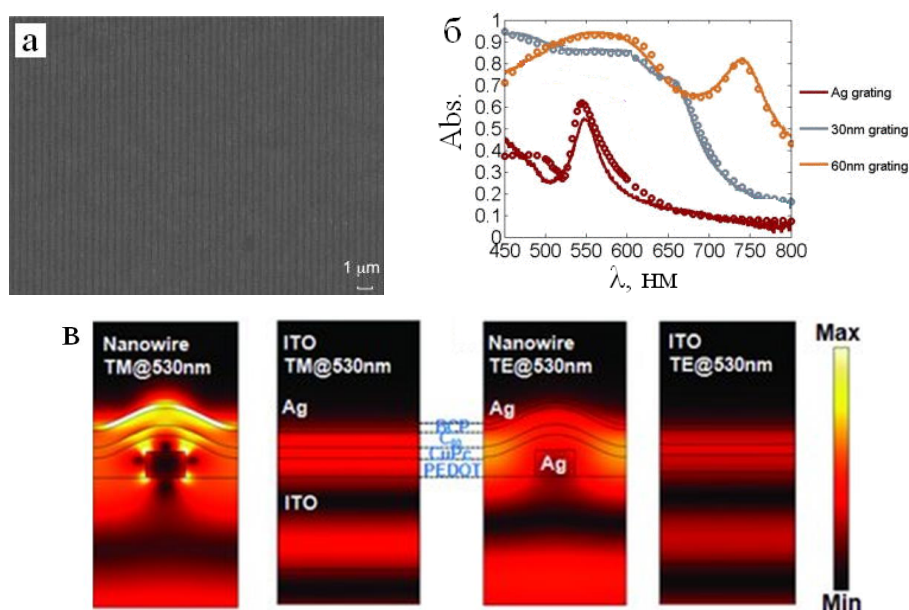


Рисунок 35 – Внешний вид Ag гребенчатого ППП (а) и спектральные зависимости поглощения для различной толщины активного полупроводникового слоя [168]; профили распределения электрического поля для органических фотовольтаических ячеек с электродами на основе Ag наногребенки и ITO (в) [167]

Также стоит отметить, что максимальное усиление достигается при использовании поляризованного излучения, что не соответствует условиям работы реальных фотовольтаических элементов.

#### 1.4 Дегидратационная самоорганизация в пленках коллоидных растворов и контроль морфологии растресканных структур

Пленки (капли) коллоидных растворов (как органической [169], так и неорганической природы [170]), высыхающие на твердой смачиваемой подложке (смачиваемость является ключевым фактором) при комнатных условиях, приобретают специфическую морфологию (рис. 36), разбиваясь на массив полигональных кластеров, – растрескивается (автокластеризуется). Причем при определенных условиях растрескивание квазиупорядоченно (протяженный массив самоподобных ячеек). Причиной этого является комплекс сложных физико-химических и механических процессов, объединяемых понятием «дегидратационная самоорганизация» [169, 171, 172]. Дегидратационная самоорганизация наблюдается в широком спектре повседневных объектов, таких как иссушенная почва, высохшие капли биологических жидкостей (кровь, молоко), оксидные пленки, полученные золь-гель методом [173], коллоидные кристаллы [174]. На рис. 36 показаны примеры дегидратационной самоорганизации в иссушенной почве, пленке латекса, пленке  $TiO_2$  и капле крови соответственно.

Необходимыми условиями для инициации процессов самоорганизации в высыхающей пленке коллоидного раствора являются смачиваемость подложки исследуемым раствором и закрепление пленки на подложке по границе раздела трех фаз (пиннинг) [169]. Возникающее при пиннинге капиллярное течение выносит коллоидную фазу на периферию, в результате чего образуются коллоидные отложения по периметру высыхающей пленки – «феномен капли кофе» [171]. В случае капли этот эффект более выражен, чем в случае пленки, хотя в пленках тоже наблюдается утолщение вблизи краев.



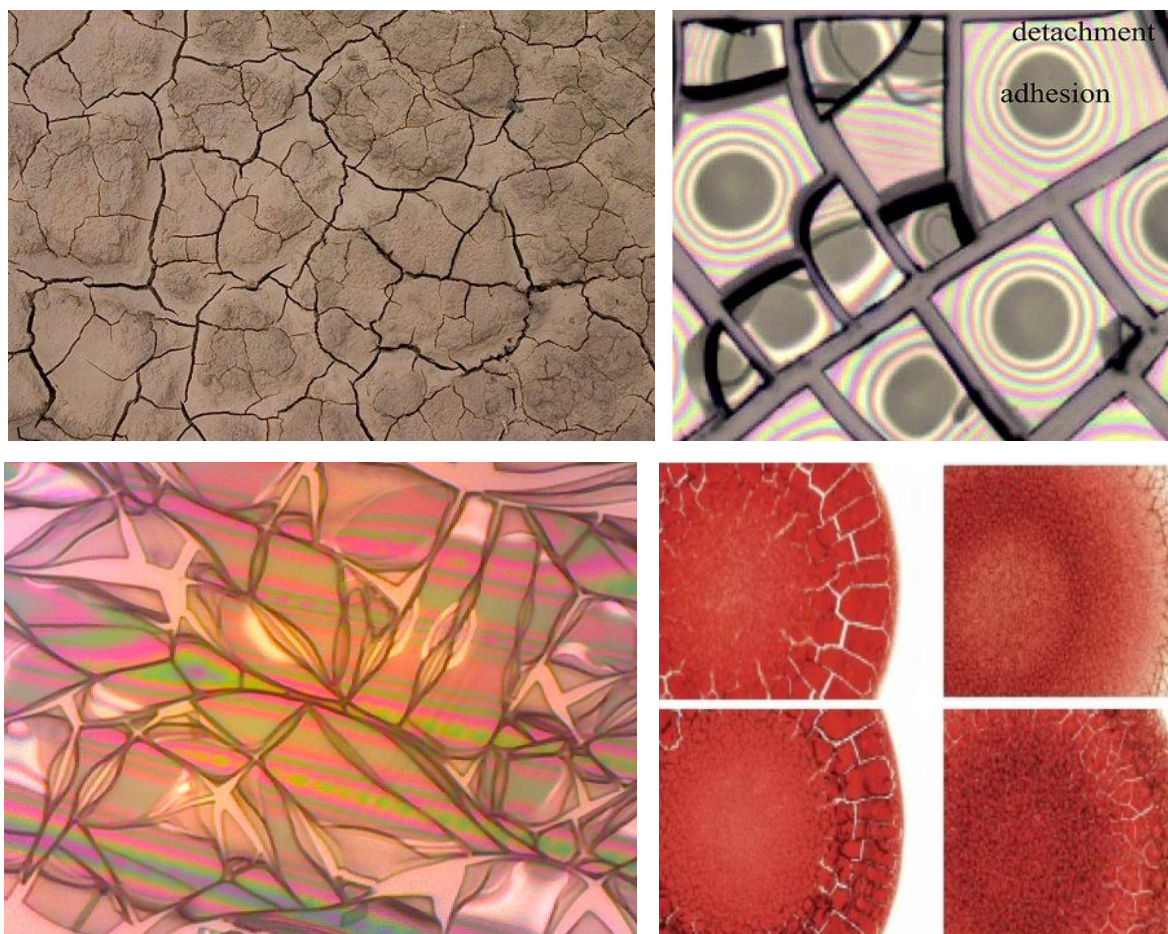


Рисунок 36 – Дегидратационная самоорганизация в коллоидах различной природы

Причиной появления квазиупорядоченной ячеистой структуры является формирование сетки механических напряжений в пленке в процессе высыхания. При испарении дисперсионной среды наблюдается резкое увеличение вязкости жидкой пленки, за счет чего возникает пара противоположно направленных сил: одна сила стремится механически сжать слой в плоскости подложки, вторая препятствует этому (сила адгезии к подложке). В результате в какой-то момент исходному слою становится энергетически выгодным разбиться на систему ячеек, разделённых зазорами (растрескаться) [169, 171]. Процесс высыхания пленки коллоидного раствора на подложке происходит в две стадии: 1) испарение свободной воды, длящееся 20-35 минут (первичное растрескивание); 2) испарение

рыхлосвязанной воды, которое длится 2-3 суток. Испарение рыхлосвязанной воды сопровождается дополнительным нарастанием напряжений и образованием вторичных, более тонких трещин, а также уширением первичных трещин, формирующих окончательную морфологию высохшей пленки. Размер ячейки и ширина трещины строго зависят от толщины слоя (рис. 37).

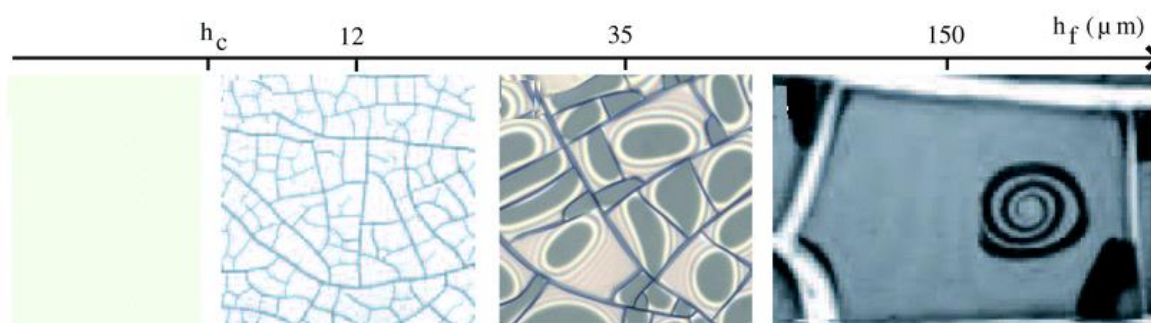


Рисунок 37 – Влияние толщины пленки латекса на геометрию растрескивания [170]

При высушивании толстых слоёв коллоидных растворов по периметру каждой отдельной ячейки появляется интерференционная картина. Причиной появления интерференционной картины являются изгибные деформации ячеек при высыхании, в результате чего образуются воздушные призмы по их периметру.

Микроскопическим механизмом возникновения механических напряжений в вязкой гелевой пленке является наличие коллоидной фракции и связанная с этим пористая структура, в которой создается избыточное капиллярное давление [171, 175], описываемое формулой Лапласа:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_m} \quad (3)$$

$r_m = r_c \cos\theta$  – радиус мениска,  $\sigma$  – поверхностное натяжение растворителя.

Помимо изменения толщины слоя коллоидного раствора варьировать параметры сетки механических напряжений в слое геля можно двумя путями: во-первых, варьированием размера частиц коллоидной фракции; во-вторых, изменением поверхностного натяжения растворителя.

При исследовании высохших капель биологических жидкостей, в частности крови, возникает ряд морфологических особенностей, имеющих фундаментальное значение. В работах [169, 172] показано, что морфологическая структура высохшей капли крови отражает состояние здоровья, что позволяет использовать этот феномен в медицинской диагностике. На рисунке 38 показаны морфологии высушенной капли крови здорового человека (рис. 38а) и больных людей (рис. 38б и 38в). Видно, что морфология высушенной капли крови здорового человека имеет centrosymmetrichnyyuyu структуру (подобие ромашки), в то время как капли крови людей с патологиями имеют неупорядоченную структуру. Причиной нарушения морфологии являются белковые ассоциаты, нарушающие однородность геля.

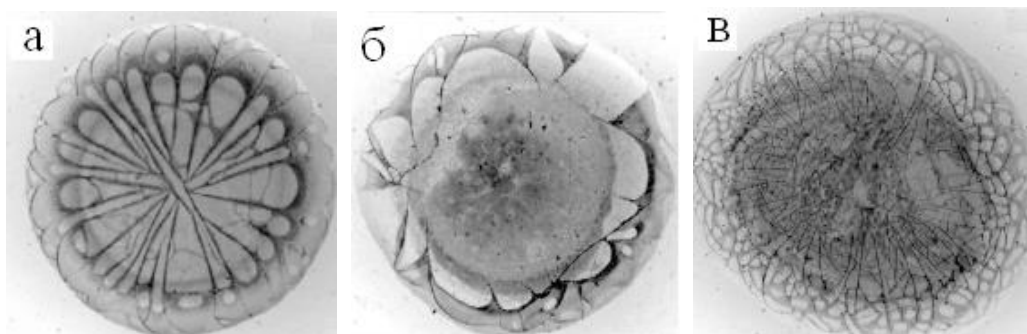


Рисунок 38 – Образцы высушенных капель крови здорового человека (а) и людей с хроническими заболеваниями (б и в) [172]

На основе анализа литературных данных можно сделать ключевое предположение, согласно которому при оптимизации параметров коллоидного раствора (массовая доля коллоидной фазы, растворитель) и жидкой пленки (толщина, параметры сушки) возможно получать

воспроизводимую морфологию растрескивания пленки коллоидного раствора. Возможность контроля морфологии растресканных пленок (размер ячейки, ширина трещины) позволит использовать их в качестве шаблонов для формирования сетчатых микроструктур, пригодных для применения в устройствах оптоэлектроники.

### 1.5 Синтез кремнезёма золь-гель методом

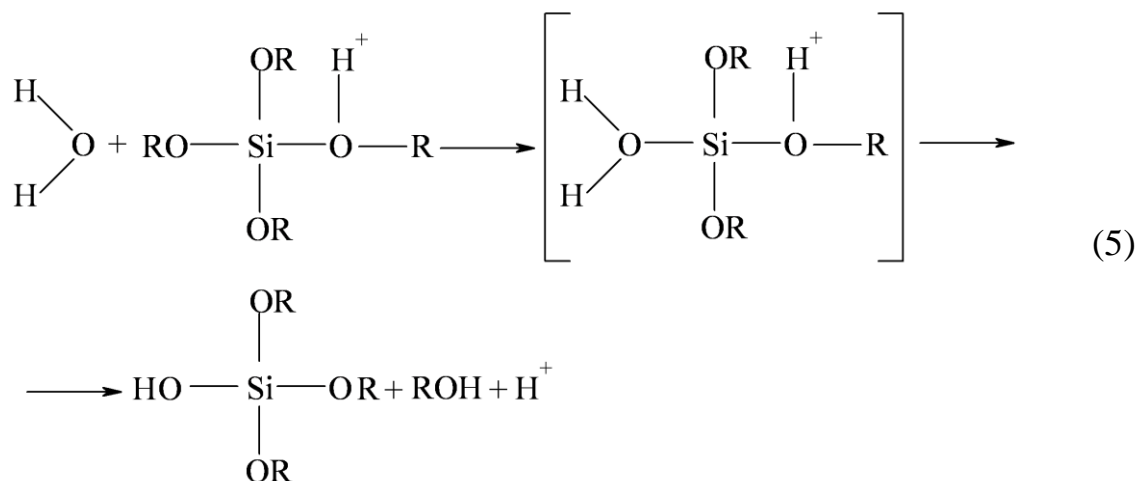
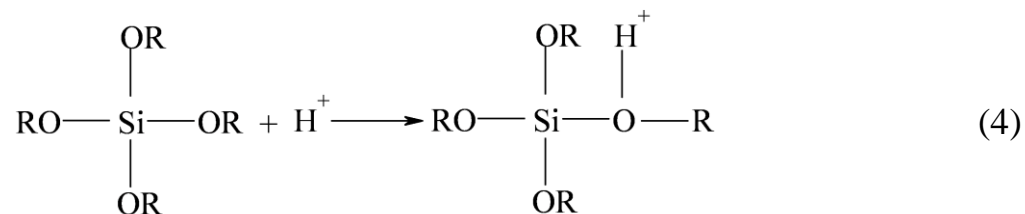
Кратко золь-гель метод описан в разделе 1.3.1. на примере ППО. Метод позволяет синтезировать простые и сложные оксидные соединения для решения широкого круга прикладных задач. Одной из наиболее важных систем, синтезируемых золь-гель методом, является кремнезём. При помощи золь-гель метода из кремнезёма получены объемные стекла [175-177], пористые матрицы, используемые как сорбенты [178] и носители катализатора [179], субмикрометровые частицы, применяемые в биомедицинских приложениях [180].

Основные процессы формирования золя кремнезёма нагляднее всего рассмотреть на примере превращений в алкооксидах кремния с общей формулой  $\text{Si}(\text{OR})_x$  (где R-углеводородный радикал  $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$  и т.д.) [181], наиболее часто в качестве прекурсора выбирается тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  [182].

Первая стадия золь-гель процесса включает в себе получение золя кремнезёма за счет реакций гидролиза и поликонденсации ТЭОС [175, 183, 184].

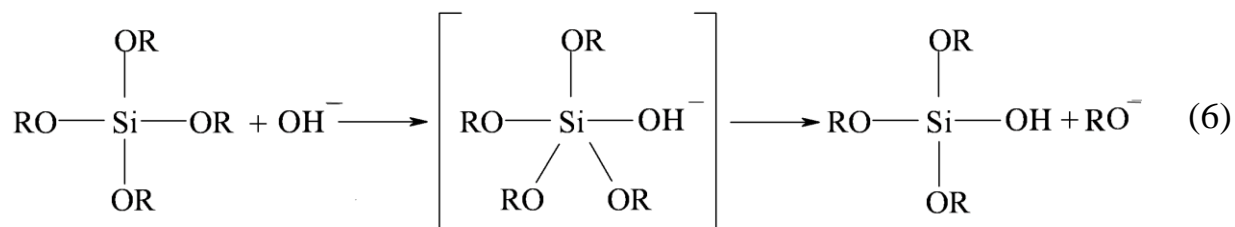
Гидролиз ТЭОС заключается в замене алкильных групп ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ) гидроксогруппами ( $\text{OH}^-$ ). Важнейшим параметром, определяющим кинетику процесса гидролиза, является значение pH.

В кислой среде гидролиз протекает согласно уравнениям (4) и (5):



В результате этого получается частично гидролизированный ТЭОС. Степень гидролиза молекулы ТЭОС напрямую определяет морфологию продуктов реакции. Также стоит отметить, что большое влияние на скорость гидролиза оказывают природа кислотного катализатора и тип лиганда алкооксида [175].

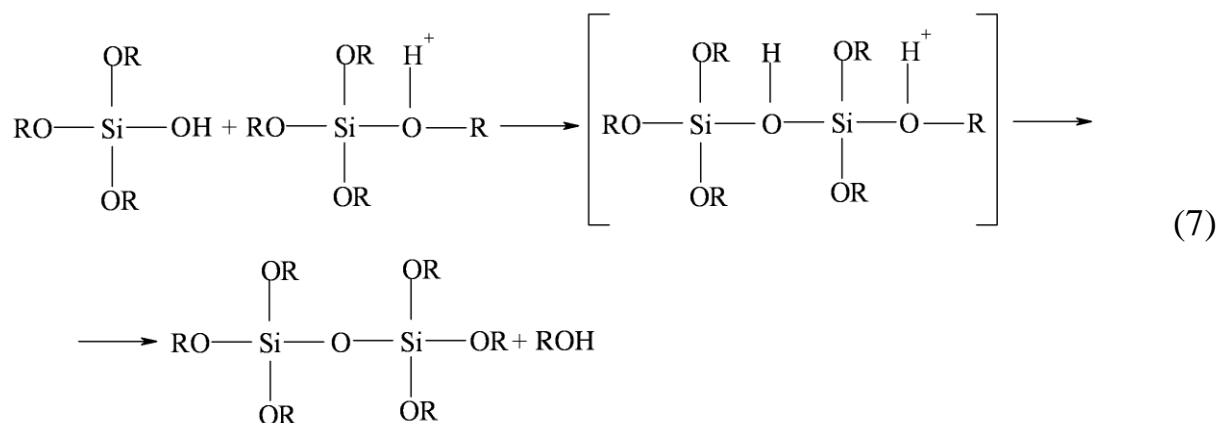
В щелочной среде гидролиз протекает согласно уравнению (6):



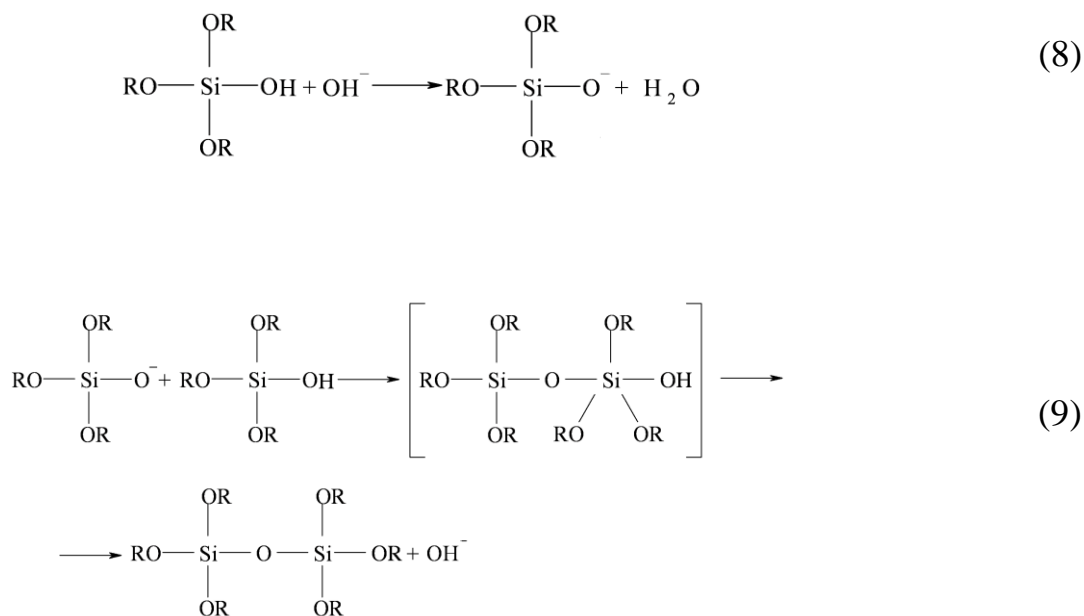
В щелочной среде гидролиз является одностадийным процессом, так как реакционная смесь содержит ионы гидроксогруппы, способные замещать алкильную группу в молекуле ТЭОС.

Дальнейшей стадией золь-гель процесса является поликонденсация. В процессе конденсации образуются связи вида Si – O – Si.

Поликонденсация в кислой среде:



Поликонденсация в щелочной среде:



При проведении золь-гель процесса в кислой среде молекулы ТЭОС гидролизуются гораздо равномернее (с различной степенью замещения алкильных групп), что позволяет всем молекулам участвовать в поликонденсации, образуя мономеры, димеры, линейные или круговые тримеры или циклические тетрамеры [186], из которых впоследствии формируется трехмерная гелевая сетка. В то время как основным продуктом синтеза в щелочной среде являются плотные частицы кремнезёма (вследствие того, что гидролиз проходит сильно неравномерно), в результате чего в среде имеются как полностью гидролизованные молекулы ТЭОС, так и молекулы, не подвергнувшиеся гидролизу, что сильно лимитирует процесс формирования полимерных цепей и приводит к формированию монодисперсных частиц кремнезёма.

В кислой среде скорость гидролиза выше скорости поликонденсации, что способствует появлению нанометровых зародышевых частиц [183]. В щелочной среде скорость конденсации выше, чем скорость гидролиза, что приводит к формированию плотных коллоидных частиц с узкой кривой распределения по размерам (рис. 39). На описанном механизме основан популярный метод синтеза монодисперсных кремнезёмных частиц (метод Штобера) [175, 185].

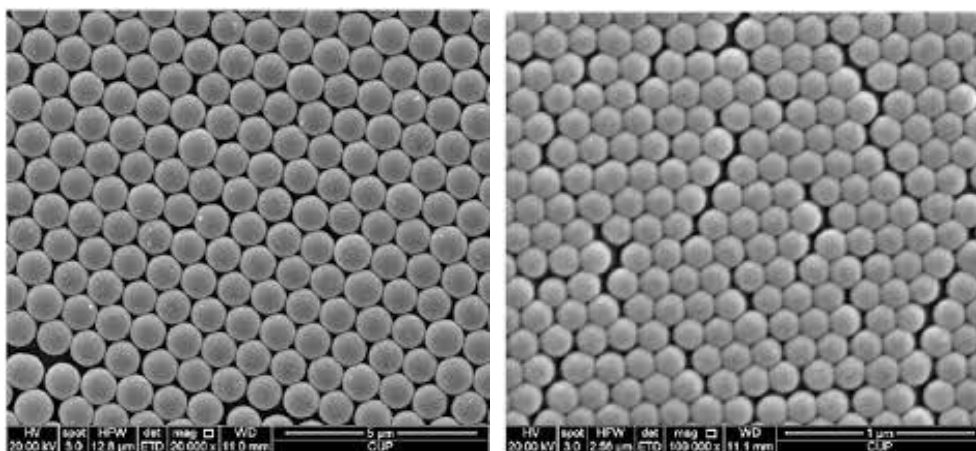


Рисунок 39 – Монодисперсные частицы кремнезёма, полученные по методу Штобера [185]



Множество факторов влияет на кинетику гидролиза и конденсации, а отношение скоростей протекания данных реакций определяет свойства и характеристики сформированных связей. Наиболее важными факторами, которые влияют на скорость гидролиза и конденсации, являются: активность ионов водорода в растворителе (рН), температура, присутствие катализатора и концентрация прекурсора в растворителе [175, 183].

Стоит также отметить, что побочным продуктом реакции гидролиза являются молекулы спирта, которые легко удалить из конечно продукта.

Второй стадией золь-гель процесса является гелеобразование. В процессе гелирования, коллоидные частицы и конденсированные соединения связываются вместе, формируя трехмерную устойчивую к внешним воздействиям гелевую сетку. Переход из золя в гель может достигаться либо ростом полимерных молекул, либо ростом отдельных частиц. Золь стабилен до тех пор, пока взаимодействие между частицами мало. Однако с течением времени или при увеличении температуры взаимодействие между частицами увеличивается – формируется гель. На рис. 40 показана зависимость морфологии гелевой сетки от величины рН.

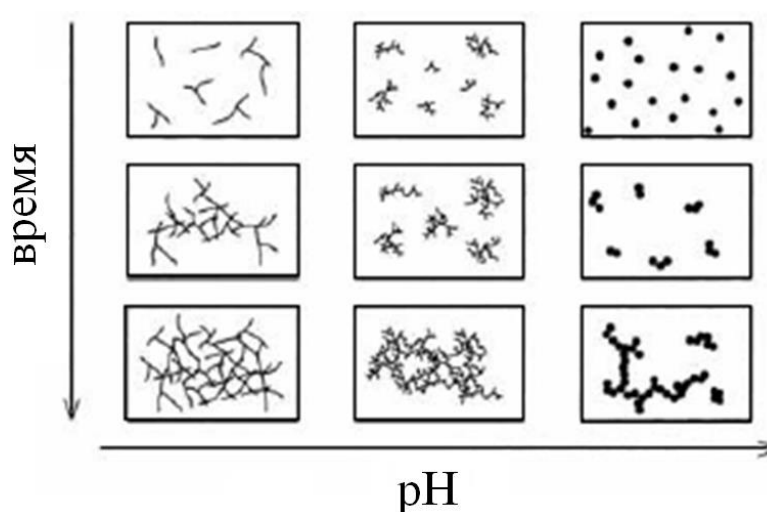


Рисунок 40 – Эволюция процесса гелеобразования в зависимости от рН среды [186]



Увеличение разветвленности гелевой сетки при повышении рН (рис. 40) может быть обусловлено уменьшением длины полимерных цепочек и, как следствие, частым обрывом цепей и появлением новых зачатков.

Рассматриваемый механизм управления гелевой сеткой посредством вариации рН реакционной среды является важным фактором, позволяющим управлять плотностью трещин в кластеризованных пленках кремнезёма, чему и посвящена настоящая работа.

Третьей является стадия уплотнения геля, в процессе которой происходит уменьшение ячеек гелевой сетки вследствие сближения первоначальных частиц коллоидной фазы [183].

Четвертая стадия – сушка, в этом процессе происходит удаление растворителя из матрицы кремнезёма, что ведет за собой образование материала с высокой пористостью (>50%) (аэрогель). На пористость материала сильно влияет предыстория приготовления золь кремнезёма. Именно на стадии сушки пленка геля накапливает в своём объеме избыточные механические напряжения и подвержена растрескиванию. Избавиться от механических напряжений можно двумя способами: во-первых, сушкой надкритическим  $\text{CO}_2$  [187], во-вторых, введением химических регуляторов сушки (ХРС), которые способствуют увеличению однородности массива пор в гелевой пленке и, как следствие, снижению напряжений в слое геля. В качестве ХРС могут использоваться глицерин [188], формамид [189], щавелевая кислота.

Пятая стадия заключается в уплотнении геля и уменьшении пористости пленки посредством термической обработки при повышенных температурах. В процессе уплотнения происходит спекание кремнезёмных наночастиц и формирование прочного кремнезёмного каркаса.

Стоит отметить, что в разрабатываемом нами технологическом процессе синтеза растресканных плёнок кремнезёма рассматриваются только первые четыре этапа, в процессе которых получается пленка, состоящая из массива изолированных полигональных ячеек, дальнейшая термическая

обработка приводит к нежелательному изменению морфологии ячеек и существенному повышению устойчивости к процессам жидкостного травления, что неприемлемо в разрабатываемом технологическом процессе.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Систематический анализ наиболее значимых публикаций, посвященных созданию альтернативных ИТО прозрачных проводящих покрытий, демонстрирует возможность реализации новых степеней свободы в функциональности и повышении эффективности функционирования, что делает данную область исследований перспективным направлением современного материаловедения и нанотехнологий. Альтернативные ППП позволяют формировать устройства оптоэлектроники и фотовольтаики на гибких носителях (пригодные ППП: ОУНТ, графен, металлические НП, металлические сетчатые структуры), снизить резистивные потери в устройствах фотовольтаики (металлические сетчатые структуры), снизить капитальные затраты на производство.

Высокий приоритет имеют металлические сетчатые структуры с микро- и наноразмерными параметрами ячеек. В ряде работ продемонстрирована возможность реализации металлических сетчатых структур с сочетанием низкого поверхностного сопротивления ( $1-5 \text{ Ом}/\square$ ) при высокой оптической прозрачности ( $>85\%$ ). Подобное сочетание параметров не доступно для ИТО ( $10-15 \text{ Ом}/\square$  при прозрачности  $80-85\%$ ) на полимерных подложках, а также для ряда альтернативных материалов (ОУНТ, графен, проводящие полимеры). Главным слабым местом покрытий на основе сетчатых структур является довольно высокая стоимость формирования шаблонной структуры.

Целью настоящей работы является синтез и использование растресканных пленок кремнезёма, получаемых в рамках процессов самоорганизации в качестве эффективных шаблонов для формирования

сетчатых ППП. Привлечение процессов самоорганизации позволит существенно снизить капитальные затраты и упростить технологический процесс создания сетчатых ППП.

## ГЛАВА 2 СИНТЕЗ РАСТРЕСКАННЫХ ПЛЕНОК КРЕМНЕЗЁМА

Создание экономически эффективных шаблонных структур, пригодных для формирования сетчатых ППП, позволяющих по своей функциональности превосходить ИТО, является актуальной задачей современного материаловедения. Так, при помощи эффектов самоорганизации были созданы шаблонные структуры на основе монослоёв коллоидных кристаллов [190, 191], биологических объектов [192], островковых пленок [193].

В настоящем разделе изучена возможность синтеза растресканных пленок кремнезема с высокой однородностью и воспроизводимостью посредством контроля широкого набора параметров, таких как: рН реакционной среды, толщина жидкой пленки золя, степень смачивания золем подложки, режим сушки.

Показана возможность использования паразитного в материаловедении эффекта, растрескивания пленок, полученных золь-гель методом, для формирования качественных шаблонных структур, пригодных для создания функциональных прозрачных покрытий.

### 2.1. Технологический процесс формирования растресканных пленок кремнезёма

Технологический процесс формирования растресканных пленок кремнезёма состоит из трёх этапов [194]. На первом этапе идет подготовка подложки (полиэтилентерефталат, полиимид, стекло, монокристаллический кремний), так как адгезия геля кремнезёма к подложке является ключевым параметром, позволяющим получать систему с контролируемой геометрией растрескивания. Вторым этапом является нанесение заранее приготовленного золя кремнезёма на подложку.

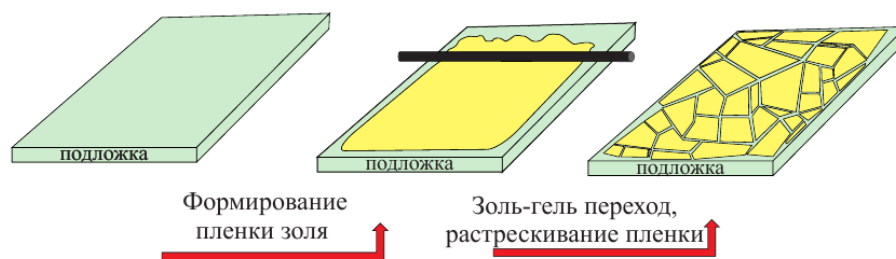


Рисунок 41 – Технологический маршрут формирования растресканных пленок кремнезема

На третьем этапе происходит формирование пространственной сетки геля за счет испарения растворителя. При этом наблюдается резкое увеличение вязкости раствора; вследствие усыхания в геле формируются механические напряжения, приводящие к растрескиванию пленки. Дальнейшие стадии эволюции растресканной пленки геля не представляют интерес в данном исследовании, т.к. при дальнейшем усыхании растресканной пленки идет удаление сильно связанной жидкости, в результате чего происходит значительное уширение трещин и изгибная деформация ячеек.

## 2.2. Получение растресканных пленок кремнезёма

### 2.2.1 Приготовление золь кремнезема

Золи кремнезема готовились по стандартной методике [175, 195], синтез проводился в кислой среде, что в ходе последовательных реакций гидролиза и поликонденсации приводит к формированию линейных макромолекул поликремниевой кислоты из которых в процессе золь-гель перехода формировался трехмерный гель [195].

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 (получена при помощи деионизатора «Водолей», НПП «Химэлектроника») смешивались в соотношении 3:2:2. ТЭОС и этанол перемешивались при помощи магнитной мешалки со скоростью 150 об/мин в течение 10 мин, после чего в реакционную смесь вводилась вода. Затем, не прекращая перемешивание, по каплям добавлялись различные доли  $\text{HCl}$ , выступающей в качестве катализатора реакций гидролиза и поликонденсации (марка ОС.Ч., ЗАО «Химреактивснаб») (таблица 3). В процессе добавления  $\text{HCl}$  смесь нагревается от комнатной температуры до  $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о начале формирования золя кремнезёма. После окончательного смешения всех реагентов реакционная смесь перемешивалась в течение часа.

Также были синтезированы золи кремнезёма, модифицированные глицерином. Введение глицерина влияет на скорость гидролиза и поликонденсации [183]. Глицерин является многоатомным спиртом и имеет тенденцию к образованию водородных связей, что позволит получать более эластичные гели кремнезёма, способствующих меньшим морфологическим изменениям в процессе сушки. Таким образом, синтез золя кремнезёма, модифицированного глицерином, даёт дополнительную возможность управления параметрами растресканных пленок кремнезёма.

Для получения золей кремнезёма, модифицированных глицерином, основные реагенты смешивались в соотношении 3:2:2. ТЭОС и этанол перемешивались при помощи магнитной мешалки со скоростью 150 об/мин в течение 10 мин. Затем в реакционную смесь приливалась вода с различными долями глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  (марка Ч., ЗАО «Химреактивснаб») (таблица 3). Затем, не прекращая перемешивание, приливалась 0,01 мл  $\text{HCl}$  (рН 2). Реакционная смесь перемешивалась в течение часа со скоростью 150 об/мин.

Этанол в данной системе выступает в качестве растворителя, в котором растворяются, как ТЭОС так и вода, которые напрямую не смешиваются.

В таблице 3 приведены параметры синтеза золей кремнезема.

Таблица 3 – Основные параметры золей кремнезёма

№	V <sub>HCl</sub> , мл	pH	t <sub>гел</sub> , (сут)	V <sub>глиц</sub> , мл
1	0,1	1	2	0
2	0,03	1,5	5	0
3	0,01	2	7	0
4	0,01	2		0,07
5	0,01	2		0,35

Полученные золи представляли собой легкотекучие прозрачные жидкости, которые в процессе старения переходили в гель. Концентрация HCl определяет степень полимеризации поликремниевой кислоты, в зависимости от pH время гелирования золей отличалось и составляло 2 (pH=1), 5 (pH=1,5) и 7 (pH=2) суток. Причем стоит отметить, что все образцы гелей были абсолютно прозрачны (отсутствие эффекта Тиндаля), что говорит об отсутствии в образцах гелей наночастиц, в результате чего можно предположить, что гелевая сетка состоит из связанных макромолекул поликремниевой кислоты [195].

Морфология полученных гелей исследовалась средствами ПЭМ. Изображения получены на приборе Hitachi HT-7700, принадлежащем ЦКП КНЦ СО РАН. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 110 кВ.

Процедура приготовления проб для ПЭМ производилась в 4 этапа: 1 – высушивание на воздухе 2 мл золя кремнезёма; 2 – помол в керамической ступке; 3 – диспергирование порошка кремнезёма в этаноле посредством УЗ обработки (ООО «Сапфир», мощность 100 Вт) в течение 10 мин при комнатной температуре; 4 – УЗ испарение нагретого до 50°C спиртового

коллоида кремнезёма, в результате чего на сетчатый приемник переносится наиболее летучая фракция коллоидного раствора.

Для исследования использовались свежеприготовленные золи кремнезёма возрастом менее часа. Очевидно, что морфология систем будет изменяться во времени в процессе образования геля. Однако в нашем исследовании важны именно свежие золи, так как их проще всего наносить на подложки и контролировать процессы самоорганизации.

На рисунках представлены ПЭМ изображения морфологии продуктов реакции.

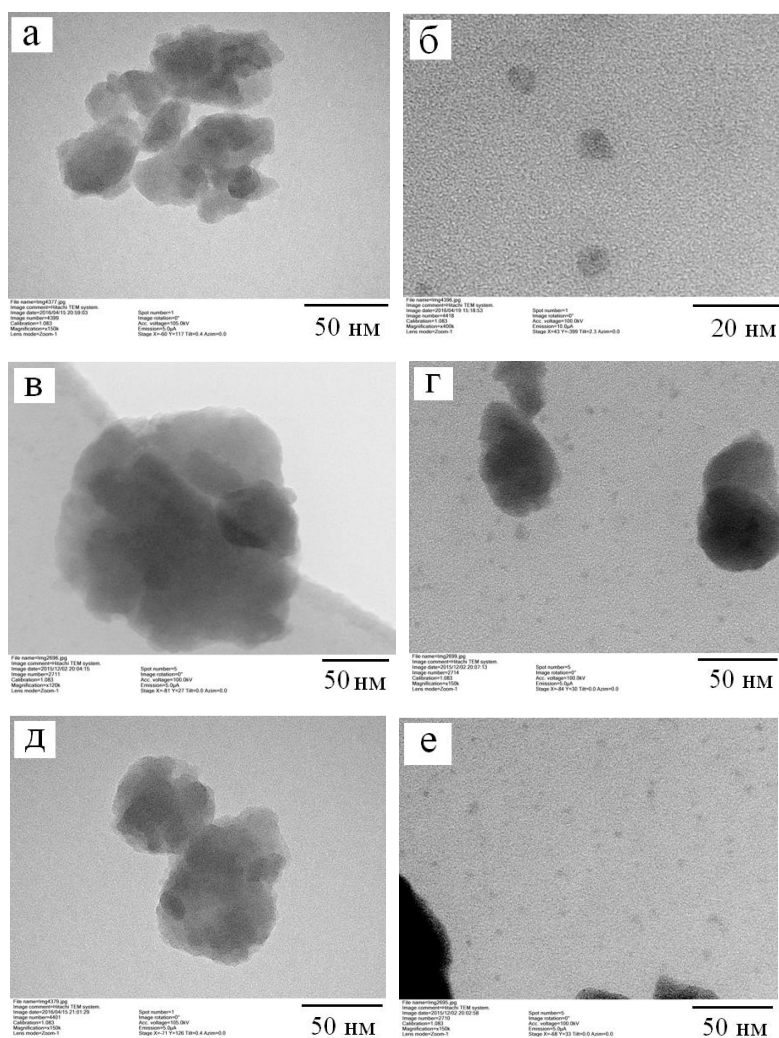


Рисунок 42 – Морфология кремнезёма, полученного золь-гель методом при различных значениях pH среды: 1 (а и б); 1,5 (в и г); 2 (д и е)



Из анализа изображений видно, что в пробах зольей со всеми значениями рН наблюдаются полидисперсные наночастицы с размерами 5-15 нм, полученные за счет сворачивания макромолекул поликремниевой кислоты в глобулы (наночастицы) из-за превышения произведения растворимости в процессе испарения этанола. Наблюдаемые на изображениях крупные агрегаты (> 50нм), состоящие из более мелких частиц. Причиной образования агрегатов является тот факт, что пленки зольей изначально были высушены, то есть фаза геля уже была сформирована, в результате чего не все крупные агрегаты были диспергированы в процессе УЗ обработки.

Прямой синтез геля кремнезёма на подложке в процессе сушки является эффективным подходом к формированию самоорганизованных шаблонов. Также интересен предварительный синтез коллоидных растворов кремнезёма малых монодисперсных кремнезёмных наночастиц (10-15 нм) по методу Штобера [185] и последующее высушивание коллоида из нейтрального растворителя. Такой подход позволит получать самоорганизованные шаблоны с возможностью управления геометрическими параметрами шаблона посредством вариации размеров наночастиц кремнезёма, либо посредством вариации растворителя.

В заключение можно отметить, что результат, полученный в наших экспериментах, хорошо коррелирует с литературным анализом морфологии кремнезёма, полученного золь-гель методом в кислой среде [195, 196].

### 2.2.2. Подготовка подложек

Адгезия пленки кремнезёма к подложке является ключевым фактором, определяющим качество растресканной пленки и её пригодность для использования в качестве шаблона [169]. В случае стеклянных подложек параметры смачивания позволяют получать однородные тонкие пленки

кремнезёма (с приемлемой адгезией), из которых впоследствии формируется качественная растресканная пленка. На рис. 43 показана обратная сторона кремнезёмной ячейки, сорванная со стеклянной подложки при помощи липкой ленты (изображения получены при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-5500 (ЦКП КНЦ СО РАН)).

Видно, что прочный контакт осуществляется только в некоторых случайных областях (рис. 43).

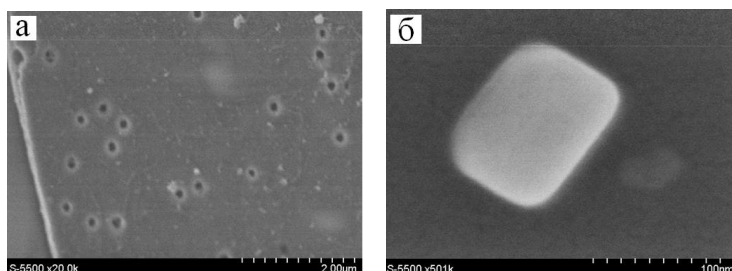


Рисунок 43 – Механизм крепления кремнезёмной пленки к подложке из стекла

После отрыва на несущей подложке обнаружены наноразмерные агрегаты кремнезёма. Малое количество точек контакта с подложкой ведет к низкой адгезии пленки к подложке.

Однако в случае подложек из ПЭТ, являющихся одним из основных несущих материалов гибкой электроники (область, на которую ориентировано настоящее исследование), адгезия геля недостаточна для формирования качественной растресканной пленки.

В случае поверхности ПЭТ смачивание золев кремнезёма подложки происходит хорошо (капля растекается), однако в процессе высыхания капля стягивается, исключая возможность формирования качественной пленки. Подобный эффект может возникать за счет специфической геометрии подложки (и, вследствие чего, меньшей поверхностной энергии). В технологических процессах проблема низкой адгезии покрытий к полимерным пленкам решается посредством плазменной [196] либо

коронарной обработки поверхности, увеличение поверхностной энергии обуславливается эрозией и окислением поверхности полимера.

Для увеличения адгезии растресканных пленок к поверхности ПЭТ подложки обрабатывались кислородной плазмой. Обработка производилась на установке магнетронного напыления «Шунгит» (система создана на базе установки «Caroline D15», ООО «ЭСТО-вакуум»). Использовались подложки из термостабилизированного ПЭТ (HiFi, Япония) толщиной 125 мкм. Перед обработкой кислородной плазмой поверхность подготавливалась путем протирки изопропиловым спиртом (ЗАО «Химреактивснаб»). Обработка производилась при давлении  $\sim 2 \cdot 10^{-2}$  Па, мощность пучка составляла  $6,2 \cdot 10^{-2}$  кВт, время обработки составляло 15 секунд.

Для качественного определения изменения смачиваемости поверхности ПЭТ использовались тестовые маркеры (Accu Dyne Test, США), заправленные смесью формамида и этилцеллозольва в различных пропорциях с известным коэффициентом поверхностного натяжения (можно качественно определять смачиваемость подложки с шагом 2 мН/м).

На рис. 44 показаны результаты качественного определения смачиваемости подложек и их морфологии до и после обработки кислородным пучком.

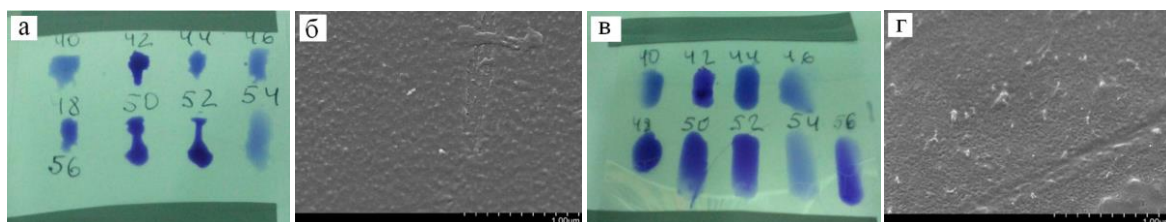


Рисунок 44 – Контурные полоски тестового маркера с различным поверхностным натяжением до (а) и после (в) обработки кислородным пучком; СЭМ изображения поверхности ПЭТ до (б) и после (г) обработки кислородным пучком

На рисунках 44а и 44в видны различия в формах полосок тестового маркера до и после обработки кислородным пучком. На необработанной подложке тестовая жидкость с поверхностным натяжением 40 мН/м частично стягивается, формируя неровный контур полоски. Выбор жидкостей с большими значениями поверхностного натяжения вплоть до 54 мН/м демонстрирует частичное стягивание, что свидетельствует о несмачиваемости необработанного ПЭТ. В случае ПЭТ, обработанного кислородным пучком, полоски сохраняют ровные края и, как следствие, смачиваемость вплоть до жидкостей с поверхностным натяжением 56 мН/м.

Исследование морфологии при помощи СЭМ также показало значительное различие в морфологии до (рис. 44б) и после (рис. 44г) обработки. До обработки морфология поверхности представляла ровную поверхность с наноразмерными выступами, обработка кислородным пучком привела к значительной модификации морфологии ПЭТ. Вся поверхность стала однородно покрыта пороподобными впадинами с характерным размером порядка 50-100 нм. Подобная морфология поверхности позволяет золю кремнезёма заполнять получившиеся поры в процессе высыхания, формируя между пленкой кремнезёма и подложкой контакт типа «ключ-замок».

В заключение хочется отметить, что правильная подготовка подложки является обязательным критерием получения растресканных плёнок кремнезёма высокого качества.

### 2.2.3. Формирование жидких пленок золя кремнезёма

Для формирования жидких пленок золь кремнезёма на ПЭТ использовалась методика Meyer-rod (методика описана в разделе 1.2.). Толщина жидкой пленки напрямую зависит от диаметра проволоки Meyer-rod [25]. Для определения диапазона толщин жидких пленок, которые

позволяют получать растресканные пленки кремнезёма с приемлемой морфологией, в ходе исследования были изготовлены 4 Meyer-rod с различной толщиной задаваемого жидкого слоя: 18,3 мкм (0,2 мм); 25,2 мкм (0,28 мм); 36,6 мкм (0,41 мм); 70,8 мкм (0,79 мм).

На рис. 45 показан диапазон рабочих толщин для растресканных пленок кремнезёма на основе золя с  $pH=1,5$ . Фотографии получены при помощи оптического микроскопа Altami в режиме просвета.

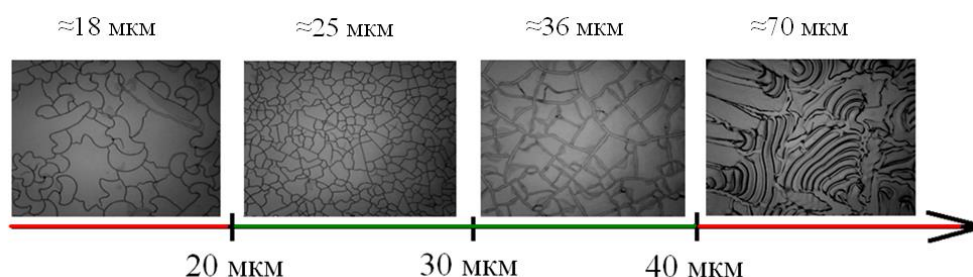


Рисунок 45 – Зависимость морфологии растресканных пленок кремнезёма от толщины жидкого слоя

Из изображения видно, что наиболее качественные пленки удаётся получать в диапазоне толщин  $20 \text{ мкм} < h_{\text{пл}} < 40 \text{ мкм}$ , вариация толщин позволяет получать пленки с различной плотностью трещин, что позволит управлять оптическими и электрическими параметрами микросетчатых покрытий посредством изменения толщины изначальной пленки золя.

Для дальнейших исследований выбраны две толщины жидких пленок: 25,2 мкм и 36,6 мкм.

#### 2.2.4. Влияние параметров сушки на морфологию растресканных пленок кремнезёма

Процесс сушки жидких пленок золя кремнезёма наиболее сильно влияет на возможность формирования растресканных пленок высокой

однородности, имеющих прочную адгезию к подложке. Оптимальный режим сушки (очень медленное испарение растворителя) позволяет минимизировать механические напряжения в геле, что может полностью подавить его тенденцию к растрескиванию. Так, сушка сверхкритическим  $\text{CO}_2$  позволяет получать объемные изделия из кремнезёма [187].

На рис. 46а показано влияние влажности на скорость высушивания пленок золя кремнезёма с  $\text{pH}=1,5$  толщиной 36,6 мкм.

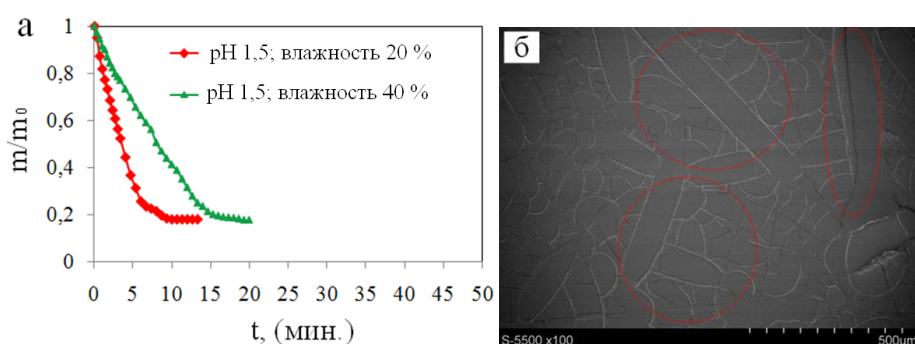


Рисунок 46 – Динамика потери массы пленками золя кремнезёма с  $\text{pH}=1,5$  при различном значении влажности (а); результат ускоренной сушки (б)

Ускоренная сушка пленки золя оказывает существенное негативное влияние на его морфологию и адгезию. На рис. 46б показаны морфологические особенности, возникшие при сушке в среде с влажностью 20%, на пленке формируются длинные (300-500 мкм), «консольно» закрепленные ячейки. Причем подобный тип дефектов воспроизводимо повторялся при ускоренной сушке пленок зелей кремнезёма. Причина подобных морфологических особенностей – ускоренное испарение растворителя, что ведет к большому разбросу в размере пор. Это является причиной избыточных механических напряжений, которые высвобождаются посредством деформации отдельных областей пленки кремнезёма по оси  $z$ .

Увеличение влажности до 40% позволяет получать оптимальные пленки кремнезёма (рис. 46а). Разница во времени сушки составляет порядка

5-6 минут, что, как видно, имеет большое влияние на морфологию растрескивания пленки кремнезёма.

На рис. 47 показана эволюция жидкой пленки золя кремнезёма во времени толщиной 36,6 мкм в процессе сушки при влажности 40%.

В течение первых 6-7 минут сушки в пленке видно активное движение и массоперенос, связанный с наличием внутреннего течения в пленке золя, направленного от центра к краям [171]. После идет значительное замедление и закрепление дефектов, причиной является увеличение вязкости в процессе золь-гель перехода.

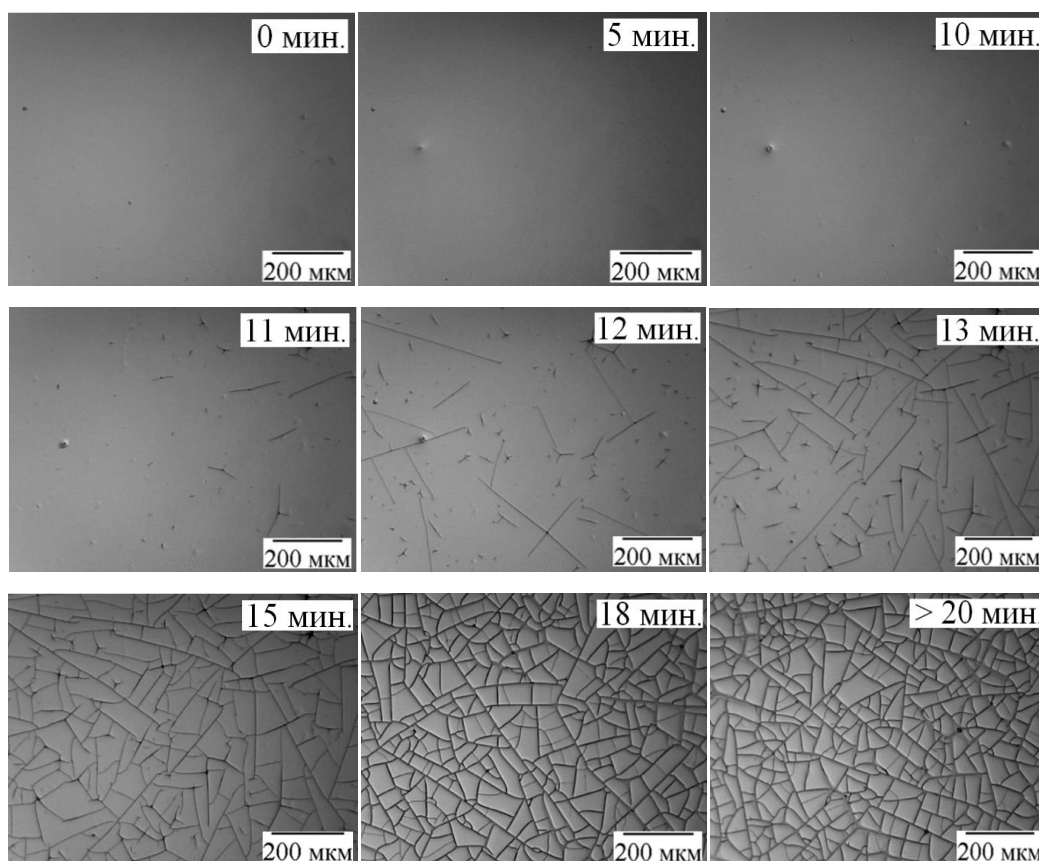


Рисунок 47 – Этапы формирования растресканной пленки на основе золя кремнезёма с рН=2

Приблизительно после 11 минуты начинают появляться первые признаки трещинообразования в пленке геля кремнезёма в виде двух и трех лучевых зачатков. Картина растрескивания формируется после полного

испарения слабосвязанного этанола (первый этап высыхания пленки коллоидного раствора [169]). Готовая растресканная пленка получается после 20-25 минут сушки. В случае пленок толщиной 25,2 мкм время полного формирования шаблона составляет 15-20 мин.

В дальнейшем исследовании для пленок всех типов использовались одинаковые параметры сушки: длительность сушки составляла 25 минут, а влажность – 40%.

## 2.3 Синтез растресканных пленок кремнезёма

### 2.3.1 Растресканные пленки на основе чистых золей кремнезёма

На основе полученных данных были сформированы растресканные пленки кремнезёма на основе золей с рН 1; 1,5 и 2. Толщина жидких пленок составляла 25,2 мкм и 36,6 мкм согласно с таблицей. Сушка пленок производилась в климатической камере, влажность в которой составляла  $40\pm 1\%$ , в течение 25 минут для полного растрескивания и релаксации системы.

На рис. 48 показаны растресканные пленки кремнезёма различной толщины и на различных подложках. Из изображений видно, что образцы характеризуются однородной микроструктурой, что является необходимым критерием с точки зрения создания прозрачного проводящего покрытия.

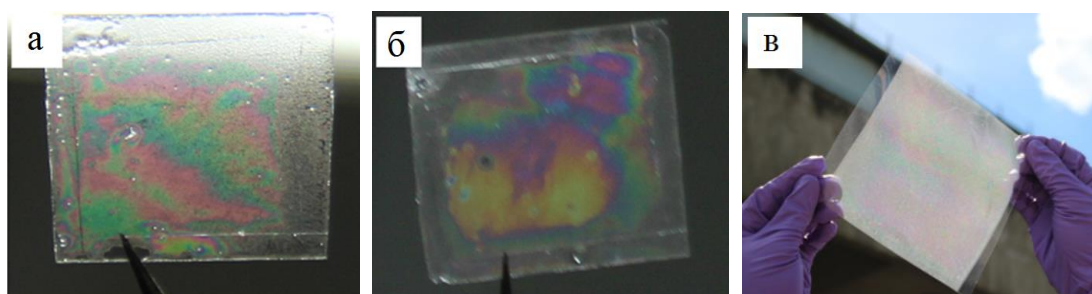


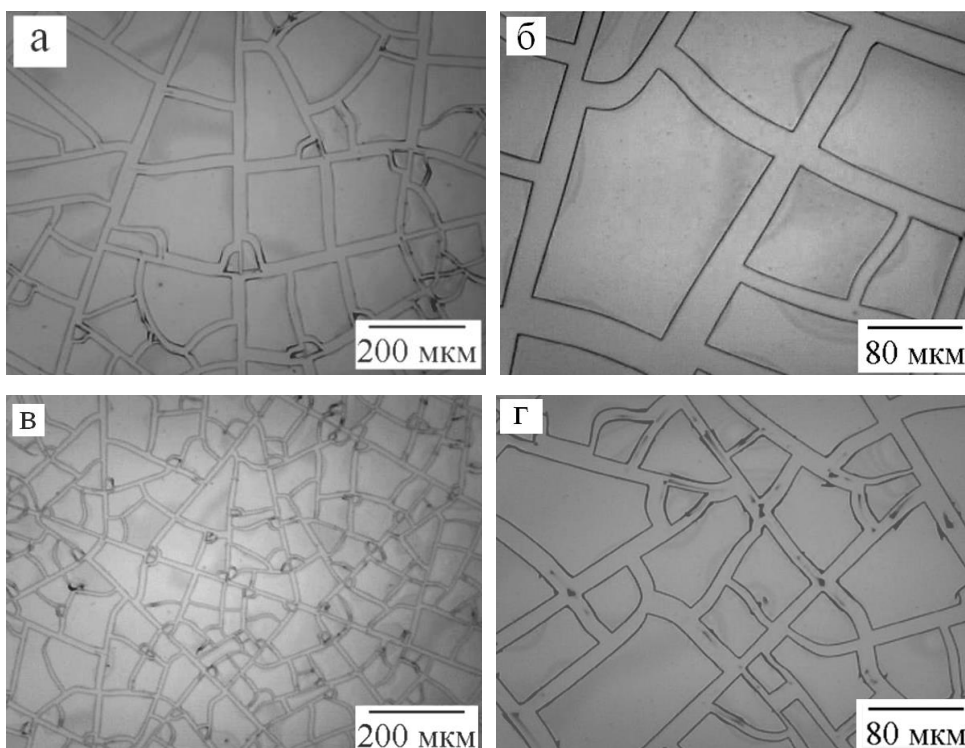
Рисунок 48 – Внешний вид пленок кремнезема толщиной 36,6 мкм (а) и 25,2 мкм (б) на стекле и на ПЭТ (25,2 мкм) (в)



Образование макроскопической интерференционной картины является надежным свидетельством формирования качественных пленок.

На рис. 49а–49м показаны микрофотографии растресканных пленок с вариацией рН и толщины пленки золя кремнезёма. Из изображений видно, что вариация рН и толщины пленки золя обеспечивает изменение параметров растрескивания (размер ячейки и ширина трещины).

Из изображений видно, что увеличение рН золя ведет к уменьшению размера кремнезёмной ячейки, причиной является тот факт, что кислотность определяет длину полимерных цепей кремниевой кислоты. Повышение рН способствует формированию более разветвленной сетки геля (за счет уменьшения средней длины полимерных цепочек) [175], что в конечном счете влияет на пористость геля. Размер пор уменьшается с увеличением рН среды, что приводит к увеличению Лапласового давления и, как следствие, к нарастанию механических напряжений в слое. Параллельно с уменьшением размера ячейки уменьшается ширина трещины.



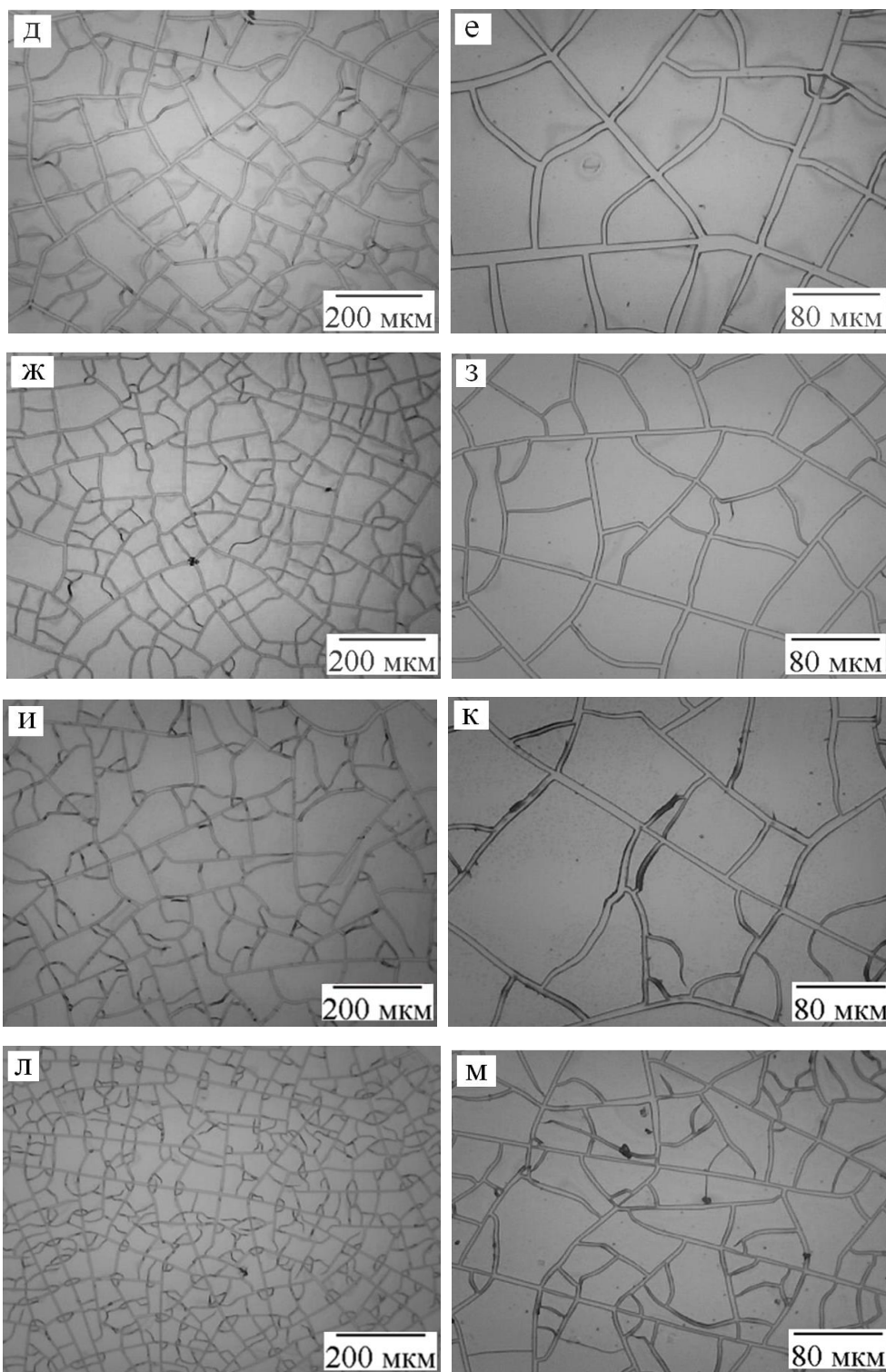


Рисунок 49 – Изображение растресканных пленок кремнезёма на основе золей, синтезированных при различных значениях рН и различных толщинах жидких пленок: рН=1 толщиной 36,6 мкм (а и б); рН=1 толщиной 25,2 мкм (в и г); рН=1,5 толщиной 36,6 мкм (д и е); рН=1,5 толщиной 25,2 мкм (ж и з); рН=2 толщиной 36,6 мкм (и и к); рН=2 толщиной 25,2 мкм (л и м)

Посредством статистической обработки микрофотографий растресканных пленок в программном пакете Excel получены распределения ячеек по эффективному размеру (эффективный размер определялся следующим образом: каждая ячейка аппроксимировалась квадратом, после чего из значения площади кластера извлекался квадратный корень, полученное значение обозначается средним размером ячейки).

Статистика по каждому типу растресканных пленок формировалась по 10 микрофотографиям, полученным в различных экспериментах, что позволяет в среднем характеризовать параметры растрескивания для конкретной пленки. Все пленки имеют довольно широкое распределение по размерам кластеров, что обусловлено стохастичностью процесса растрескивания.

Среднее значение размера ячейки и средняя ширина трещины для каждого типа растресканных плёнок показаны на рис. 50а и 50б.

Увеличение рН золя кремнезёма с 1 до 2 при толщине жидкой пленки 36,6 мкм позволяет уменьшать средний размер ячеек от  $97,5 \pm 49,5$  мкм (рН=1) до  $65,6 \pm 32,7$  мкм (рН=2) (рис. 50а). Параллельно с размером ячеек уменьшается средняя ширина трещины от  $18,8 \pm 5,1$  мкм (рН=1) до  $5,2 \pm 2,2$  мкм (рН=2) (рис. 50б).

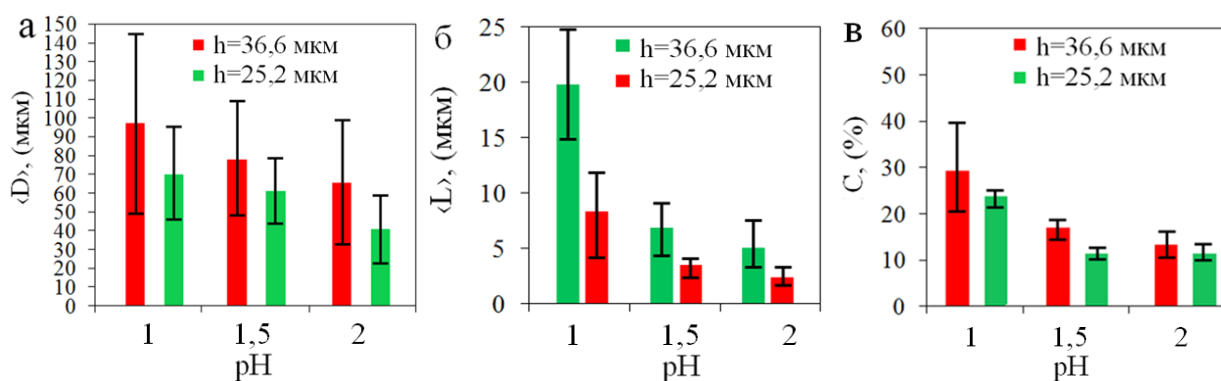


Рисунок 50 – Средний размер ячеек (а), средняя ширина трещины (б) и доля площади, занимаемая сеткой трещин (в) для растресканных пленок кремнезёма с различными рН и толщиной жидкой пленки золя

Уменьшение толщины жидкой пленки золя до 25,2 мкм позволяет сместить растрескивание в область меньших размеров ячеек и более узких трещин. Так, при увеличении рН размер кластера уменьшается от  $70,1 \pm 25,3$  мкм (рН=1) до  $40,1 \pm 17,9$  мкм (рН=2) (рис. 50а). Средняя ширина трещины уменьшается с  $8,4 \pm 3,6$  мкм (рН=1) до  $2,4 \pm 0,7$  мкм (рН=2) (рис. 50б).

Стоит отметить, что малые ячейки (5-10 мкм) появляются вследствие дотрескивания крупных и представляют собой угловые фрагменты первичных ячеек. Таким образом, распределение малых ячеек однородно по подложке, что очень важно в контексте формирования микросетчатого ППП высокого оптического качества.

Полученный набор морфологий растресканных пленок кремнезёма хорошо описывается литературными представлениями о влиянии рН на разветвленность трехмерной сетки геля [186].

Для лучшего понимания влияния размера ячеек и ширины трещин на параметры формируемых в дальнейшем сетчатых покрытий удобно ввести параметр, зависящий как от размера ячеек, так и от ширины трещины, а именно долю площади, занимаемую перколированной сеткой трещин. Данный параметр позволяет легко характеризовать любой тип пленки. Для корректного определения доли площади, занимаемой перколированной системой трещин, проводился анализ 10 различных шаблонов каждого типа, что позволяет в целом охарактеризовать связь конкретного золя кремнезёма с параметрами самоорганизации.

Доля площади, занимаемая системой трещин, монотонно уменьшалась со значением рН и толщиной пленки золя. Вариация рН золя кремнезёма позволяет последовательно изменять площадь от  $29,7 \pm 9,1\%$  до  $13,4 \pm 3,3\%$  при толщине жидкой пленки золя 36,6 мкм и от  $23,9 \pm 2,3\%$  до  $11,5 \pm 1,5\%$  при толщине жидкой пленки золя 25,2 мкм (рис. 50в).

Полный набор параметров растресканных пленок кремнезёма представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры растресканных пленок на основе чистых золь кремнезёма

Образец	pH	h, мкм	$\langle D \rangle$ , мкм	$\langle L \rangle$ , мкм	$\langle C \rangle$ , %
№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

Очевидно, что доля площади, занимаемая сеткой трещин впоследствии будет определять пространство, занятое металлической микросетчатой структурой, что характеризует прозрачность покрытия. Пленки с долей площади микросетки трещин менее 20% удовлетворяют требованиям прозрачности (более 80%). Пленки на основе золь с pH=1 малопригодны для формирования ППП за счет большого значения доли площади, занимаемой сеткой трещин, составляющей более 25%, что соответствует прозрачности покрытия менее 75%. Также рассматриваемые пленки имеют довольно большую ширину трещины ( $> 10$  мкм), что существенно повлияет на оптическое качество покрытий, так как объекты такого размера при определенных условиях становятся различимыми для человеческого глаза.

Детальное исследование морфологии граней растресканной пленки кремнезёма на основе золя кремнезёма с pH=2, толщиной 25,2 мкм показано на рис. 51.

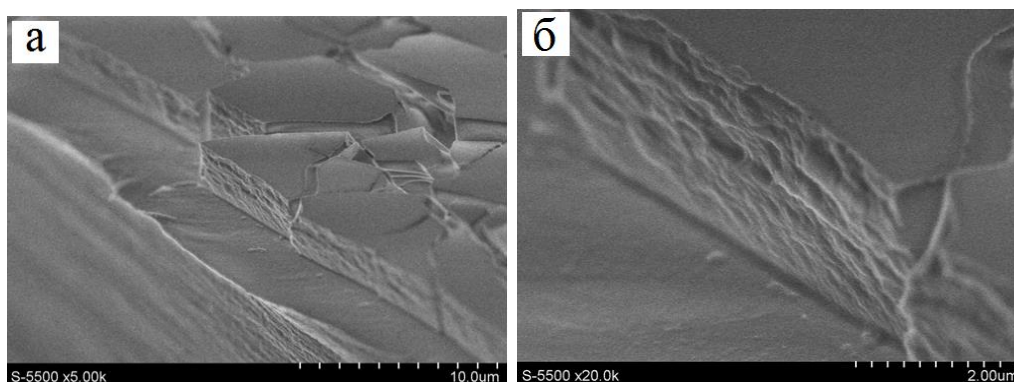


Рисунок 51 – Морфология граней растресканной пленки кремнезёма

По морфологии грани растресканной пленки кремнезёма легко угадывается её коллоидная природа. По своей структуре кремнезёмная ячейка напоминает плотно спрессованный порошок. Также стоит отметить, что развитый рельеф граней пленок не влияет на качество дорожек конечной металлической микросетки.

### 2.3.2 Растресканные пленки на основе золь кремнезёма, модифицированных глицерином

Существенно уменьшить процент металлизации, а вследствие чего значительно увеличить прозрачность покрытий позволяет подход, связанный с минимизацией механических напряжений в пленке геля посредством воздействия на однородность и структуру системы пор [175], а также повышению эластичности геля кремнезёма, за счет способности образования глицерином системы водородных связей.

Механизм действия ХРС на морфологические особенности пленок кремнезёма заключается в частичном снижении механических напряжений в пленке (подробнее процесс описан в разделе 2.2.1), в результате чего становится возможным получать растрескивание с меньшей шириной трещины и большим средним размером кремнезёмной ячейки.

Для изучения влияния глицерина на растрескивание были синтезированы золи кремнезёма с  $\text{pH}=2$ , в которые на этапе синтеза вводился глицерин в количестве 1% и 5% (синтез описан в разделе 2.2.1). Толщина пленок золя составляла 25,2 мкм. На рис. 52 показано влияние добавки различных долей глицерина на морфологию растресканных пленок.

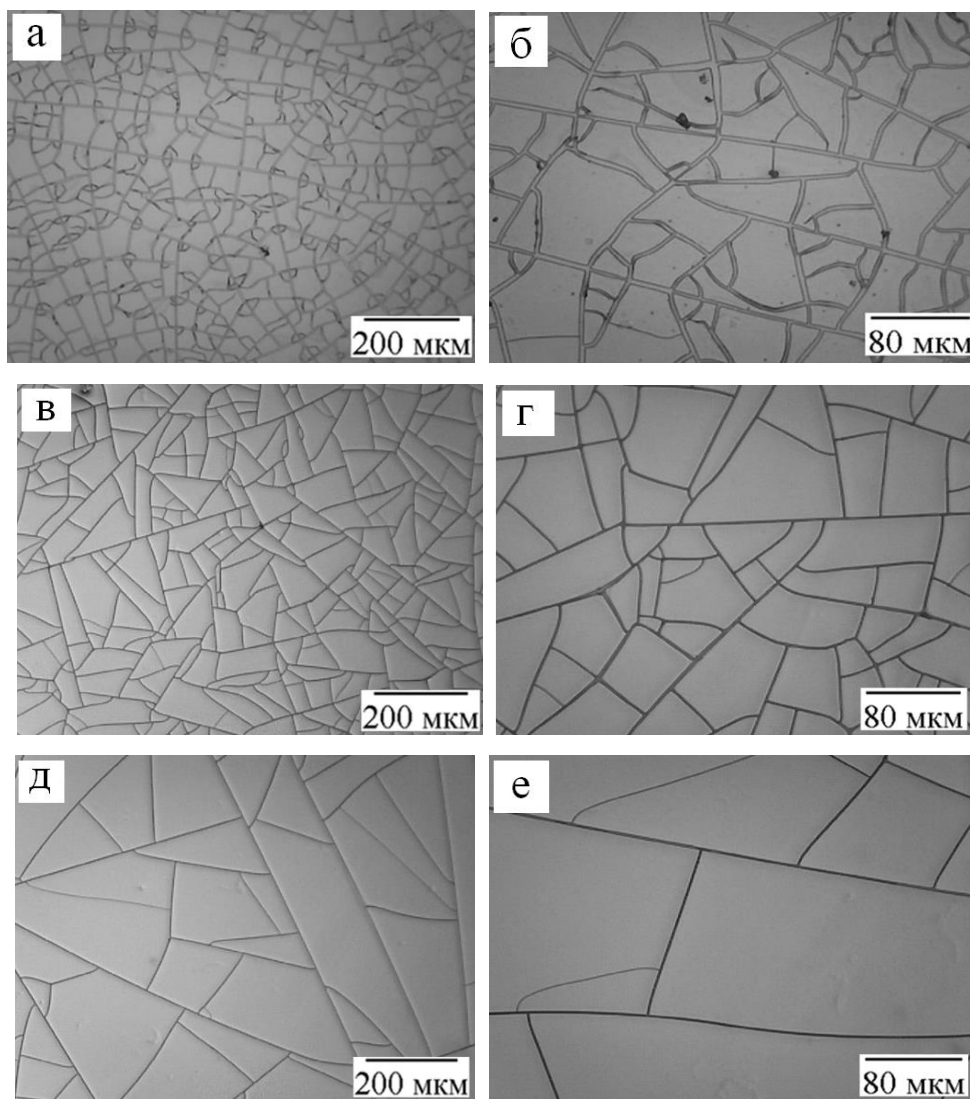


Рисунок 52 – Зависимость морфологии растресканных пленок кремнезёма на основе золя с pH=2 от количества введенного глицерина: 0% (а и б); 1% (в и г); 5% (д и е)

Из изображений видно, что введение глицерина на этапе синтеза значительно изменяет картину трещинообразования. Происходит существенное уменьшение ширины трещин и увеличение размера ячеек. Также стоит отметить значительное повышение однородности трещин и снижение доли мелких ячеек, формирующихся в результате вторичного трещинообразования.

Важной особенностью влияния глицерина является существенное усиление адгезии шаблона к подложке, вероятно, за счет адсорбции глицерина.



Увеличение процентного содержания глицерина более 5% приводит к появлению тупиковых трещин, а при дальнейшем повышении концентрации ( $\geq 10\%$ ) способствует полному подавлению растрескивания пленки геля кремнезёма.

На рис. 53 показаны результаты статистической обработки растресканных пленок кремнезёма на основе золя с  $pH=2$ , модифицированных глицерином.

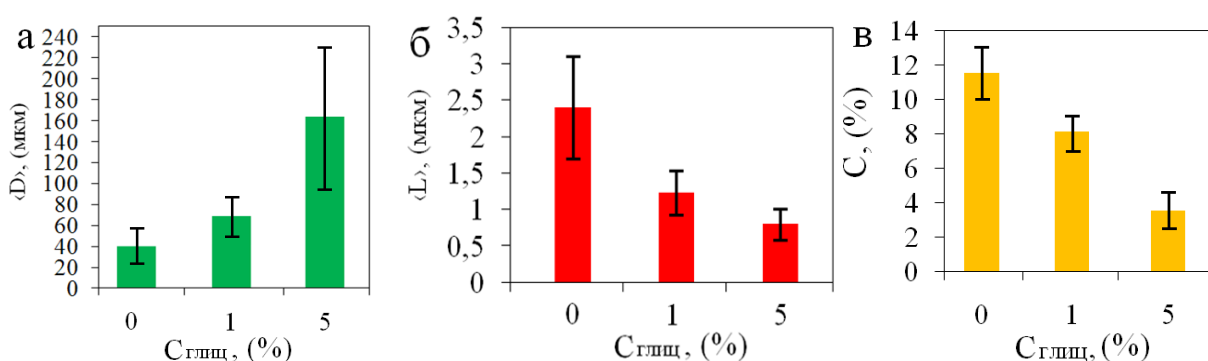


Рисунок 53 – Зависимость среднего размера ячеек (а), средней ширины трещины (б) и доли площади, занимаемой системой трещин (в), для растресканных пленок кремнезёма от количества глицерина

Введение глицерина позволило последовательно увеличить размер кремнезёмной ячейки с  $40,1 \pm 17,9$  мкм (без глицерина) до  $68,6 \pm 19,4$  мкм (1% глицерина) (рис. 53а) при ширине трещины  $1,2 \pm 0,3$  мкм (рис. 53б). Увеличение количества глицерина до 5% позволило получить пленку кремнезёма со средним размером ячейки  $164,2 \pm 68,1$  мкм (рис. 53а) и шириной трещины  $0,8 \pm 0,2$  мкм (рис. 53б).

Параллельное увеличение размера кремнезёмной ячейки и уменьшение ширины трещины ведет к существенному снижению доли площади, занимаемой перколированной сеткой трещин (рис. 53в). Добавка 1% глицерина уменьшает значение с  $11,5 \pm 1,5\%$  до  $8,3 \pm 1,5\%$ , добавка 5% глицерина – до  $3,5 \pm 1,2\%$ .



Таблица 5 – Параметры растресканных пленок на основе золей, модифицированных глицерином

Образец	$C_{\text{глицерина}}, \%$	$\langle D \rangle, \text{мкм}$	$\langle L \rangle, \text{мкм}$	$\langle C \rangle, \%$
№1	1	$68,6 \pm 19,4$	$1,2 \pm 0,3$	$8,3 \pm 1,5$
№2	5	$164,2 \pm 68,1$	$0,8 \pm 0,2$	$3,5 \pm 1,2$

Растресканные пленки кремнезёма с добавкой 5% глицерина позволят получать покрытия высокого оптического качества с прозрачностью более 95%-97%, что сравнимо с прозрачностью однослойного графена [96], являющегося наиболее прозрачным ППП.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

Главным результатом настоящего раздела является получение растресканных пленок кремнезёма высокой однородности и структурного качества с широкой вариацией морфологии растрескивания посредством комплексного контроля основных параметров (рН, толщина пленки золя, параметры сушки, смачиваемость золев подложки). Полученные пленки пригодны для использования в качестве шаблонов в технологическом процессе формирования сетчатых ППП.

Варьирование рН и толщины жидкой пленки золя кремнезёма позволяет изменять размер ячейки от  $97,5 \pm 49,5$  мкм до  $40,1 \pm 17,9$  мкм, параллельно с размером ячейки изменяется и ширина трещины от  $18,8 \pm 5,1$  мкм до  $2,4 \pm 0,7$  мкм. Указанные изменения позволяют получать растресканные пленки кремнезёма с широкой вариацией доли площади, занимаемой перколированной сеткой трещин, от  $40,7 \pm 9,8\%$  до  $11,5 \pm 1,5\%$ .

Введение в золь глицерина на этапе синтеза позволило частично снизить механические напряжения в слое геля, увеличив размер кремнезёмной ячейки с  $40,1 \pm 17,9$  мкм до  $164,2 \pm 68,1$  мкм и уменьшив ширину трещины с  $2,4 \pm 0,7$  мкм до  $0,8 \pm 0,2$  мкм. Подход позволил значительно

уменьшить долю площади, занимаемую перколированной сеткой трещин, до  $3,5 \pm 1,2\%$ , что позволит получать сетчатые покрытия с прозрачностью порядка 95-97%.

### ГЛАВА 3 ФОРМИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ МИКРОСЕТЧАТЫХ ППП ПРИ ПОМОЩИ САМООРГАНИЗОВАННЫХ ШАБЛОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

В разделе приведены результаты завершающих этапов технологического процесса формирования серебряных микросетчатых ППП при помощи самоорганизованных кремнезёмных шаблонов. Проведено исследование оптических, электрических и механических свойств микросетчатых ППП. Микросетчатые покрытия демонстрируют значительно более привлекательное соотношение прозрачности и поерхностного сопротивления относительно коммерческих покрытий ИТО на гибких подложках.

Получены квазисплошные композиционные покрытия. Композиционные покрытия ОУНТ/ серебряная микросетка имеют широкие перспективы применения в оптоэлектронике и органической фотовольтаике [197] в качестве прозрачного токоъемного элемента.

#### 3.1. Технологический процесс формирования микросетчатых ППП при помощи самоорганизованных шаблонов

На рис. 54 показано окончание предложенного технологического процесса (рис. 41).

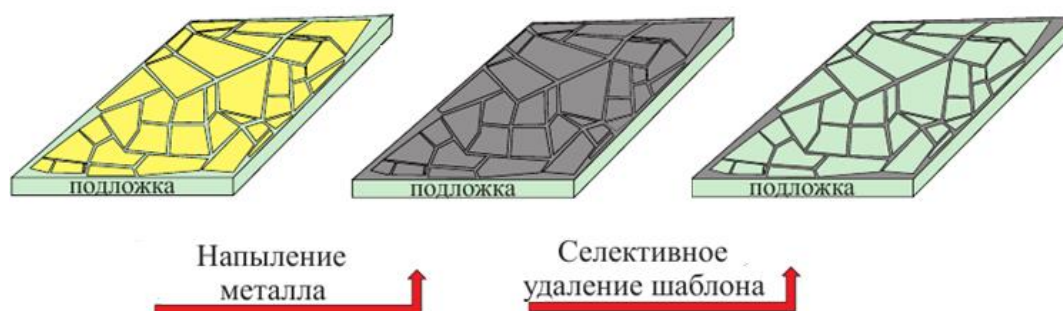


Рисунок 54 – Схематическое изображение процесса получения сетчатых прозрачных проводящих покрытий [194]

Четвертым этапом технологического процесса получения микросетчатых ППП является напыления металла на самоорганизованные шаблоны.

На пятом этапе производится селективное жидкостное удаление кремнезёмных ячеек с излишками напыленного металла. Разность высот между поверхностью шаблона и подложкой, позволяет селективно удалять шаблон с излишками напыленного металла. В результате чего на подложке остается только микросетчатое покрытие.

Для формирования микросетчатых ППП были выбраны следующие растресканные пленки на основе чистых золь кремнезёма: шаблон А (рис. 49д), шаблон В (рис. 49и), шаблон С (рис. 49ж), шаблон D (рис. 49л) – первая группа шаблонов, а также пленки на основе золь кремнезёма, модифицированных глицерином: шаблон Е (рис. 52в) и шаблон F (рис. 52д) – вторая группа шаблонов.

### 3.2 Магнетронное напыление серебряных пленок

Четвертый этап технологического процесса (рис. 54) – вакуумное напыление металла на самоорганизованные шаблоны. В качестве материала микросетчатого покрытия было выбрано серебро ввиду его высокой проводимости ( $\sim 6,25 \cdot 10^7$  См/м) и достаточно высокой химической стабильности относительно других доступных технологических металлов (Cu, Al).

Напыление металлических пленок производилось на установке магнетронного напыления «Шунгит» (система создана на базе установки «Caroline D15», ООО «ЭСТО-вакуум»). Для напыления использовалась серебряная мишень (99,99%, Kurt J. Lesker Company).

На выборку самоорганизованных шаблонов напылялось серебро в диапазоне толщин 70-300 нм. Давление в вакуумной камере составляло

$\sim 10^{-2}$  Па. Скорость напыления составляла  $\sim 25-35$  нм/мин, указанная скорость напыления не приводит к морфологическим изменениям шаблонов.

Увеличение скорости напыления приводит к избыточному термическому воздействию на шаблон, что выражается в дополнительном растрескивании и, как следствие, уменьшении среднего размера ячейки.

### 3.3 «Lift-off» процесс

После напыления серебра следует последний этап технологического процесса (рис. 54) – селективное удаление ячеек шаблона, аналог «lift-off» процесса в классической литографии [198].

Монокристаллический  $\text{SiO}_2$  имеет высокую стабильность к процессам травления, однако в нашем случае структура самоорганизованного шаблона представляет собой мокрый гель, состоящий из зародышевых наночастиц кремнезёма, не подвергавшихся термической обработке, что существенно облегчает его селективное удаление.

Эффективно травить кремнезём позволяют водные растворы плавиковой кислоты и щелочей [199]. В работе в качестве травителя использовался 0,1 М раствор КОН (марка ОС.Ч., ЗАО «Химреактивснаб»,  $\text{pH} \approx 13$ ), время травления составляло 3 мин. Для наглядной визуализации эффективного растворения кремнезёма была использована растресканная пленка кремнезёма ( $\text{pH} = 1,5$ ; 36,6 мкм) на подложке из текстолита.

Пористая поверхность текстолита обеспечивает высокую адгезию растресканной пленки и в процессе анализа исключает эффекты, связанные с подмыванием ячеек. На рис. 55а показано РЭМ изображение границы травления шаблона после 2 мин. экспонирования 0,1 М раствором КОН.

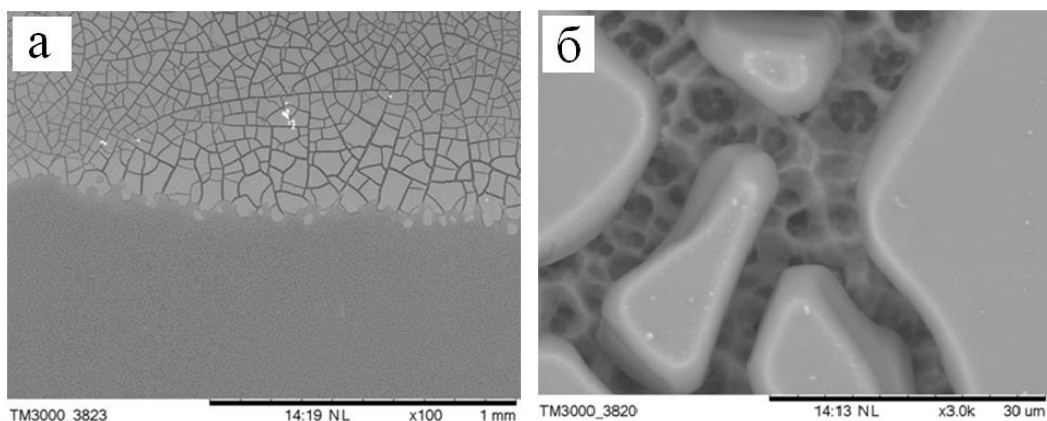
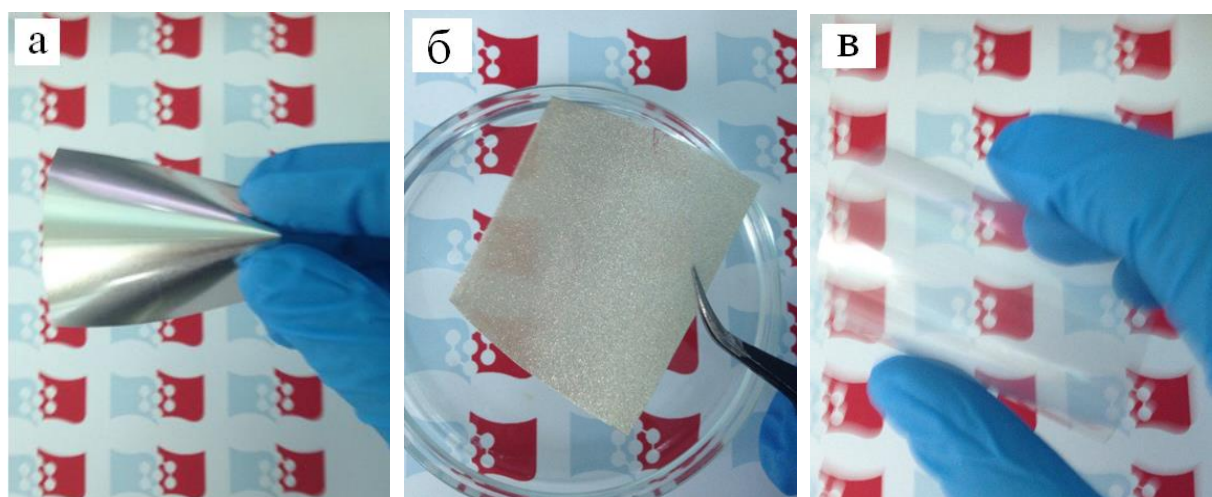


Рисунок 55 – Результат травления самоорганизованного шаблона на основе золя с  $\text{pH}=1,5$  на подложке из текстолита

Причиной высокой скорости травления является пористая мелкодисперсная структура шаблона, в результате чего, распространяясь по системе внутренних каналов внутри ячеек, раствор  $\text{KOH}$  эффективно их растворяет.

На рисунке 56 поэтапно показана операция жидкостного удаления шаблона с избытками серебра посредством травления.



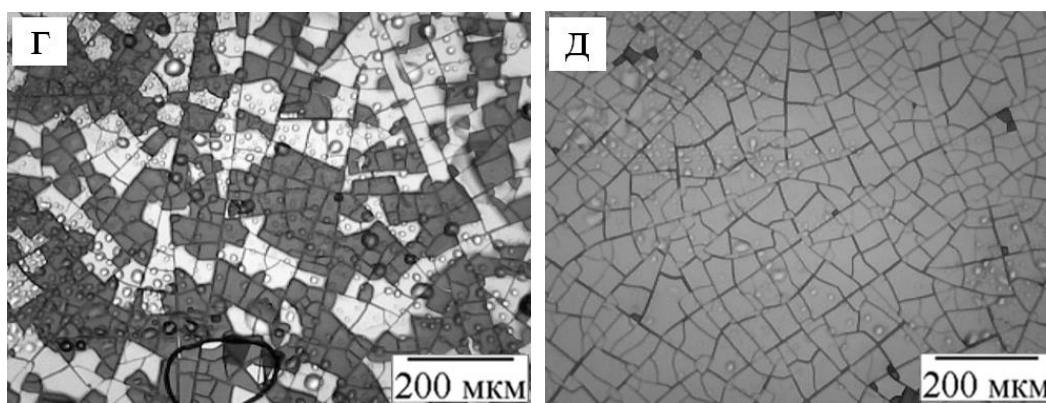
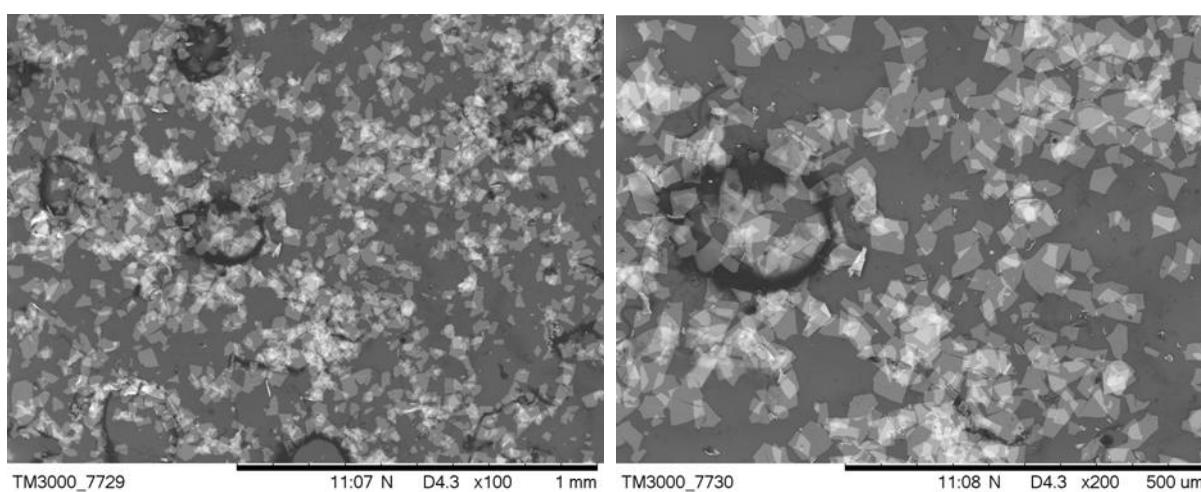


Рисунок 56 – Этапы селективного удаления шаблона: до удаления (а), экспонирование травителем (б), после окончательной отмытки (в); микрофотографии процесса удаления шаблона в различные моменты травления: 30 секунд (г), 2 минуты (д)

После процедуры травления кремнезёмных ячеек с избытком металлизации пленки промывались проточной водой для удаления остаточных продуктов реакции. В результате этого на поверхности ПЭТ оставалась перколированная серебряная микросетчатая структура.

Также определенные перспективы применения имеются у серебряных микрочешуек, получаемых в результате удаления шаблона. На рис. 57 показана морфология «отходов», получаемых при реализации предложенного технологического процесса.



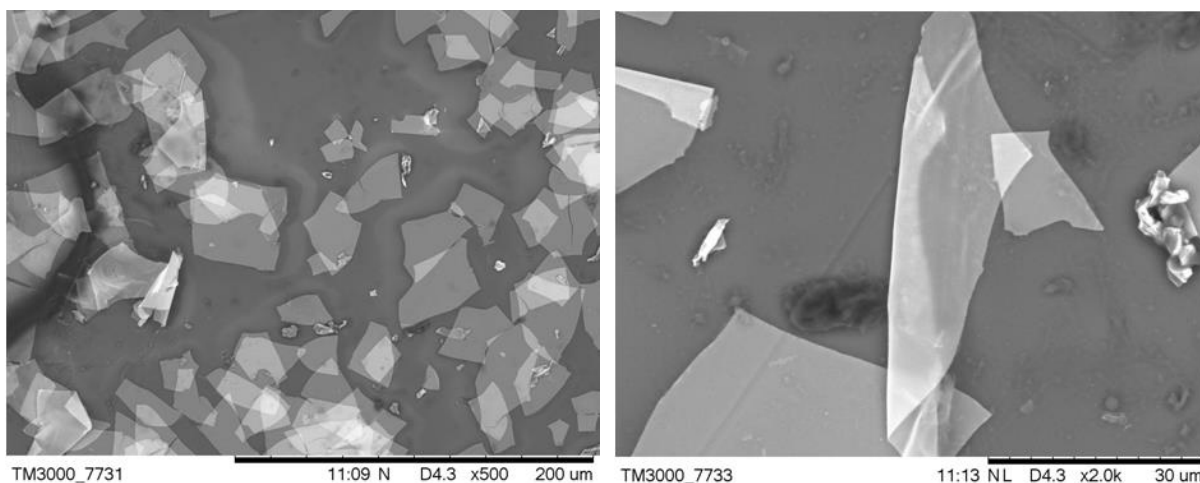
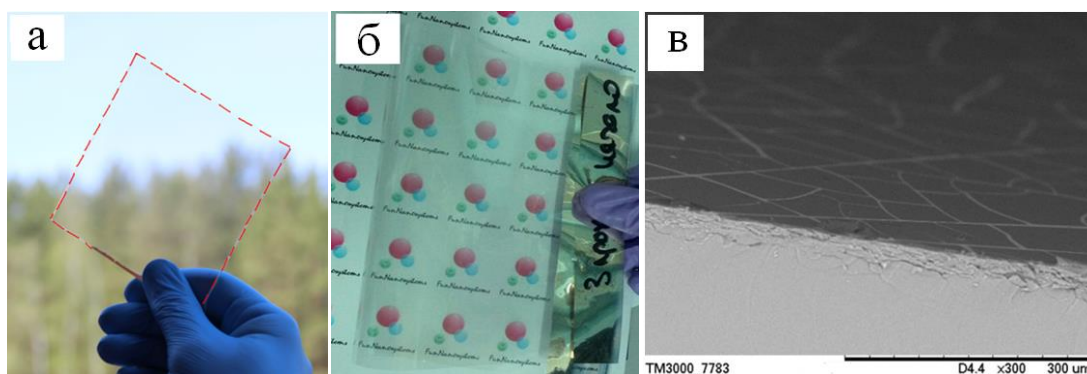


Рисунок 57 – Изображение серебряных чешуек, полученных в процессе удаления шаблона

Тонкие серебряные чешуйки, получаемые в ходе технологического процесса, могут выступать в качестве проводящего аддитива в проводящих клеях и полимерных композитах [200, 201]. Данное обстоятельство позволяет существенно повысить экономическую эффективность ППП на основе самоорганизованных шаблонов.

### 3.4 Исследование электрических и оптических свойств серебряных микросетчатых ППП

Микросетчатые ППП имеют высокое оптическое качество и однородность. На рис. 58 показан внешний вид серебряных микросетчатых покрытий, полученных при помощи шаблона С на подложке из стекла (рис. 58а) и ПЭТ (рис. 58б).





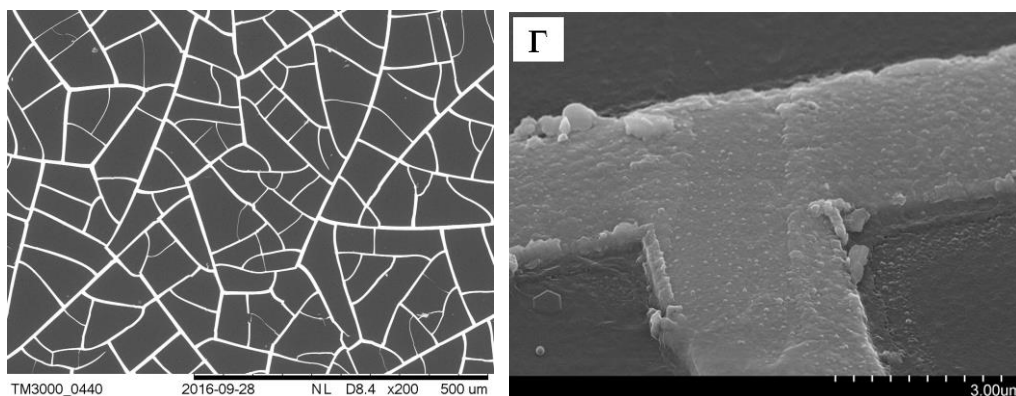


Рисунок 58 – Серебряные микросетчатые покрытия на различных подложках (а и б); микрофотографии микросетчатой структуры: шаблон С (в и г)

Изображения микросетчатых ППП демонстрируют высокую однородность покрытий.

Для измерения поверхностного сопротивления микросетчатых покрытий через маску на обеих сторонах образца напылялись серебряные контакты толщиной 150 нм. Поверхностное сопротивление вычислялось следующим образом: удельное поверхностное сопротивление  $R_s$  численно равно сопротивлению квадрата (выделенного на поверхности исследуемого материала), если ток протекает через две противоположные стороны этого квадрата.

$$R_s = R \frac{L}{d} \quad (10)$$

$R$  – абсолютное сопротивление микросетчатого покрытия между электродными площадками;  $L$  – расстояние между контактами;  $d$  – ширина контактов.

Прозрачность микросетчатых покрытий исследована в видимом и ближнем ИК диапазоне длин волн. Спектральная зависимость коэффициента пропускания  $T(\lambda)$  получена на спектрофотометре Shimadzu-UV 3600 (Shimadzu Corp., Япония) в диапазоне длин волн 400-1500 нм. Конечная

спектральная прозрачность сетчатого покрытия определялась посредством вычитания спектрального пропускания ПЭТ подложки.

На рис. 59а показаны спектральные зависимости оптического пропускания серебряных микросетчатых покрытий на основе самоорганизованных шаблонов из первой группы (пункт 3.1) на ПЭТ подложках, толщина серебра 100 нм.

Покрyтия имеют равномерный спектр пропускания в исследуемом диапазоне, что позволяет использовать их как в видимом, так и в ближнем ИК диапазоне. Серебряные микросетки имеют равномерное пропускание в диапазоне 400-2000 нм [148]. В то время как основное современное технологическое решение ИТО (рис. 59а) [202] имеет крутой спад прозрачности после 800 нм, что ограничивает его использование в устройствах, работающих в ИК диапазоне.

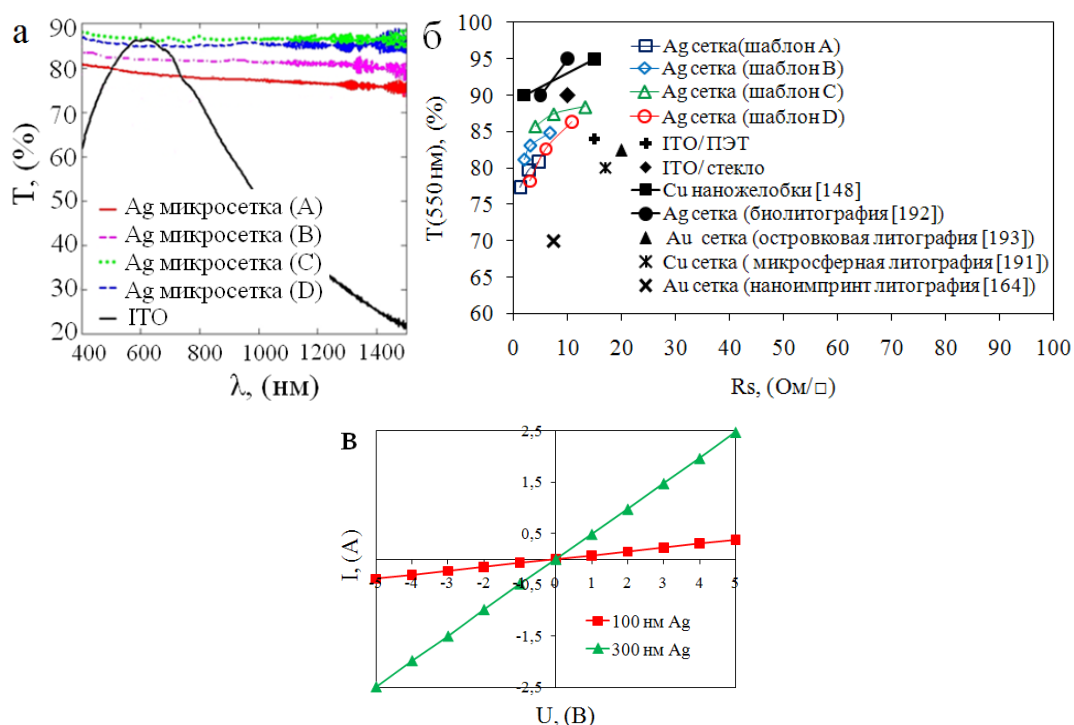


Рисунок 59 – Спектральное оптическое пропускание серебряных микросетчатых покрытий на основе шаблонов из первой группы (а); сравнение основных параметров поверхностного сопротивления и прозрачности покрытий с альтернативными решениями (б); вольт-амперные характеристики микросетчатых покрытий различной толщины (в)

Серебряные микросетки на основе рассматриваемого набора шаблонов имеют следующие параметры (рис. 59а): шаблон А – 4,7 Ом/□, T (550 нм) = 80,9%; шаблон В – 6,8 Ом/□, 84,8%; шаблон С – 13,2 Ом/□, 88,4%; шаблон D – 10,8 Ом/□, 86,3%.

Из всего набора шаблонов наиболее качественные микросетчатые покрытия позволяет получать шаблон С: при толщине серебра 300 нм получено покрытие, имеющее поверхностное сопротивление 4,1 Ом/□ при прозрачности 85,7%. Покрытия с наименьшим поверхностным сопротивлением получены при помощи шаблона А: 1,3 Ом/□ при прозрачности 77,3%, толщина серебра составляла 300 нм (рис. 59б).

На рис. 59б показано сравнение микросетчатых покрытий на основе самоорганизованных шаблонов с наиболее интересными литературными и коммерческими результатами: коммерческий ITO на стекле (13 Ом/□, 90% [202]), коммерческий ITO на ПЭТ (15 Ом/□, 85% [202]), сетка Cu наножелобков (15 Ом/□, 95%) [148], Ag сетка (биолитография) (5 Ом/□, 90%) [192], Au сетка (островковая литография) (20 Ом/□, 82,5%) [193], Cu сетка (микросферная литография) (17 Ом/□, 80%) [191], Au сетка (наноимпринт литография) (7,5 Ом/□, 70%) [164].

Ключевым фактором, определяющим прозрачность микросетчатых покрытий, является доля площади, занимаемой микросеткой, однако при определенных условиях толщина металлизации также оказывает влияние на прозрачность покрытий. При малых значениях среднего размера ячейки (<50 мкм), прозрачность покрытия имеет достаточно сильную зависимость от толщины металла. В работе [157] показано, что при размере ячейки 30 мкм и ширине дорожки 1 мкм, изменение толщины металла в 2,5 раза уменьшает прозрачность покрытия на 10%. Увеличение размера ячейки до 70 мкм позволяет компенсировать влияние толщины металлизации на прозрачность микросетчатых покрытий. В нашем случае средний размер ячеек шаблонов варьируется от 40 мкм до 80 мкм при ширине дорожек от 2 мкм до 6 мкм, в результате чего при увеличении толщины металлизации в 3 раза

прозрачность покрытий уменьшается в различной степени (рис. 59б): шаблон А теряет 3,6%; шаблон В – 3,8%; шаблон С – 2,7%; шаблон D – 8,1%.

Причина зависимости прозрачности от толщины металлизации для шаблонов со средним размером ячейки более 50 мкм – однородное распределение крупных и мелких ячеек размером 5-15 мкм, которые имеют сильную зависимость от толщины металлизации, в результате чего суммарная прозрачность покрытия снижается.

Описанная картина подтверждается тем, что наиболее зависимым от толщины металлизации является шаблон D, имеющий наименьший размер ячейки из всего описанных самоорганизованных шаблонов.

Увеличение размера ячейки (>100 мкм) позволяет аддитивно увеличивать толщину металла практически без уменьшения прозрачности покрытия.

На рис. 59в показаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) серебряных микросетчатых ППП толщиной 100 нм (13,1 Ом/□) и 300 нм (2 Ом/□). ВАХ имеют линейную зависимость, подчиняясь закону Ома, что является важным аспектом при формировании электродов к устройствам оптоэлектроники. В ходе эксперимента на микросетчатом покрытии толщиной 300 нм рассеивалась мощность 12,5 Вт/см<sup>2</sup>, что позволяет рассматривать микросетчатые ППП как элементную базу для антиобледенительных покрытий и ИК-нагревателей.

Связь между оптической прозрачностью и удельным поверхностным сопротивлением для каждого вида прозрачных проводящих покрытий может быть представлена формулой [18]:

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s} \frac{\sigma_{opt}}{\sigma_{dc}}\right)^{-2} = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s F}\right)^{-2} \quad (11)$$

где  $T$  – оптическое пропускание;  $R_s$  – удельное поверхностное сопротивление покрытия;  $Z_0=377$  Ом – импеданс вакуума; отношение  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  является важной характеристикой материала: чем выше это отношение, тем большую прозрачность имеет покрытие при фиксированном поверхностном сопротивлении. Поэтому данный параметр может служить сравнительной характеристикой для ППП различной природы.

Микросетчатые покрытия имеют менее выраженную зависимость прозрачности от толщины слоя, чем, например, пленки ОУНТ или НП, что затрудняет прямую аппроксимацию покрытий на основе конкретного шаблона при различной толщине серебра. Для корректного описания покрытий каждая точка аппроксимировалась выражением 11, в дальнейшем по трем значениям определялось среднее арифметическое  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  для каждого конкретного шаблона (рис. 60).

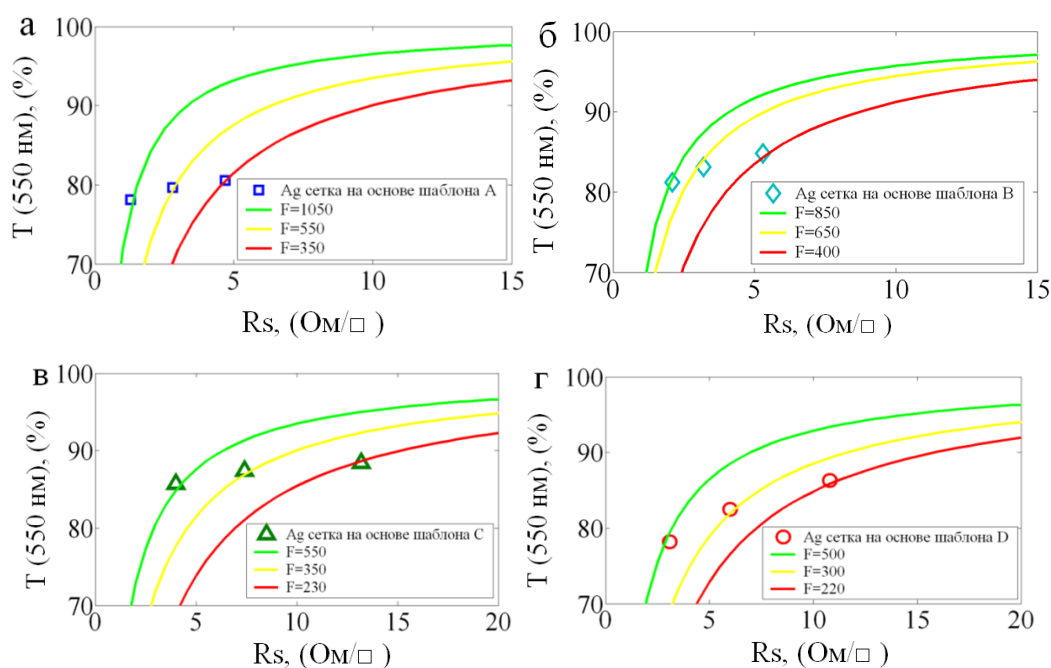


Рисунок 60 – Аппроксимация параметров микросетчатых покрытий с различной толщиной металла выражением (11): шаблон А (а); шаблон В (б); шаблон С (в); шаблон D (г)

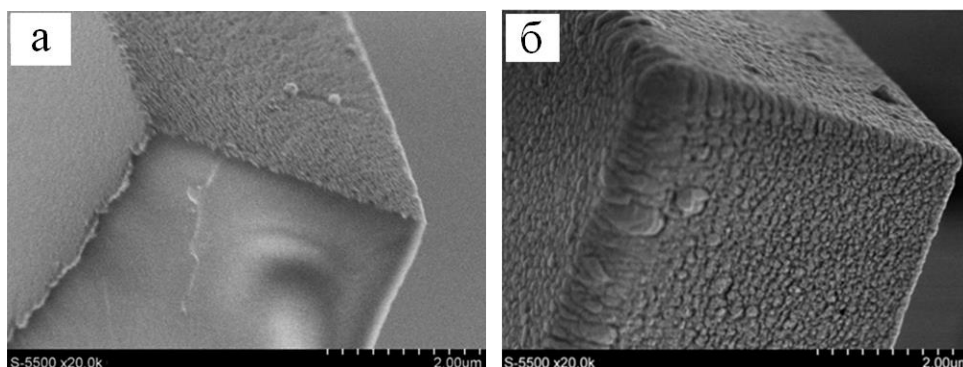
Средние значения отношения  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  для шаблонов первой группы составляют соответственно: 650 (шаблон А), 600 (шаблон В), 370 (шаблон С), 340 (шаблон D). Однако покрытия с толщиной серебра 300 нм имеют величину параметра  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$ , значительно превышающую его среднюю величину: 550 (шаблон С); 850 (шаблон В); 1050 (шаблон А).

Наиболее высокие значения  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  для покрытий ИТО на стекле – 350 [202]; ИТО на ПЭТ – 115 [202]; серебряные НП – 300 [204], 459 [2]; медные НП – 100 [130], 125 [113]; ОУНТ – 24 [205], 50 [84]; графен – 70 [95]. Наибольшими значениями  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  характеризуются покрытия, полученные литографическими методами: Ag сетка (биолитография) – 1700 [192]; Ag сетка (роликовая фотолитография) – 1800 [159].

Покрытия, полученные при помощи шаблонов на основе чистых зольей кремнезёма, сопоставимы по характеристикам с альтернативными ППП и значительно превосходят параметры ИТО на ПЭТ.

Шаблоны на основе зольей кремнезёма, модифицированных глицерином (рис. 52в и рис. 52д), представляют существенный интерес ввиду малой доли площади, занимаемой сеткой трещин, что позволяет получать покрытия с прозрачностью более 90%, не доступной первой группе шаблонов. Также важным моментом является более однородная и воспроизводимая структура шаблонов, значительно влияющая на оптическое качество покрытий.

В то же время на шаблонах из второй группы принципиально невозможно формирование микросетчатых покрытий с толщиной серебра более 250 нм (рис. 61б).



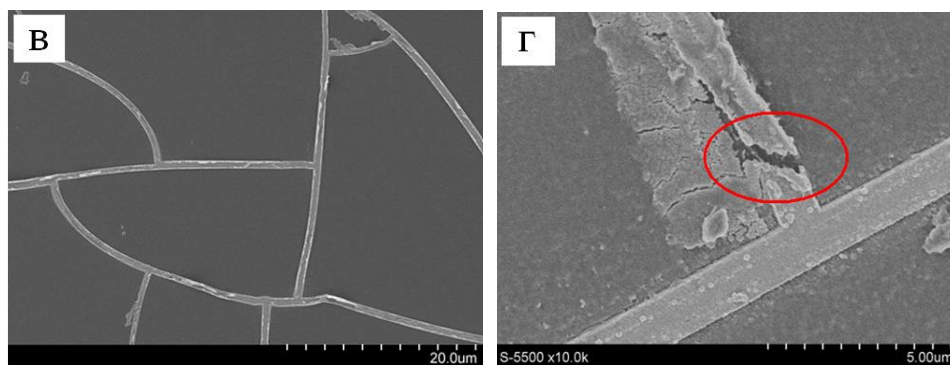


Рисунок 61 – Структура металлической пленки, формируемой на гранях шаблона, для толщины серебра 70 нм (а) и 250 нм (б); структура серебряных дорожек после операции удаления шаблона для толщины серебра 250 нм (в и г)

Причина – усиленная сепарация напыляемого серебра гранями шаблона за счет сочетания узкой трещины ( $>1,5$  мкм) и довольно существенной толщины шаблона (2-3 мкм), в результате чего при толщине серебра более 250 нм формируется конформная металлизация шаблона (рис. 61б). В результате этого на этапе «lift-off» происходит разрыв дорожек (рис. 61г). При толщине 100-150 нм серебряная пленка на гранях шаблона имеет островковую структуру (рис. 61а) и может «отмываться», не повреждая дорожек.

Стоит отметить, что и в случае первой группы шаблонов наблюдается формирование конформной металлизации, однако процент сепарации металла существенно ниже по причине более широкой дорожки ( $>2,5$  мкм). Дополнительным фактором является большая механическая стабильность за счет большей площади контакта дорожки с подложкой.

Толщина серебра, напыляемого на вторую группу шаблонов, составила 70-210 нм ввиду описанных выше ограничений, связанных с геометрией шаблонов.

Микросетчатое покрытие с толщиной серебра 210 нм на основе шаблона Е показано на рис. 62а. На рис. 62б показан фрагмент серебряной дорожки, полученной при помощи шаблона F, толщина серебра 140 нм.

Серебряная микросетчатая структура, полученная при помощи самоорганизованных шаблонов на основе золь, модифицированных глицерином, имеет высокое качество и ширину дорожек менее 1 мкм, что соответствует возможностям фотолитографии [159].

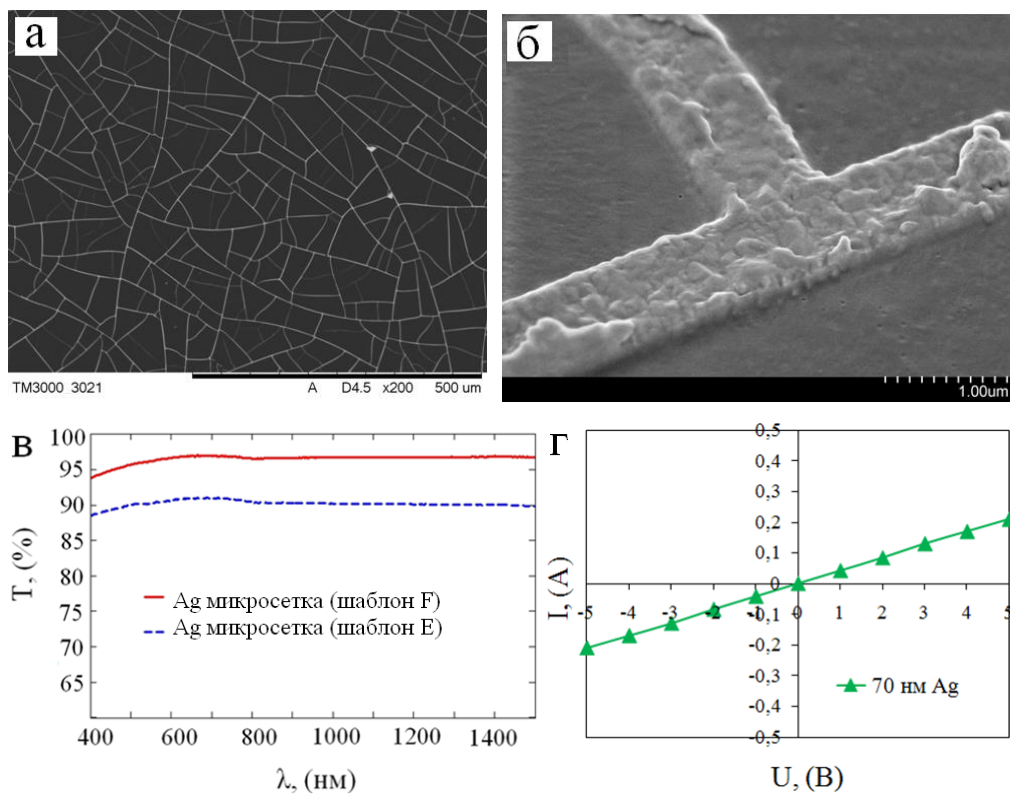


Рисунок 62 – РЭМ изображение серебряной микросетки при различных увеличениях (а и б); спектральное пропускание сетчатых покрытий толщиной 70 нм (в); ВАХ микросетчатого покрытия толщиной 70 нм (шаблон Е) (г)

Спектральное пропускание микросетчатых покрытий на основе второй группы шаблонов (рис. 62в): прозрачность покрытий составляет соответственно 91,3% при поверхностном сопротивлении 21,4 Ом/□ (шаблон Е) и 96,1% при поверхностном сопротивлении 137,8 Ом/□ (шаблон F).

ВАХ имеет линейный характер, при толщине сетчатой структуры 70 нм сопротивление структуры составляет 23,8 Ом/□ (рис. 62г).



Аппроксимация спектра микросетчатых покрытий на основе шаблонов из второй группы выражением 11 (рис. 63а и 63б) позволяет получить средние значения  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$ . Для шаблона Е среднее значение  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  составляет 280, в то время как шаблон F характеризуется значением  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$ , равным 120.

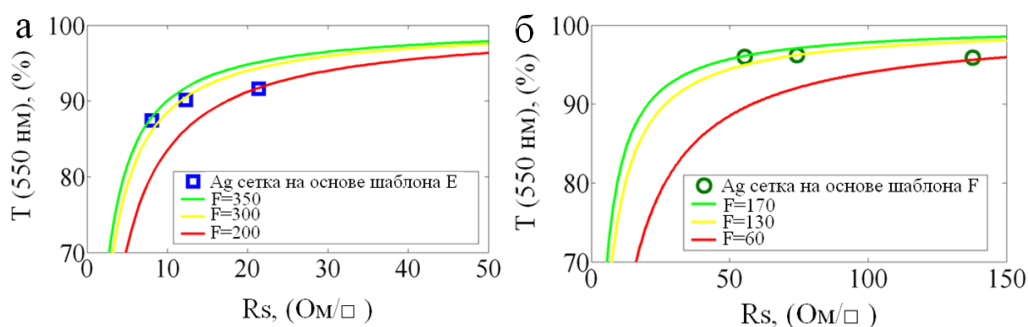


Рисунок 63 – Аппроксимация параметров микросетчатых покрытий с различной толщиной металла выражением (11): шаблон Е (а); шаблон F (б)

Малая величина  $\sigma_{dc}/\sigma_{opt}$  связана с малой долей металлизации, в результате чего для получения покрытий с низким значением поверхностного сопротивления необходимо напылять серебро толщиной более 500 нм, тогда как в настоящем исследовании толщина серебра лимитировалась величиной 210 нм.

Минимальные значения поверхностного сопротивления, достигнутые на данном типе шаблонов, составили 8,1 Ом/□ при прозрачности 87,4% для шаблона Е и 54,2 Ом/□ при прозрачности 95,8% для шаблона F.

### 3.5 Формирование и исследование квазисплошных композиционных ППП ОУНТ/серебряная микросетка

Наличие протяженных диэлектрических областей (обеспечивающих высокую прозрачность ППП) в микросетчатых структурах не способно обеспечить сплошной электрический контакт, данное противоречие устраняется в композиционных бимодальных архитектурах, аналогичных

структуре, полученной в работе [149]. Работа [149] подробно рассмотрена в пункте 1.3.5. Система включает в себя сочетание основной сетчатой структуры с микронным размером элементов (обеспечение низкого поверхностного сопротивления), а также пленки Ag НП (обеспечивающей более равномерное распределение металлической фракции). В настоящей работе в качестве второй моды проводящей фазы использовались ОУНТ, уникальные оптические свойства позволяют получать пленки высокой прозрачности при близком к сплошному заполнении поверхности.

Бимодальные электродные архитектуры формировались на основе микросетчатых покрытий на основе шаблонов E и F. Для получения пленок ОУНТ использовались чернила «TUBALL INK» (ООО «OCSiAl», Россия) концентрацией 0,01%, стабилизированные додецилбензосульфатом натрия (SDBS) 0,1%.

Нанесения тонких пленок ОУНТ осуществлялось спрей-методом. Принцип заключается в следующем: сжатый воздух от компрессора подается к форсунке (аэрографу) под давлением 6 атм (0,6 МПа), распыляя коллоидную дисперсию ОУНТ на нагретую подложку. Средний размер капель аэрозоля составляет 30-50 мкм.

Температура подложки контролируется нагревательным элементом (в диапазоне 25-300°C), температурный фактор необходим для предотвращения коалесценции капель коллоидного раствора и получения более однородного покрытия. Температуры 110-130°C достаточно, чтобы микрокапли коллоидного раствора испарялись, не успевая коалесцировать на подложке.

Диаметр распыляемого пятна контролируется расстоянием от сопла аэрографа до подложки (в работе расстояние составляло 20 см). Стенд позволяет получать однородные покрытия на полимерных и стеклянных подложках площадью более 25 см<sup>2</sup>.

Толщина пленок ОУНТ задавалась объемом распыляемых ОУНТ чернил, в работе использовались три объёма ОУНТ чернил: 0,5 мл, 1 мл и 1,5 мл.

На рис. 64а представлено изображение лабораторного стенда спрей-нанесения покрытий.

Макроструктура пленки ОУНТ, полученной спрей-методом (1 мл ОУНТ чернил), представляет собой множество наложенных друг на друга кругов с четко очерченными границами (феномен капли кофе) (рис. 64б) [169].

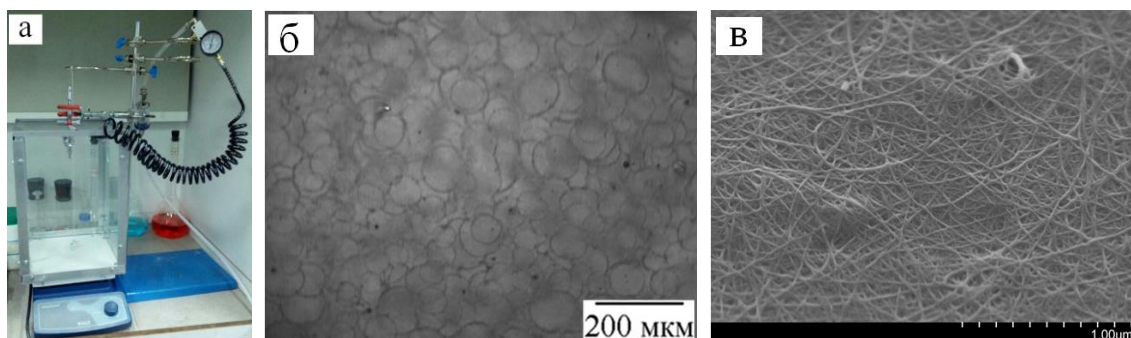


Рисунок 64 – Внешний вид стенда спрей-напыления (а); макроструктура (б) и микроструктура (в) пленки ОУНТ, полученной спрей-методом

Пленка ОУНТ демонстрирует однородное заполнение поверхности, что является обязательным критерием получения квазисплошного композиционного ППП (рис. 64в).

В таблице 6 представлены оптические и электрические характеристики пленок ОУНТ различной толщины.

Таблица 6 – Параметры пленок ОУНТ

№ образца	$S_{\text{ОУНТ}}$ , мл	$T(550 \text{ нм})$ , %	$R_s$ , кОм/□
1	0,5	95,6	$1,081 \pm 0,15$
2	1	90,7	$0,514 \pm 0,05$
3	1,5	85,9	$0,328 \pm 0,03$

Атомные колебания в ОУНТ исследовалась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния. На рис. 65 показаны спектры

комбинационного рассеяния, полученные при помощи Раман-спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 (ЦКП КНЦ СОРАН).

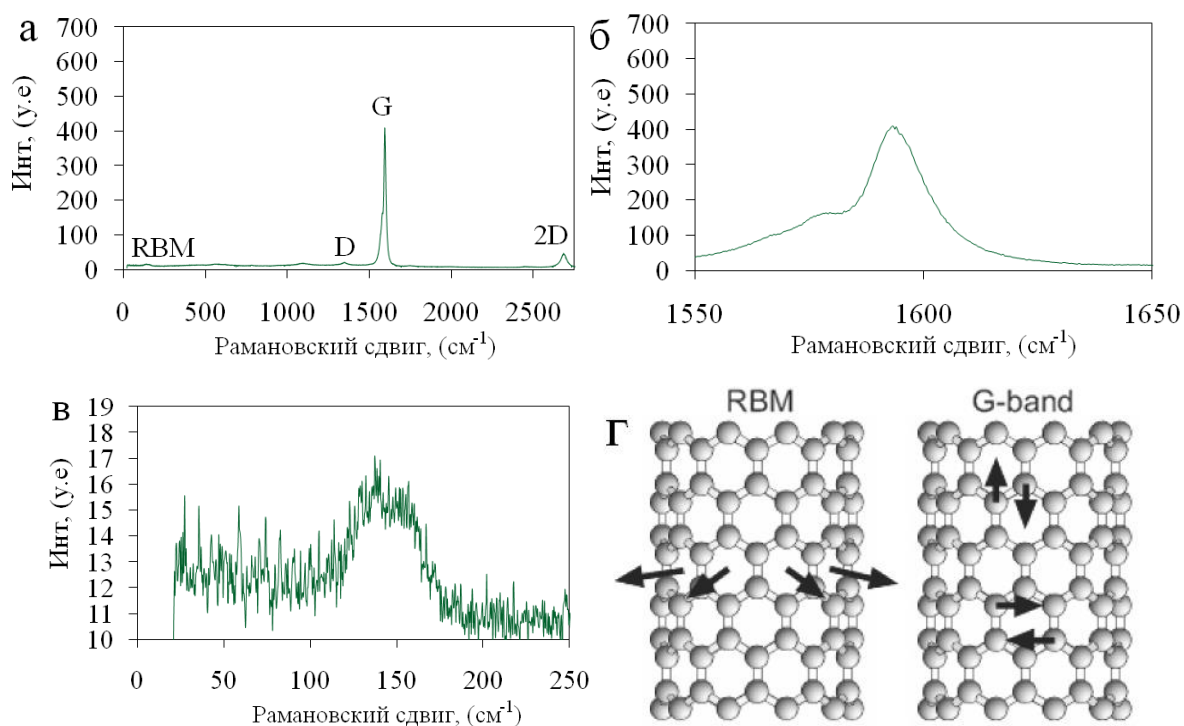


Рисунок 65 – Раман-спектр пленки ОУНТ (а); подробные изображения G-моды (б) и RBM-моды (в); изображение колебательных мод, характерных для ОУНТ (г)

На спектрах можно выделить три пика, характерных для ОУНТ: G-линия, характеризующая колебания системы углеродных  $sp^2$  связей ( $\sim 1592,8 \text{ см}^{-1}$ ) (графитоподобная зона) (рис. 65г), 2D-линия ( $\sim 2678,7 \text{ см}^{-1}$ ), свидетельствующая о двумерности материала, являющаяся обертоном D-линии (дефектная зона) ( $\sim 1332,5 \text{ см}^{-1}$ ). RBM-пик (дыхательная мода  $\sim 140,4 \text{ см}^{-1}$ ) характеризует колебания типа «расширение-сжатие» относительно центральной оси нанотрубок (рис. 65г) [218]. Низкая интенсивность D-моды свидетельствует о низкой дефектности нанотрубного материала, соотношение интенсивностей пиков G/D составляет 23,4.

Формирование композиционных покрытий производилось посредством спрей-распыления ОУНТ чернил на микросетчатые структуры. Толщина

микросетчатых структур составляла 210 нм. Покрытия имели поверхностное сопротивление 8,8 Ом/□ (шаблон E) и 52,1 Ом/□ (шаблон F) соответственно.

Оптимальный объем чернил, позволяющий получать пленку ОУНТ высокой плотности и приемлемой прозрачности (95,6%), составляет 0,5 мл.

После напыления ОУНТ композиты промывались дистиллированной водой для удаления следов SDBS (24 часа). Затем производилась сушка на воздухе при температуре 100°C в течение 30 минут. Морфология композиционных покрытий ОУНТ/ серебряная микросетка показаны на рис. 66(а-в).

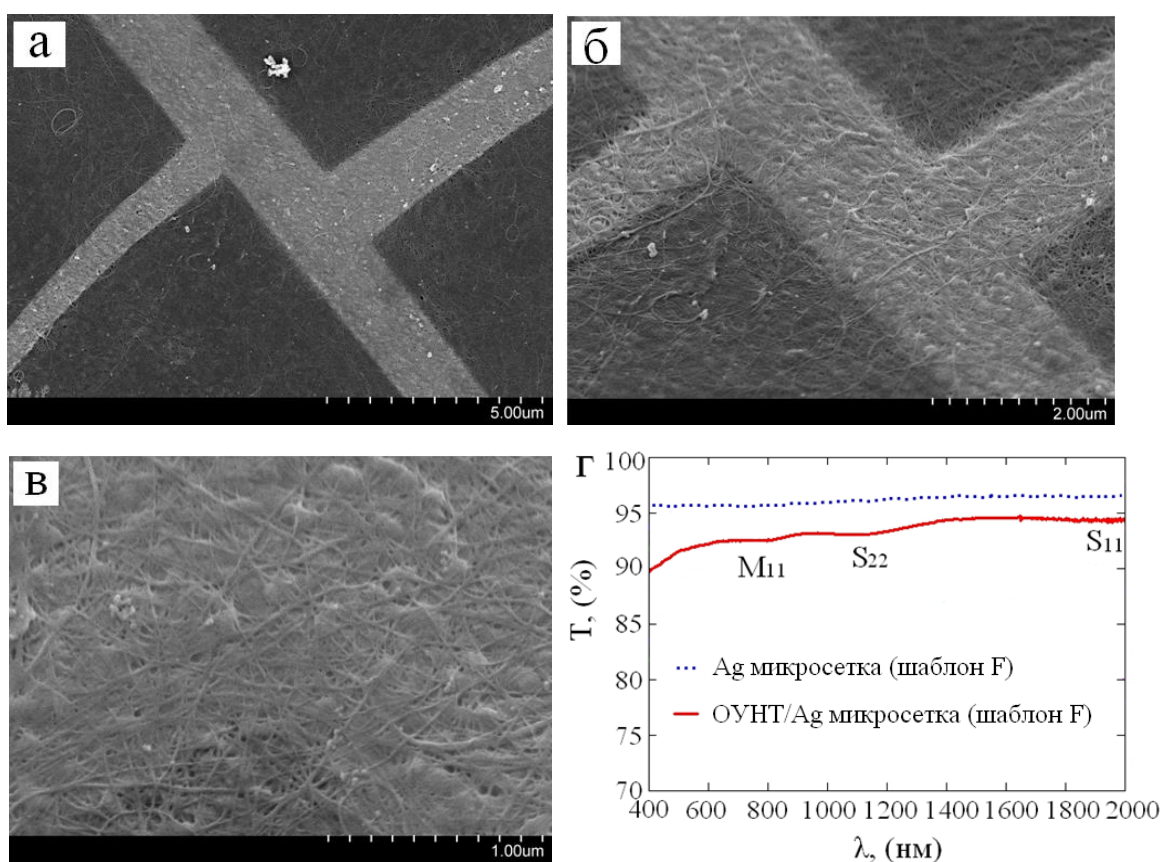


Рисунок 66 – РЭМ изображения композиционной структуры ОУНТ/Ag сетка (а-в); спектральная прозрачность композиционного ППП ОУНТ/Ag сетка (шаблон F) (г)

Суперпозиция металлических микросетчатых структур с ОУНТ позволяет устранить главный недостаток микросетчатых ППП, связанный с неравномерным распределением проводящих элементов по подложке.

Пленка ОУНТ (0,5 мл чернил) уменьшает прозрачность микросетчатых покрытий, не влияя на величину поверхностного сопротивления (рис. 66г), однако главная функция пленки ОУНТ – равномерное распределение проводящей фазы по поверхности.

На спектрах пропускания композиционных покрытий присутствуют пики поглощения, характерные для полупроводниковых ( $S_{11}$  и  $S_{22}$ ) и металлических ( $M_{11}$ ) ОУНТ [67].

В таблице 7 представлены параметры композиционных покрытий ОУНТ/Ag сетка:

Таблица 7 – Параметры композиционных покрытий ОУНТ/Ag сетка

№ образца	$C_{\text{ОУНТ}}$ , мл	$T(550 \text{ нм})$ , %	$R_s$ , Ом/□
1 (шаблон E)	0,5	82,7	8,8
2 (шаблон F)	0,5	91,8	52,1

Планаризирующая пленка ОУНТ позволяет получать квазисплошные композиционные покрытия с параметрами выше, чем ИТО на гибких носителях (15 Ом/□ при прозрачности 84%) [202], имея при этом высокую устойчивость к механическим деформациям.

Квазисплошная структура пленок ОУНТ уменьшает размеры диэлектрических областей до 30-50 нм (начальные размеры диэлектрических областей  $> 50$  мкм в зависимости от типа шаблона). Композиционное покрытие представляет собой суперпозицию сетчатых структур, выполняющих различные функции. Пленка ОУНТ сглаживает распределение проводящей фазы, а металлическая микросетчатая структура обеспечивает композиту низкое поверхностное сопротивление.

### 3.6 Механическая и термическая стабильность микросетчатых ППП

Микросетчатые ППП проявляют высокую устойчивость к механическим деформациям в отличие от оксидных ППП [148]. Среди альтернативных ППП высокой устойчивостью к изгибу и растяжению обладают пленки ультрадлинных серебряных НП [137], а также пленки ОУНТ [206] и графеновые пленки [207], сформированные при помощи метода киригами. Устойчивость пленок НП и ОУНТ к растяжению объясняется возможностью движения отдельных слоёв относительно друг друга.

В случае геометрии киригами на поверхности сплошной пленки при помощи фотолитографии формируется специфический узор из прорезей, позволяющий пленке удлиняться на 400%, не теряя функциональности. Описанные системы уже сейчас рассматриваются как перспективные платформы для гибкой электроники.

Покрытия на основе микросетчатых структур имеют прочную адгезию к подложке и неустойчивы при растяжении (микросетки фрагментируются). Однако при переносе на эластичный носитель, например, ПДМС, микросетка демонстрирует устойчивость к растяжению. Причиной устойчивости является квазипериодическая структура металлической микросетки, сформированной при помощи литографии, использующей процессы самоорганизации [193]. Формируемые в нашем технологическом процессе микросетчатые ППП имеют также квазипериодическую структуру с большим размером ячейки, что позволяет прогнозировать её устойчивость к растяжению при учете переноса сетки на эластичную подложку.

Первоочередное требование к ППП – устойчивость к изгибу. Для исследования влияния изгибных деформаций на поверхностное сопротивление покрытий были выбраны микросетчатые ППП (покрытия на основе шаблонов А и С с толщиной серебра 200 нм и композиционное

покрытие ОУНТ/ серебряная микросетка (шаблон Е, толщиной серебра 210 нм) и контрольный образец ИТО на ПЭТ (Prochem 15 Ом/□, 84%) [202]. Покрытия последовательно изгибались с различным радиусом кривизны от 100 мм до 5 мм (рис. 67а).

Измерения проводились при помощи лабораторного стенда, представляющего собой жестко закрепленный стержень определенного радиуса, вокруг которого изгибались исследуемые покрытия. При изгибе с радиусом кривизны от 100 до 25 мм покрытия не изменяли своего сопротивления, что говорит о полной механической стабильности при умеренном изгибе (аналог эксплуатационных параметров устройств гибкой электроники), в то время как пленка ИТО увеличивала свое сопротивление более чем на 90% при радиусе кривизны 25 мм. При дальнейшем изгибе сопротивление покрытий начинало плавно расти и при радиусе кривизны 5 мм увеличивалось до 80% (шаблон А), 64% (шаблон С), 45% (композиционное покрытие ОУНТ/ серебряная микросетка). Различное увеличение сопротивления сетчатыми покрытиями, сформированными при помощи различных шаблонов, может быть объяснено различиями в плотности сетки. Повышенная устойчивость композиционного покрытия объясняется шунтирующим эффектом углеродных нанотрубок.

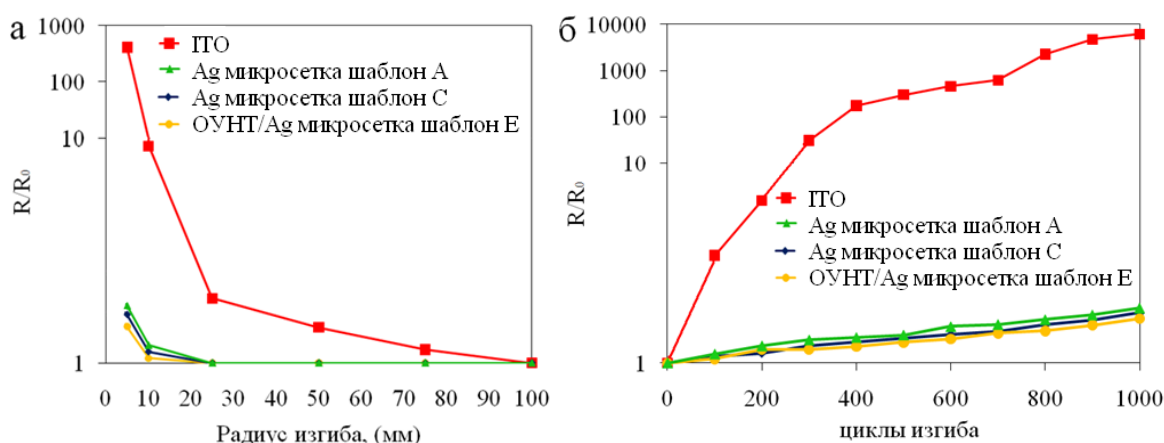


Рисунок 67 – Зависимость нормированного поверхностного сопротивления рассмотренных покрытий от радиуса изгиба (а) и от количества циклов изгиба (б)



При радиусе изгиба 5 мм сопротивление пленки ИТО увеличилось в 411 раз, потеряв функциональность. Дальнейший изгиб сетчатых покрытий приводит к деформации ПЭТ подложки, что приводит к многочисленным разрывам сетчатого покрытия.

Для исследования стабильности покрытий в условиях эксплуатации контрольные образцы подвергались 1000 циклам изгиба с радиусом 15 мм (рис. 67б). За время испытаний сетчатые 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/□ – полная потеря функциональности.

Стоит заметить, что параметры механической стабильности значительно превосходят параметры коммерческого ИТО покрытия. Механические параметры микросетчатых ППП сопоставимы с покрытиями, сформированными альтернативными методами [143, 148].

Для микросетчатых ППП важна однородность по сопротивлению для обеспечения равномерного контакта к рабочему слою. Для исследования карты сопротивления на сетчатое покрытие толщиной 200 нм на основе шаблона D через маску напылялось пятнадцать пар серебряных щелевых контактов (ширина контактов – 7 мм, ширина щели между контактными площадками – 2 мм). Карта сопротивлений представлена на рис. 68а, стоит отметить высокую однородность поверхностного сопротивления по подложке, отклонение не превышает 10%. В случае систем с крупной ячейкой (шаблон F) разброс увеличивается до 30-40% вследствие того, что между каждой парой контактов находится различное количество микропроводников. ППП, полученные при помощи шаблона на основе ячеистых пленок кремнезёма, имеют однородность, сравнимую с сетчатыми покрытиями, полученными при помощи фотолитографии [159].

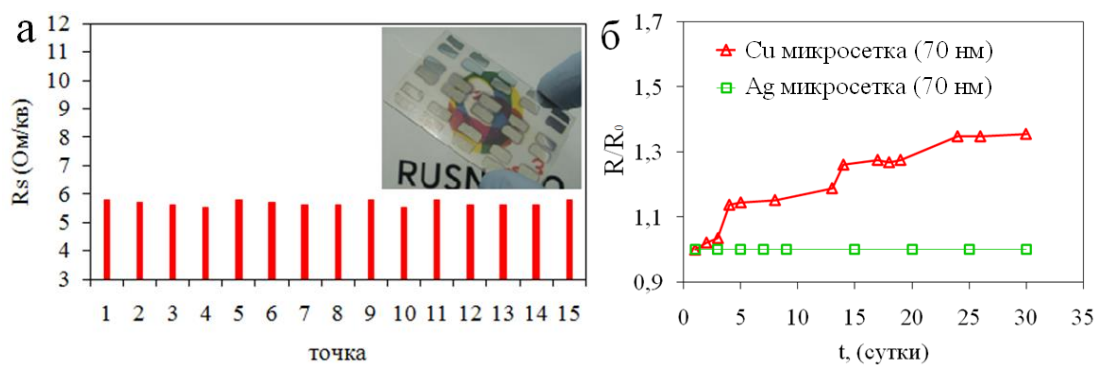


Рисунок 68 – Карта однородности микросетчатого покрытия (шаблон D) (а); стабильность во времени микросетчатых покрытий на основе различных металлов (б)

Химическая стабильность микросетчатых ППП в условиях атмосферы зависит от толщины и природы металлического слоя (рис. 68б). В случае, когда в качестве материала микросетки выступало серебро (толщина 70 нм), покрытие было стабильно в течение всего времени наблюдения (30 дней). Когда в качестве материала микросетки выступала медь (70 нм), покрытие было подвержено временной деградации: за 30 дней сопротивление увеличилось на 35,5% за счет окисления атмосферным кислородом.

Полностью стабильное медное микросетчатое покрытие удастся получить при толщинах металлического слоя более 300 нм.

Следует отметить, что микросетчатое ППП на основе серебра проявляло стабильность даже в условиях омического нагрева, что позволяет использовать их в качестве прозрачных и гибких ИК-нагревателей.

Прозрачные ИК-нагреватели имеют существенную практическую ценность, активно применяясь в качестве антиобледенительных покрытий в авиации и судоходстве. Микросетчатые ППП на гибких носителях можно наклеивать на рабочие прозрачные поверхности, что существенно снижает затраты на производство антиобледенительных стекол [208].

Для исследования микросетчатых ППП в качестве прозрачных ИК-нагревателей через образцы пропускался ток, резистивно нагревая их. Температура сетчатой структуры определяет излучаемую длину волны

согласно закону Вина ( $\lambda_{\max} = A/T$ ). Плотность излучения определяется согласно закону Стефана-Больцмана и пропорциональна  $\sim T^4$ .

Термограммы измерялись при помощи тепловизора марки Testo 875-2. В качестве исследуемых систем были выбраны серебряные микросетчатые покрытия на подложках из ПЭТ (толщина подложки 125 мкм, площадь 25 см<sup>2</sup>) и стекла (толщина подложки 1 мм, площадь 25 см<sup>2</sup>). Микросетчатые структуры формировались при помощи шаблона D с толщиной серебра 200 нм, поверхностное сопротивление покрытий составило 5,7 Ом/□ (покрытие на ПЭТ) и 5,3 Ом/□ (покрытие на стекле). На рис. 69 показаны термограммы (а и в) и температурные профили (б и г) покрытий на ПЭТ и стекле.

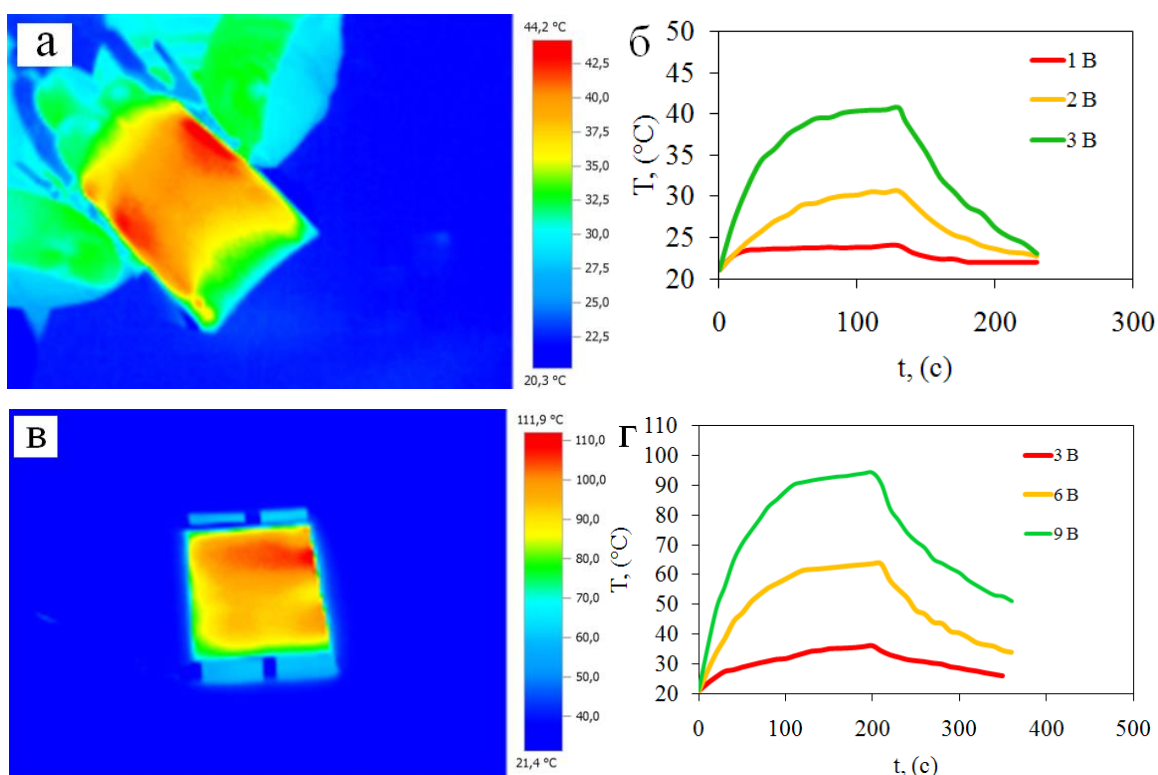


Рисунок 69 – Термограммы микросетчатых покрытий на ПЭТ (а) и стекле (в) соответственно; температурные профили микросетчатых покрытий при различной рассеиваемой мощности для покрытий на ПЭТ (б) и стекле (г)

Термограммы демонстрируют нагрев высокой однородности по всей площади исследуемого покрытия (рис. 69а и 69в). Разброс в 3-4°С, что, видимо, связано с флуктуациями поверхностного сопротивления покрытий. Скорость нагрева покрытия обусловлена параметрами подложки, как тепловыми (теплоёмкость и теплопроводность материала), так и геометрическими (толщина) [209]. Время выхода на плато для покрытия на ПЭТ составляет 50-60 секунд, в случае покрытия на стекле время прогрева увеличивается до 110-120 секунд. ИК-нагреватель на ПЭТ подложке характеризуется быстрым термическим откликом – менее 100 сек.

При напряжении 3 В ток через образец на ПЭТ составляет 0,52 А, что позволяет нагревать покрытие до 40°С. Удельная тепловая мощность, рассеянная на покрытии, составила 0,06 Вт/см<sup>2</sup>. В случае микросетчатого покрытия на стекле при напряжении 9 В ток через сетчатое покрытие составлял 1,69 А, покрытие нагревалось до 94,2°С. Удельная тепловая мощность, рассеянная на покрытии, составила 0,6 Вт/см<sup>2</sup>.

Как показано в работе [209] увеличить эффективность микросетчатых ИК-нагревателей (время отклика, удельное тепловыделение) можно посредством заполнения диэлектрических областей проводящими объектами, например, ПЭДОТ:ПСС.

Для исследования термической стабильности микросетчатых покрытий были исследованы сетки толщинами 100, 200 и 300 нм (все покрытия формировались при помощи шаблона А). Сетчатые покрытия отжигались в вакууме при различных температурах (100-500°С). Длительность каждого отжига составляла 1 час. При температурах до 200°С сетчатые покрытия всех толщин сохраняют стабильность, наблюдается небольшое уменьшение сопротивления покрытий (порядка 10-20%), связанное с благоприятным воздействием отжига на микроструктуру металла (рис. 70в).

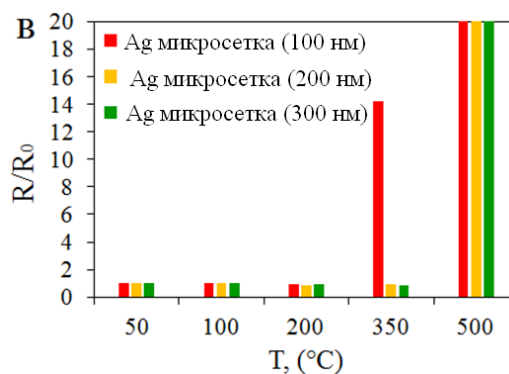
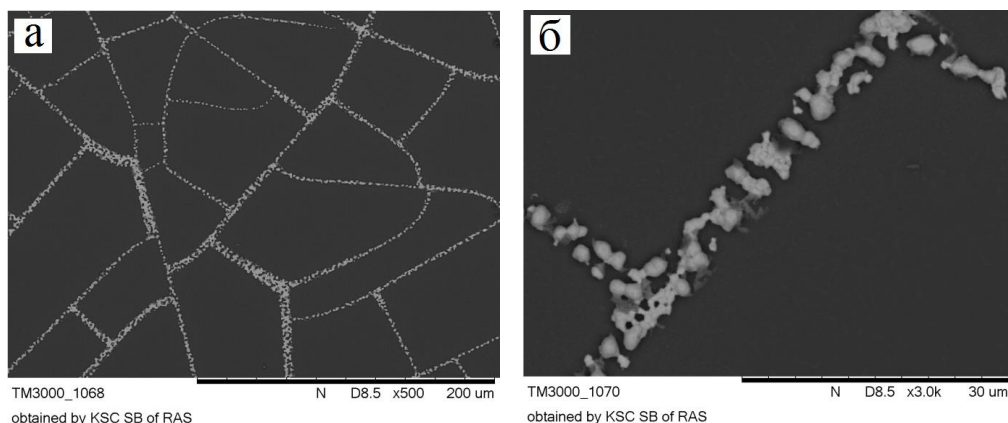


Рисунок 70 – Результат высокотемпературного отжига (500°C) микросетчатой структуры толщиной 300 нм (а и б); зависимость нормированного сопротивления микросетчатых структур от температуры отжига (в)

Повышение температуры отжига до 350°C приводит к деградации микросетчатой структуры толщиной 100 нм, поверхностное сопротивление увеличивается в 14,1 раза. Сетчатые структуры, имеющие большую толщину серебра, остаются стабильны.

Отжиг при 500°C приводит к необратимым морфологическим изменениям микросетчатой структуры, связанным с плавлением сеток и образованием неперколированной капельной структуры (рис. 70а и 70б).

### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

Основным результатом настоящей главы является получение функциональных серебряных микросетчатых ППП на основе всей выборки самоорганизованных шаблонов.

Первая группа шаблонов позволила получить микросетчатые покрытия с низким поверхностным сопротивлением менее 10 Ом/□ при прозрачности >80%. Наиболее перспективными шаблонными структурами с точки зрения практического использования являются шаблоны на основе золь кремнезёма с  $n_H=1,5$ , позволяющие получать сетчатые покрытия с поверхностным сопротивлением 1,3 Ом/□ при прозрачности 77,3% (шаблон А) и 4,1 Ом/□ при прозрачности 85,7% (шаблон С).

Вторая группа шаблонов на основе золь кремнезёма, модифицированных глицерином, позволила получить микросетчатые покрытия с высокой прозрачностью, высокого оптического качества (сравнимого с пленками наноструктурированных ППП). Параметры покрытий составили 8,1 Ом/□ при прозрачности 87,4% (шаблон Е) и 54,2 Ом/□ при прозрачности 95,8% (шаблон F).

Композиционные покрытия с квазисплошной структурой ОУНТ/Ag сетка представляют собой эффективную электродную платформу для устройств гибкой электроники и полимерной фотовольтаики.

Сетчатые ППП обладают высокой устойчивостью к механическим и термическим воздействиям, сохраняя функциональность даже при малой величине радиуса изгиба (5 мм) и высоких температурах (> 200°C).

## ГЛАВА 4 ЖИДКОФАЗНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ

### ППП

Возможность заполнения трещин шаблона из жидкой фазы способствует значительному удешевлению разрабатываемого технологического подхода. В настоящее время большое внимание уделено возможности формирования сплошных и сетчатых ППП из коллоидной фазы при помощи печатных [210] и темплатных [211] методов. Для формирования проводящих дорожек используются суспензии серебряных наночастиц [212], ОУНТ [213], вОГ [214].

В первой части главы исследуется возможность структурирования пленок ОУНТ посредством заполнения трещин самоорганизованных шаблонов на основе чистого золя кремнезёма с  $pH=1$  коллоидной дисперсией. Структурирование пленок ОУНТ позволяет увеличить прозрачность покрытий относительно сплошных пленок при одинаковом значении поверхностного сопротивления.

Вторая часть главы посвящена формированию композиционных сетчатых покрытий типа ядро-оболочка посредством гальванического наращивания медной оболочки на серебряную сетчатую затравку.

#### 4.1. Структурирование пленок одностенных углеродных нанотрубок при помощи самоорганизованных шаблонов

##### 4.1.1. Методика формирования пленок одностенных углеродных нанотрубок посредством ультразвукового распыления коллоидного раствора

На настоящий момент пленки ОУНТ формируются широким спектром методов (раздел 1.5.2). В работах [70, 215] показана возможность формирования пленок ОУНТ посредством УЗ распыления коллоидной

дисперсии, полученные пленки имеют значительно более высокое качество нежели пленки, полученные стандартным спрей-методом.

Методика формирования пленок ОУНТ при помощи УЗ распыления позволяет решить проблему макроскопических неоднородностей [216].

В качестве УЗ распылителя использовался ультразвуковой ингалятор модели "РОТОР" Муссон-1М, рабочая частота 2,64 МГц. В процессе распыления происходит формирование и отрыв микрокапель с поверхности коллоидного раствора. Размер капель имеет различное наполнение, которое сильно зависит от степени агрегации коллоида. Размер капель находится в диапазоне 3-5 мкм. Аэрозоль ОУНТ подается в рабочую камеру, где разбивается потоком воздуха о подложку [216]. На рис. 71а показана схема стенда для формирования тонких пленок ОУНТ.

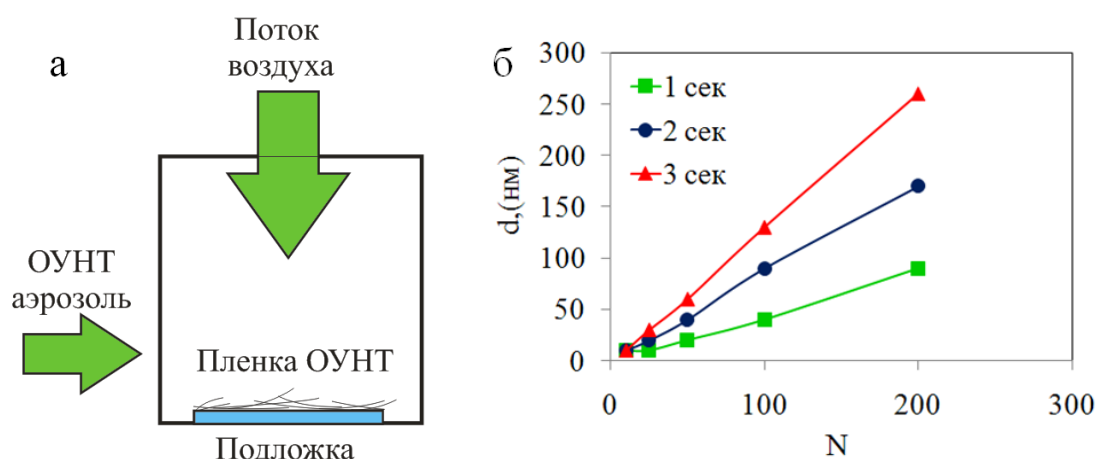


Рисунок 71 – Схема формирования пленок ОУНТ модифицированным spray-методом (а); оценочные зависимости толщины пленок ОУНТ от времени напуска ОУНТ аэрозоля [216] (б)

Главными параметрами контроля получаемых пленок являются концентрация коллоида и время напуска аэрозоля. На рис. 71б показаны расчетные значения толщины пленок ОУНТ в зависимости от количества итераций осаждения для стабильного коллоидного раствора с концентрацией нанотрубок  $1 \cdot 10^{-3}$  г/л при различном времени напуска (1, 2 и 3 секунды)



[216]. Увеличение времени напуска аэрозоля ведет к коалесценции капель, в результате которой на подложке появляются микроскопические неоднородности, значительно влияющие на поверхностное сопротивление пленок ОУНТ.

В качестве материала для формирования пленок ОУНТ были использованы карбоксилированные ОУНТ, полученные методом электродугового испарения на катализаторе Ni/Y. Нанотрубный материал предоставлен А.В. Крестининым (ИПХФ РАН, ООО «Углерод ЧГ»), содержание ОУНТ порядка 90%, средний диаметр нанотрубок 1,5 нм. Степень агрегации низкая, материал представляет собой тяжи нанотрубок длиной 2-10 мкм и радиусом до 10 нм.

#### 4.1.2 Формирование структурированных пленок одностенных углеродных нанотрубок и исследование их свойств

Для получения структурированных пленок ОУНТ были выбраны шаблоны на основе золя кремнезёма с  $pH=1$ , с толщинами жидкой пленки золя 36,6 мкм (рис. 49а – шаблон G) и 25,2 мкм (рис. 49в – шаблон H) [217]. Данный тип шаблонов выбран прежде всего из-за сочетания широких трещин, имеющих ширину больше, чем длина нанотрубных жгутов и крупных ячеек.

Это позволит минимизировать дефектность структурированных пленок ОУНТ, возникающую при использовании целевых шаблонов для синтеза ППП (глава 3) и связанную с формированием батутных нанотрубных структур (рис. 72а и 72б), а также сплошных тяжей ОУНТ вдоль граней шаблона (рис. 72в и 72г).

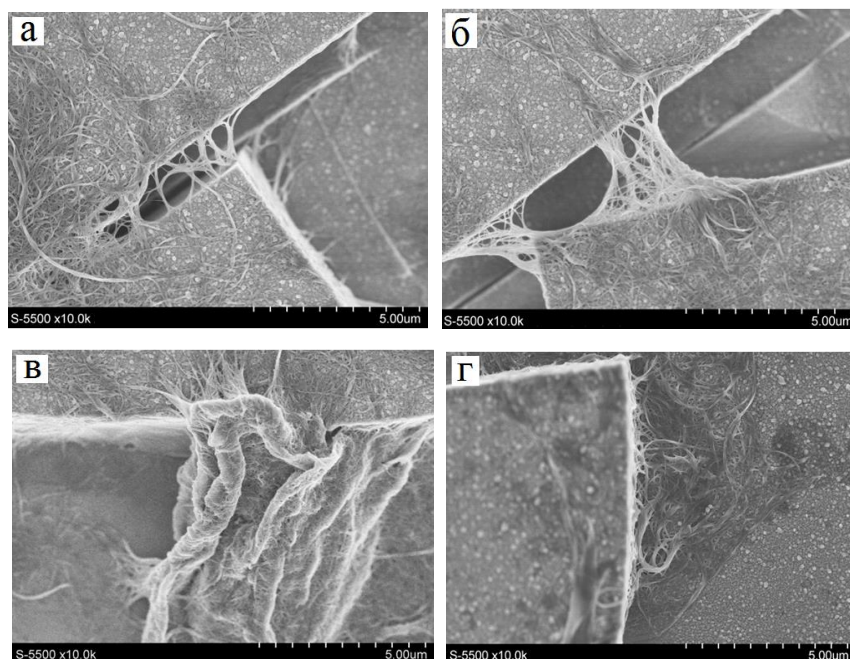


Рисунок 72 – Дефекты, возникающие при формировании структурированных пленок ОУНТ: батутообразные дефекты (а и б), тяжести вдоль граней шаблона (в и г)

Процесс формирования структурированных пленок ОУНТ состоит из шести этапов.

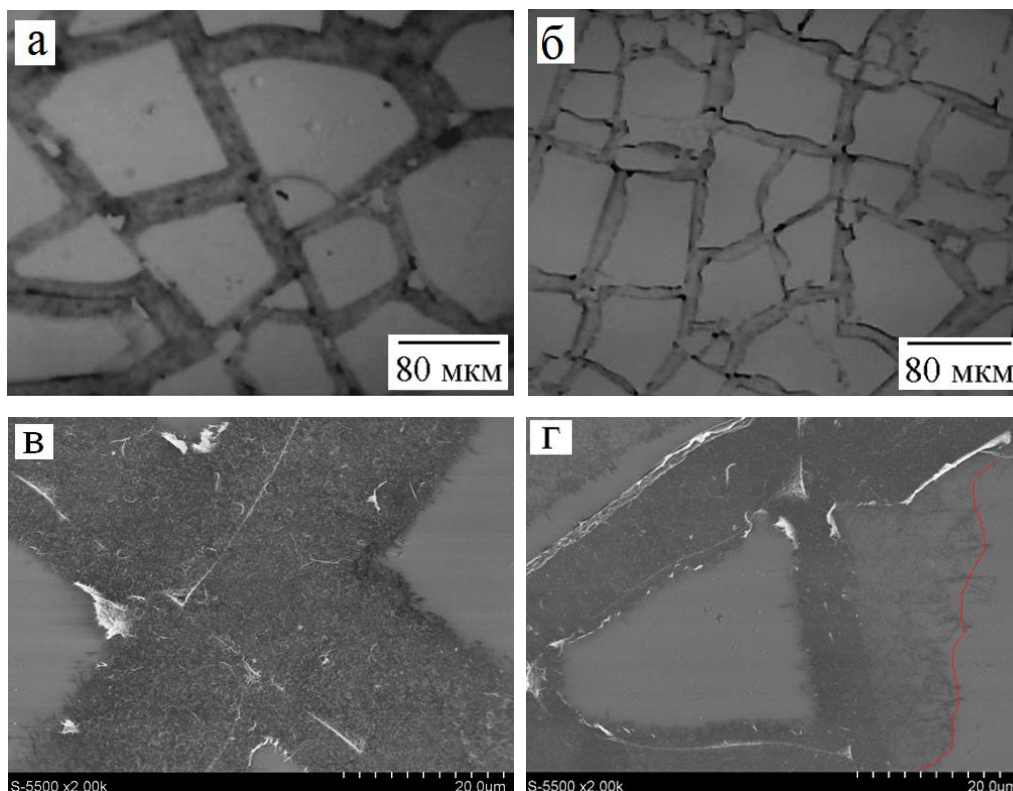
Первые два этапа – это синтез самоорганизованных шаблонов (процесс описан в главе 2), пленки формировались на подложках из щелочного стекла площадью 4 см<sup>2</sup>.

Третий этап – УЗ распыление коллоида ОУНТ на шаблонные структуры. Пленки ОУНТ формировались ультразвуковым распылением водного коллоида ОУНТ, стабилизированного цетилтриметиламмония бромидом (СТАВ), концентрация  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л, подробнее методика описана в работе [216]. В работе формировались пленки ОУНТ четырех толщин (50, 100, 150 и 200 итераций). Длительность единичного напуска аэрозоля составляла 2 секунды. После каждой итерации система сушилась в течение 15 секунд. Четвертый этап – селективное удаление кремнеземных ячеек с избытком ОУНТ при помощи низкоадгезионной липкой ленты (альтернативная методика удаления шаблона).

На пятом этапе для удаления следов СТАВ структурированные пленки ОУНТ отжигались на воздухе при  $400^{\circ}\text{C}$  в течение пяти минут. Затем пленки подвергались легированию посредством обработки в парах  $\text{HNO}_3$  (марка ОС.Ч., ЗАО «Химреактивснаб») в течение 1 часа. Легирование позволяет увеличить проводимость пленок в 7-8 раз, что согласуется с работой [82].

На рис. 73 показаны структурированные пленки ОУНТ толщиной 200 итераций, полученные при помощи шаблонов двух типов.

Шаблон Г имеет толщину  $8,9 \pm 0,5$  мкм при средней длине нанотрубок 2-10 мкм и позволяет получать качественные структурированные пленки ОУНТ (рис. 73а) за счет того, что нанотрубкам сложнее образовать на его боковых гранях сплошные пленки. Толщина  $6,7 \pm 0,2$  мкм (шаблон Н) приводит к более частому формированию сплошных тяжей ОУНТ на некоторых гранях. Полученные структурированные пленки имеют больше разрывов (рис. 73б), что мешает достигать низких значений поверхностного сопротивления ( $<1$  кОм/□).



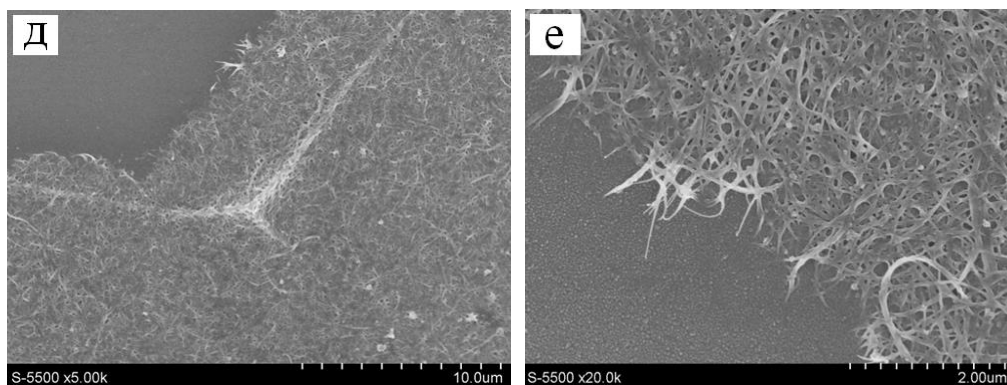


Рисунок 73 – Пленки ОУНТ, структурированные при помощи шаблона G (а и в), шаблона H (б и г); увеличенное изображение ОУНТ дорожки (шаблон G) [217]

Дополнительным преимуществом структурированных пленок ОУНТ относительно сплошных является капиллярное уплотнение ОУНТ в трещинах шаблона, эффект аналогичен (однако существенно слабее) уплотнению нанотрубок при структурировании пленки в матрице коллоидного кристалла [211]. На рис. 73 (д, е) показана микроструктура дорожки из ОУНТ. Структурированные пленки ОУНТ имеют более плотную структуру, чем сплошные. В результате чего снижается контактное сопротивление между нанотрубками.

На рис. 74а представлены спектральные зависимости оптического пропускания пленок ОУНТ, структурированных при помощи шаблона G, и сплошных пленок толщинами 200 итераций до экспонирования парами азотной кислоты (кривые 1 и 3) и после (кривые 2 и 4). Электронным переходам между особенностями ван Хофа в плотности состояний одномерных систем соответствуют пики поглощения  $\lambda^{S11}=1873$  нм и  $\lambda^{S22}=1036$  нм для полупроводниковых и  $\lambda^{M11}=712$  нм для металлических нанотрубок [219]. Допирование пленок приводит к изменению спектральных зависимостей оптического пропускания: полностью пропадает пик  $S_{11}$  и значительно снижается интенсивность пика  $S_{22}$ .

Причиной изменения спектров является сдвиг уровня Ферми в валентную зону, который оказывается ниже первой сингулярности ван Хофа для полупроводниковых нанотрубок. В результате происходит опустошение энергетических уровней, и электронные переходы между сингулярностями ван Хофа становятся невозможными [89].

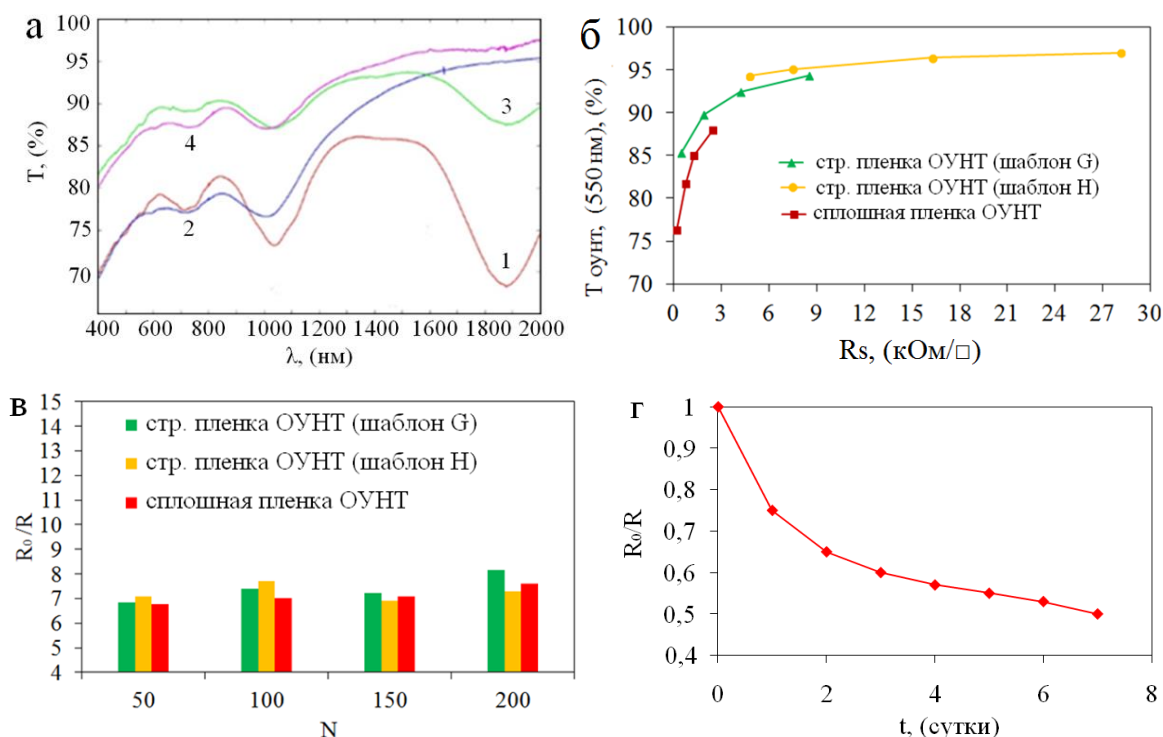


Рисунок 74 – Спектральная зависимость оптического пропускания сплошной пленки ОУНТ и структурированной при помощи шаблона G толщинами 200 итераций (а); зависимость оптического пропускания от величины поверхностного сопротивления для пленок трех типов (б); относительное изменение сопротивления пленок ОУНТ за счет допирования (в); деградация проводимости пленки ОУНТ, структурированной при помощи шаблона G (г)

Структурированная пленка ОУНТ толщиной 200 итераций имеет прозрачность на 10% выше, чем сплошная пленка ОУНТ такой же толщины.

Поверхностное сопротивление пленки ОУНТ, структурированной при помощи шаблона G, толщиной 200 итераций, составляет 490 Ом/□. В случае сплошной пленки такой же толщины поверхностное сопротивление равно

210 Ом/□. Общая площадь, занимаемая дорожками, около 40%. Из чего можно сделать вывод, что дополнительный выигрыш порядка 100 Ом/□ для структурированной пленки ОУНТ связан с капиллярным уплотнением ОУНТ в трещинах шаблона.

На рис. 74б представлена зависимость оптической прозрачности от величины поверхностного сопротивления. Для структурированных пленок на основе шаблона Н толщиной 200 итераций удалось добиться наименьшего поверхностного сопротивления 4,8 кОм/□ при прозрачности 94%. Высокое поверхностное сопротивление объясняется большим количеством дефектов, связанных с разрывом нанотрубных дорожек. Наиболее наглядно преимущество структурированных пленок проявляется при сравнении пленки ОУНТ (шаблон G) толщиной 200 итераций, имеющей поверхностное сопротивление 494 Ом/□ при прозрачности 85,4%, и сплошной пленки ОУНТ толщиной 150 итераций, имеющей поверхностное сопротивление 648 Ом/□ при прозрачности 81,2%.

#### 4.2 Формирование композиционных микросетчатых покрытий типа «ядро-оболочка» и исследование их свойств

Формирование композиционной сетчатой структуры типа «ядро-оболочка» посредством гальванического осаждения [220, 221] либо спонтанного восстановления металла на сетчатой затравке [222] является малозатратным подходом к формированию ППП с низким значением поверхностного сопротивления.

Главные требования, выдвигаемые к затравочным микросетчатым структурам, – это узкие дорожки (<2 мкм) и крупные ячейки (>100 мкм), такая геометрия затравочной микросетчатой структуры дает возможность формирования композиционных покрытий с поверхностным сопротивлением менее 1 Ом/□ и прозрачностью более 85%.

В литературе в основном учтен только один критерий – малая ширина элементов сетчатых затравок ( $\sim 100$  нм) [220]. Поэтому при гальваническом осаждении металла проводимость композиционной системы растет медленнее, чем уменьшается прозрачность, в результате чего лучшие литературные параметры композиционных покрытий типа «ядро-оболочка» составляют: для композита Ag/Sn –  $8,5 \text{ Ом}/\square$ , 90%, для Cu/Sn –  $11,2 \text{ Ом}/\square$ , 91% [220].

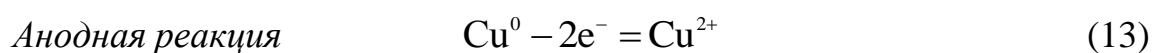
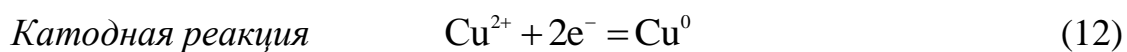
Для формирования композиционных микросетчатых структур типа «ядро-оболочка» были выбраны затравки на основе шаблонов, полученных при помощи зольей кремнезёма, модифицированных глицерином (шаблон E и шаблон F), с толщиной серебра 70 нм. Шаблоны E являются удачной затравочной системой, имея ширину дорожки  $1,2 \pm 0,3$  мкм и средний размер ячейки  $58,6 \pm 19,4$  мкм. Затравки на основе шаблона F имеют еще более перспективное сочетание ширины серебряной дорожки ( $0,8 \pm 0,2$  мкм) и среднего размера ячейки ( $164,2 \pm 68,1$  мкм). Микросетчатые затравки имели среднее поверхностное сопротивление порядка 20-25  $\text{Ом}/\square$  (шаблон E) и 130-150  $\text{Ом}/\square$  (шаблон F). Площадь подложек составляла  $25 \text{ см}^2$ .

Для гальванического формирования медной оболочки на серебряных микросетчатых затравках использовалась методика гальванического осаждения меди с использованием растворимого анода. Для формирования медной оболочки использовался стандартный электролит меднения. Композиция имела состав на 100 мл воды:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 20 гр,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 3,5 мл,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 3,5 мл (все реактивы ЗАО «Химреактивснаб») [223]. В качестве растворимого анода использовалась медная фольга.

Распространённой методикой формирования однородного гальванического покрытия являются импульсные режимы, в которых применяется чередование катодных и анодных импульсов. На равномерность распределения тока существенное влияние оказывает шероховатость поверхности. Как правило, локальная плотность тока сильно зависит от шероховатости поверхности: на микровыступах плотность тока выше, чем на

впадинах. Следовательно, при осаждении шероховатость возрастает. Это обстоятельство существенно влияет на адгезию вследствие образования пустот и полостей в осажденной пленке. Импульсные режимы позволяют получать гальваническое покрытие высокой однородности с малым размером зерна. В работе использовались переменные импульсы различной длительности и интенсивности, при катодном импульсе на сетчатой затравке шло осаждение меди в течение 8,1 мс при напряжении 0,3 В. Анодная часть импульса имела длительность 1,9 мс при напряжении 1,3 В (интенсивное травление неоднородностей, формирующихся на гранях затравочных дорожек) [224]. Подобная комбинация сигналов позволяет формировать более однородную медную оболочку вокруг серебряной затравки.

В рассматриваемом процессе на сетчатом электроде протекают реакции восстановления (12) и окисления (13) меди, ионы кислотного остатка не принимают участия в электрохимической реакции [225].



Так как количество ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе остаётся постоянным, можно говорить о неизменной концентрации серной кислоты, что свидетельствует о равномерном расходе анода [225].

Параметры сигнала для затравок двух типов были неизменны, в экспериментах варьировалось время осаждения 8-15 секунд для затравок на основе шаблона Е и 40-60 секунд для затравок на основе шаблона F.

В таблице 8 приведены основные параметры осаждения и основные характеристики композиционных покрытий типа «ядро-оболочка».

Гальваническое наращивание медной оболочки позволяет значительно уменьшить сопротивление микросетокна один-два порядка, вся линейка покрытий имела поверхностное сопротивление  $<1 \text{ Ом}/\square$ . Максимальные

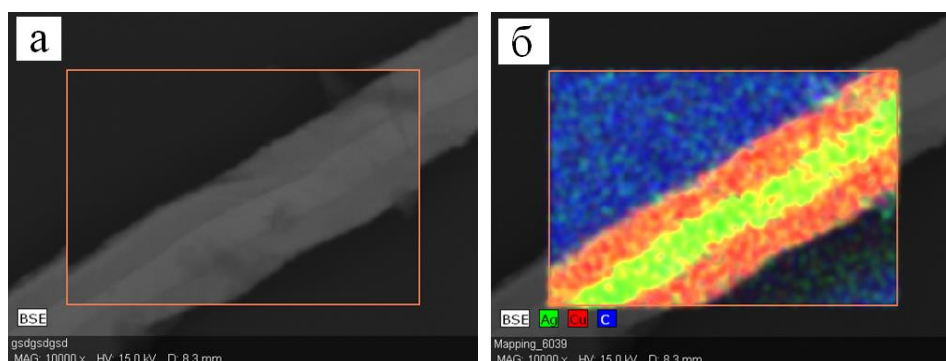


толщины микросеток составили  $1,1\pm 0,1$  мкм (затравка на основе шаблона E) и  $2,3\pm 0,3$  мкм (затравка на основе шаблона F). С точки зрения практического применения наиболее интересны покрытия – №1 (шаблон E) и № 4 (шаблон F).

Таблица 8 – Параметры композиционных покрытий типа «ядро-оболочка»

Образец	$R_{seed}$ , Ом/□	t, сек	$R_{c-s}$ , Ом/□	h, мкм
№ 1 шаблон E	22,4	8	0,5	$0,7\pm 0,1$
№ 2 шаблон E	21,7	12	0,3	$0,9\pm 0,1$
№ 3 шаблон E	24,9	15	0,2	$1,1\pm 0,1$
№ 4 шаблон F	135,6	40	0,7	$1,5\pm 0,2$
№5 шаблон F	138,1	50	0,5	$1,9\pm 0,2$
№6 шаблон F	147,5	60	0,3	$2,3\pm 0,3$

На рис. 75 показаны СЭМ изображения (рис. 75а) и элементный анализ (рис. 75б) участка микросетчатого покрытия типа «ядро-оболочка». Интерфейс системы ядро-оболочка имеет высокую однородность, что объясняется выбранной методикой формирования медной оболочки.



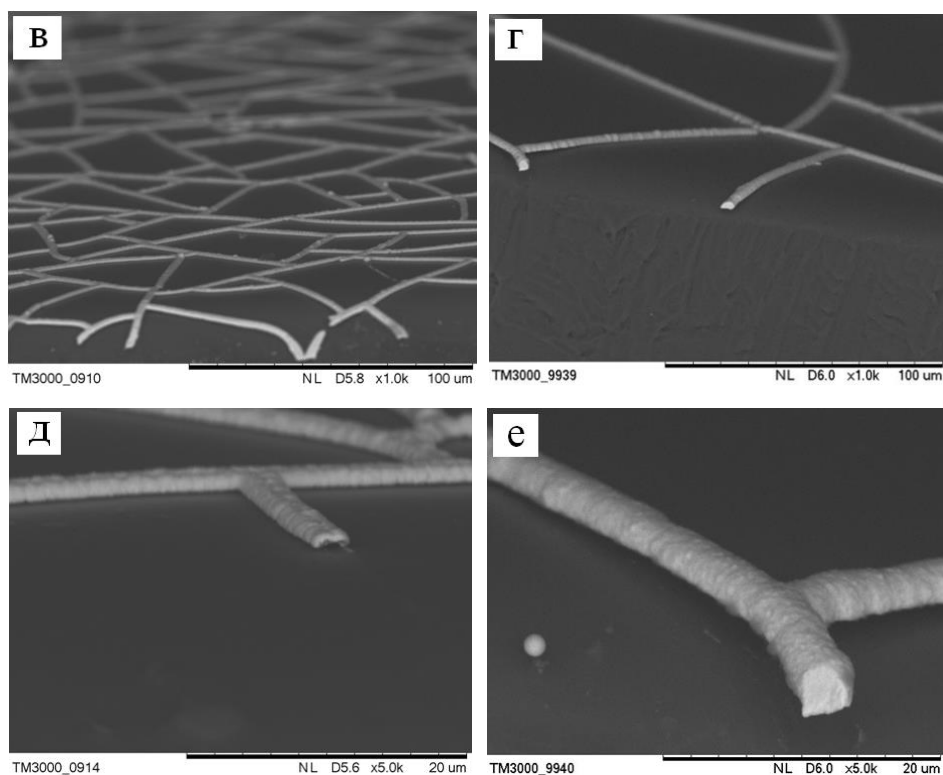


Рисунок 75 – Структура (а) и элементный анализ (б) композиционного микросетчатого покрытия типа ядро-оболочка; изображение композиционных микросетчатых покрытий типа ядро-оболочка, полученных при помощи затравок на основе шаблона Е (в и д) и шаблона F (г и е)

Гальваническое наращивание медной оболочки на затравочной структуре позволяет формировать однородное покрытие, структурные элементы которого имеют сечение более 1 мкм (рис. 75в и 75е). Микросетчатые композиционные покрытия типа «ядро-оболочка» являются аналогами системы микроволокон, полученных в работе [149], и способны обеспечивать высококачественный прозрачный контакт для систем фотовольтаики.

Спектральное пропускание микросетчатых затравок и композиционных покрытий типа «ядро-оболочка», полученных при помощи различных шаблонов в диапазоне 400-800 нм, показаны на рис. 76а. Микросетчатые затравки имеют оптическое пропускание на длине волны 550 нм – 90,8% (шаблон Е) и 95,7% (шаблон F) соответственно. После наращивания медной

оболочки прозрачность покрытий снижается до 81,9% (шаблон Е; 0,5 Ом/□) и 91,6% (шаблон F; 0,5 Ом/□) (рис. 76а).

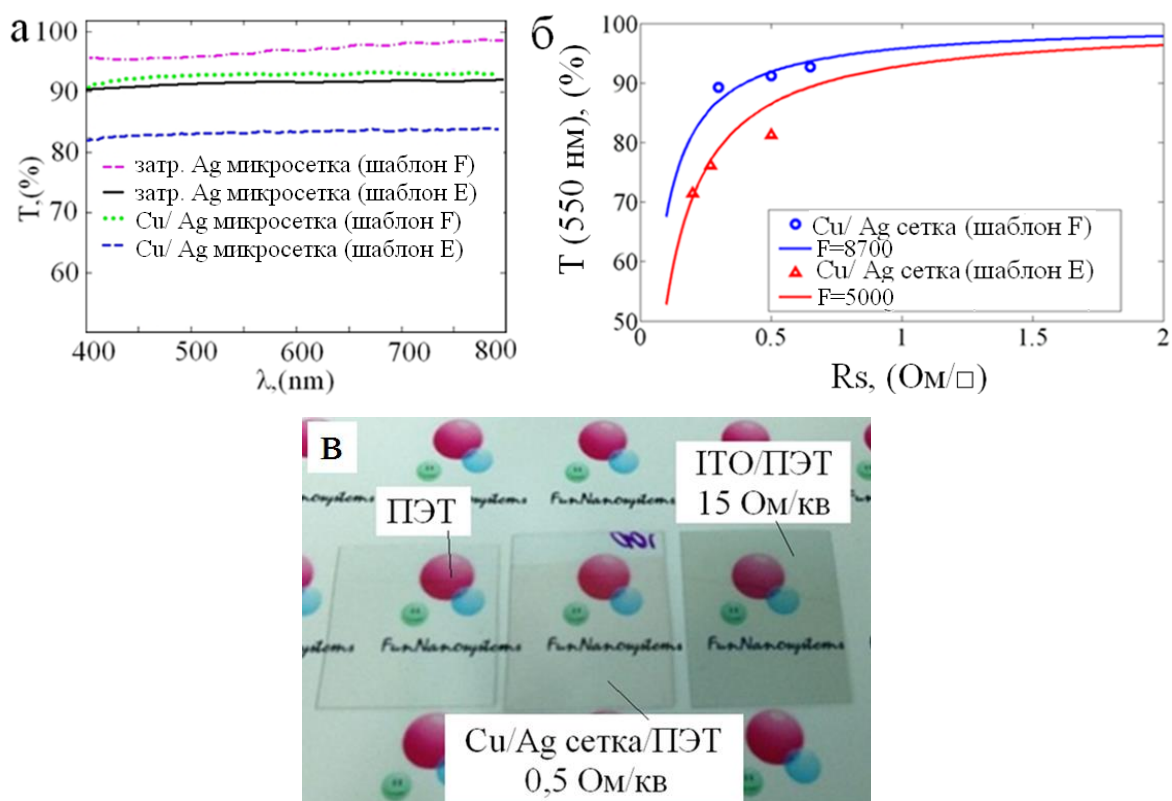


Рисунок 76 – Спектральное пропускание микросетчатых затравок и композитов типа «ядро-оболочка» (а); аппроксимация экспериментальных точек при помощи уравнения 11 (б); сравнение композиционного микросетчатого покрытия типа «ядро-оболочка» с коммерческим ИТО [202] (в)

Максимальное время формирования медной оболочки на микросетчатой затравке на основе шаблона Е составило 15 секунд, за это время прозрачность уменьшилась с 90,5% до 71,4%, причиной подобного уменьшения прозрачности является тот факт, что дорожка растет не только в высоту, но и в ширину, тем самым влияя на прозрачность существеннее, чем влияет увеличение толщины слоя напыляемого металла (глава 3). Шаблон F имеет средний размер ячейки приблизительно в 2 раза больше, чем шаблон E, вследствие чего наращивание медной оболочки приводит к менее

значительному уменьшению прозрачности. За 60 секунд формирования медной оболочки прозрачность покрытия уменьшилась с 96,1% до 89,7%.

Посредством аппроксимации графических зависимостей «поверхностное сопротивление-прозрачность» при помощи выражения 11 получены величины  $F = \sigma_{dc} / \sigma_{opt}$  двух типов композиционных покрытий. Зависимости довольно хорошо аппроксимируются, вследствие чего каждая композитная сетчатая структура может быть охарактеризована общим параметром  $\sigma_{dc} / \sigma_{opt}$ . На рис. 76б приведена аппроксимация экспериментальных результатов композиционных микросетчатых покрытий типа «ядро-оболочка» на основе двух типов шаблонов. Для покрытий на основе шаблона E величина  $\sigma_{dc} / \sigma_{opt}$  составляет 5000. Для покрытий на основе шаблона F величина  $\sigma_{dc} / \sigma_{opt}$  составила 8700.

Учет двух факторов (большой размер ячейки и узкая трещина) в совокупности позволяет формировать композиционные микросетчатые покрытия типа «ядро-оболочка», сочетающие в себе низкое поверхностное сопротивление ( $\sim 0,7$  Ом/□) и высокую оптическую прозрачность (92,8%).

Прямое использование микросетчатых покрытий в фотовольтаике неэффективно [149, 226] вследствие наличия обширных областей с полным отсутствием проводящей фазы (области размером 50-150 мкм). Для повышения эффективности сетчатых ППП формируются композитные электродные структуры посредством аддитивного добавления проводящих слоёв, позволяющих существенно повысить эффективность электродной системы.

В качестве функциональных слоёв, обеспечивающих электрический контакт, в областях с отсутствием металлизации выступают: оксидные материалы (композит ZnO/Ag НП – 8 Ом/□, 91,9%) [226], проводящие полимеры (композит ПЭДОТ:ПСС/Ag НП – 10,7 Ом/□, 84,3%) [227], ОУНТ [228], ОГ [110], графен (композит графен/Ag сетка – 3 Ом/□, 80%) [155].

Во всех рассмотренных композитных покрытиях сетчатая часть ответственна за низкое поверхностное сопротивление, а углеродсодержащая

часть (ОУНТ, графен, проводящие полимеры) обеспечивает однородность токового контакта по подложке.

В работе [226] показано, что формирование тонкой пленки ZnO на сетке Ag НП позволяет увеличить КПД солнечного элемента с 0,029% (Ag НП) до 6,37% (ZnO/Ag НП), в случае ИТО электрода КПД составил 5,32%. Таким образом очевидно, что модификация электродов является одним из направлений повышения эффективности солнечных элементов, как органических, так и твердотельных.

На рис. 77 показаны примеры композитных электродных структур (полученные в нашей лаборатории) функциональными слоями толщиной 50 нм: ПЭДОТ:ПСС (рис. 77а и 77б) и ОУНТ (рис.77в и 77г) [228].

Композиционные покрытия на основе сетчатых структур типа «ядро-оболочка» обладают сочетанием низкого поверхностного сопротивления ( $\sim 0,5 \text{ Ом}/\square$ ) и высокой оптической прозрачности ( $> 80\%$ ).

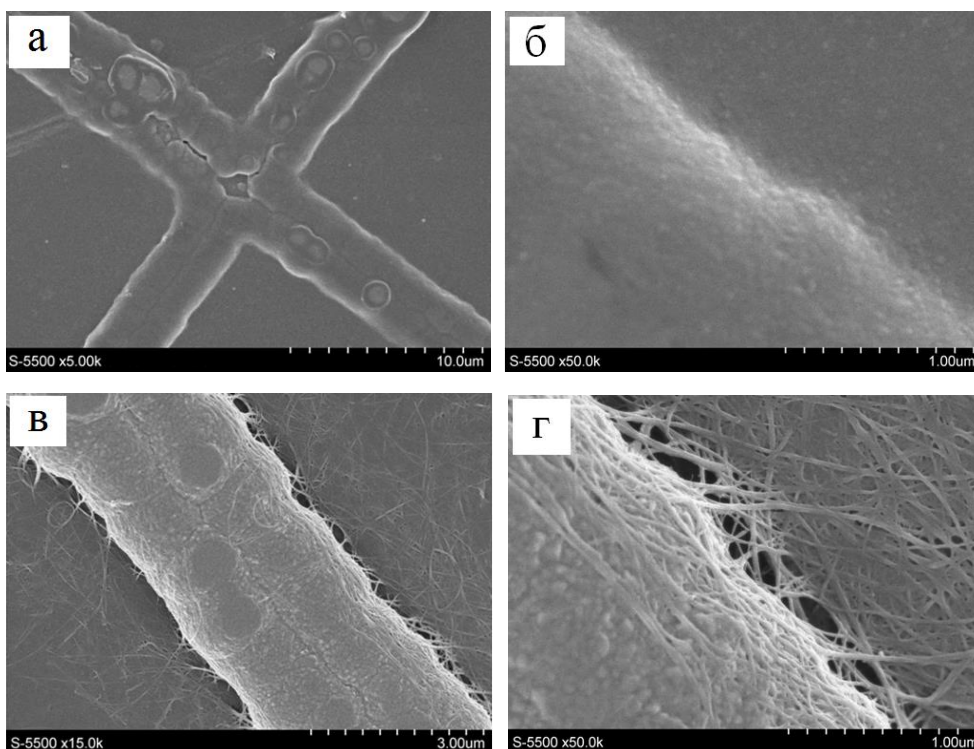


Рисунок 77 – Композитные электродные структуры для полимерной фотовольтаики и гибких OLED структур: ПЭДОТ:ПСС – Cu/Ag микросетка (а и б); ОУНТ – Cu/Ag микросетка (в и г) [228]

Композиционные покрытия могут быть использованы в качестве эффективных электродов в полимерных солнечных ячейках, а также в фотоэлектрохимических ячейках на основе красителей.

#### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Разработан способ структурирования пленок ОУНТ посредством заполнения самоорганизованных шаблонов их коллоидной дисперсией. Шаблон G является наиболее подходящей структурой для структурирования пленок ОУНТ, позволяя формировать покрытия с высокой целостностью дорожек из ОУНТ. Структурированные пленки ОУНТ характеризуются прозрачностью на 4-5% выше, чем сплошные пленки ОУНТ, при близком поверхностном сопротивлении.

Продемонстрирован перспективный подход к формированию микросетчатых композиционных покрытий типа «ядро-оболочка» с поверхностным сопротивлением 0,7 Ом/□ при прозрачности 92,8%. Покрытия имеют отношение  $\sigma_{dc}/\sigma_{op}$ , составляющее 5000 (затравки шаблон E) и 8700 (затравки шаблон F).

## ГЛАВА 5 КОРОЗИОННОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА/ СЕРЕБРЯНАЯ МИКРОСЕТКА

Микросетчатые покрытия на основе наиболее доступных и технологичных металлов (Cu, Ag, Al) обладают относительно низкой химической стабильностью и неприменимы в агрессивных условиях эксплуатации (электрохромные пленки). Для получения химически стабильных ППП на основе металлических микросеток используются различные варианты защиты: оксидные материалы, такие как IZO [229], AZO [230], а также тонкие пленки нитридов, например, TiN [231]. Недостатком рассматриваемого метода является то, что пассивация связана с вакуумными процессами, что значительно увеличивает стоимость покрытия.

В литературе также рассматривается гальваническая пассивация никелем [221] и платиной [232]. Главной проблемой этого вида защиты является пористость тонких гальванических покрытий, в результате чего со временем система теряет функциональность.

Графен является одним из наиболее перспективных материалов для создания химически стабильных композитных ППП на основе металлических сетчатых структур. В работах [15, 16, 155] продемонстрирована возможность стабилизации сетчатой структуры сплошным монослоем графена, а также при помощи наноструктурированных пленок восстановленного оксида графена [156, 233, 234].

Глава посвящена синтезу композиционных ППП посредством пассивации серебряной микросетки тонкой пленкой восстановленного оксида графена. Исследована химическая стабильность покрытий. На основе композиционных электродных систем создан прототип гибкого электрохромного сэндвича на основе виологена в качестве электрохромного агента [235].

## 5.1. Формирование и исследование композиционных покрытий восстановленный оксид графена/серебряная микросетка

Защитное покрытие формировалось на серебряной микросетке посредством спрей-распыления (описано в разделе 3.5) ОГ и его последующего восстановления.

Для формирования защитной пленки на микросетках использовался 1,5% раствор ОГ («Акко Lab», Россия), приготовленный модифицированным методом Хаммера [103]. Коллоидный раствор ОГ наносился на ПЭТ подложки с серебряной микросеткой (шаблона Е, толщина серебра составляла 70-210 нм). Толщина пленки ОГ задавалась объемом раствора на единицу площади, в работе использовались удельные концентрации ОГ – 0,005 мл/см<sup>2</sup>, 0,01 мл/см<sup>2</sup> и 0,02 мл/см<sup>2</sup>, использование более толстых пленок ОГ ведет к существенному уменьшению прозрачности композита в процессе восстановления. Температура подложки в процессе напыления составляла 110°C для предотвращения коалесценции капель коллоида (раздел 3.5).

На рис. 78а и 78б показана морфология плёнки ОГ.

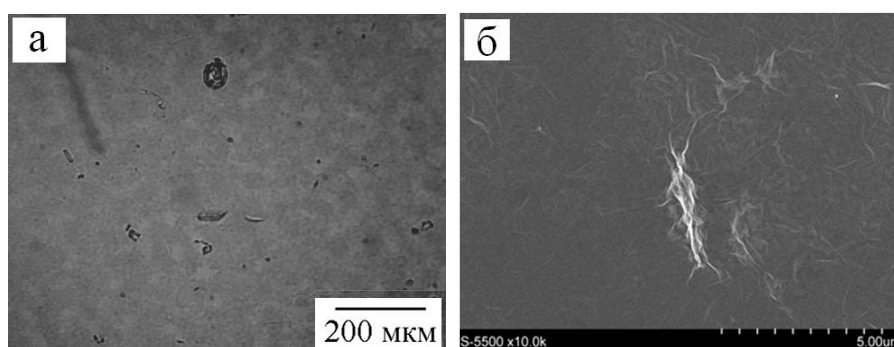


Рисунок 78 – Оптическое (а) и РЭМ (б) изображение пленки ОГ (0,02 мл/см<sup>2</sup>)

Использование толстых пленок ОГ ведет к значительной потере прозрачности. Тогда как при уменьшении толщины пленки ОГ появляются незащищенные участки микросетки, что приводит к деградации покрытия в



агрессивной среде. В таблице 7 показаны оптические и электрические параметры пленок ОГ различной толщины.

После нанесения плёнок ОГ, композиты сушились на воздухе при температуре 80°C в течение 2 часов для удаления влаги с целью формирования целостной защитной пленки в процессе восстановления ОГ.

Восстановление пленки ОГ проводилось в 0,15 М водном растворе NaBH<sub>4</sub> (ЗАО «Химреактивснаб») в течение 1 часа [106]. Уменьшение концентрации NaBH<sub>4</sub> приводит к неполному восстановлению ОГ, а увеличение концентрации способствует существенному увеличению дефектности защитного покрытия восстановленного оксида графена.

После восстановления композиты промывались дистиллированной водой и сушились на воздухе в течение часа при температуре 70°C [235].

В таблице 9 показаны основные параметры пленок вОГ различной толщины.

Таблица 9 – Оптические и электрические параметры защитных пленок

№ образца	C, мл/см <sup>2</sup>	T <sup>ОГ</sup> (550 нм), %	T <sup>вОГ</sup> (550 нм), %	R <sub>s</sub> <sup>вОГ</sup> , кОм/□
1	0,005	98,6±0,2	95,7±0,3	128,3±25,4
2	0,01	97,7±0,5	92,5±0,5	25,7±5,7
3	0,02	95,4±0,5	89,1±0,5	14,4±2,5

В процессе восстановления пленка ОГ значительно теряет прозрачность и изменяет цвет с желто-коричневого до темно-серого. Приемлемым вариантом для пассивации микросетчатого покрытия является защитная пленка вОГ толщиной 0,01 мл/см<sup>2</sup> со средней прозрачностью 92,5±0,5% (рис. 79а). Пленка вОГ имеет значительно более крутой спад прозрачности в диапазоне 400-600 нм.

На рис. 79б приведены КР-спектры ОГ и вОГ. Согласно данным Раман спектроскопии в спектрах ОГ и вОГ присутствуют два главных пика: G-линия, характеризующая колебания системы sp<sup>2</sup> углеродных связей

( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ) (графитоподобная зона), и 2D-линия ( $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ ), являющаяся обертоном D-линии (дефектная зона) ( $\sim 1330 \text{ см}^{-1}$ ). Появление D-линии для образцов ОГ и ВОГ свидетельствует об образовании дефектной структуры по отношению к графиту, а появление правильного пика в области  $2700 \text{ см}^{-1}$  – о малом числе слоев в структуре ВОГ [103].

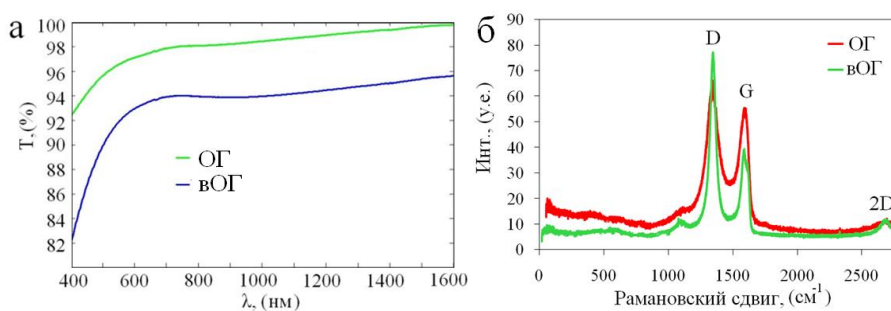


Рисунок 79 – Спектральная прозрачность пленок ОГ и ВОГ ( $0,01 \text{ мл/см}^2$ ) (а); КР-спектры пленок ОГ и ВОГ (б)

Как ранее обсуждалось, уменьшение соотношения пиков G/D с 0,83 до 0,48 свидетельствует о почти двукратном увеличении плотности дефектов в ВОГ относительно исходного ОГ.

СЭМ изображения элементов серебряной микросетки и композиционного покрытия показаны на рис. 80а и 80б соответственно. На рис. 80б видно конформное покрытие дорожек микросетки тонкой пленкой ВОГ.



Рисунок 80 – Морфология покрытий: микросетчатого (а) и композиционного(б); оптическое пропускание композиционного покрытия на основных этапах тех. процесса (в)

Спектральное оптическое пропускание системы на основных технологических этапах в диапазоне 400-800 нм показано на рис. 80в. Микросетчатое покрытие с толщиной 140 нм имеет прозрачность 89,1% при величине поверхностного сопротивления 12,3 Ом/□. При нанесении на серебряную микросетку пленки ОГ толщиной 0,01 мл/см<sup>2</sup> прозрачность снижается до 86,3% при той же величине поверхностного сопротивления, в процессе восстановления пленки ОГ прозрачность композиционного покрытия уменьшается до 82,2%. Покрытие имеет равномерный спектр пропускания в рассматриваемом диапазоне, интегральная прозрачность композитной системы вОГ/ серебряная микросетка выше, чем у системы ИТО на ПЭТ. В результате чего композитная система имеет лучшее оптическое качество, чем пленка ИТО на ПЭТ.

Параметры микросетчатых ППП с различными вариациями толщин серебра и вОГ представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Оптические и электрические параметры композиционных покрытий вОГ/серебряная микросетка

Покрытие	$h^{Ag}$ , нм	$R_s$ , Ом/□	T (550 нм), %
вОГ(0,01 мл/см <sup>2</sup> )/ Ag микросетка	140	12,3	82,2
вОГ(0,01 мл/см <sup>2</sup> )/ Ag микросетка	210	8,1	78,7
вОГ(0,02 мл/см <sup>2</sup> )/ Ag микросетка	140	14,7	75,2

## 5.2 Химическая стабильность композиционных покрытий восстановленный оксид графена/серебряная микросетка

Химическая стабильность серебряных микросетчатых покрытий в химически агрессивных условиях является важнейшей характеристикой для практически важных приложений: таких как электрохромные покрытия

[233, 238]. Защитная пленка ВОГ позволяет сохранять целостность и функциональность покрытий в химически агрессивной среде.

Для изучения химической стабильности покрытий, системы экспонировались 4% водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  (ЗАО «Химреактивснаб») [236]. Металлическое серебро активно сульфидируется в водном растворе с образованием нерастворимого сульфида серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

Экспонирование микросетчатого покрытия раствором сульфида натрия полностью растравливает серебряную сетчатую структуру в течение 1 минуты (рис. 81а).

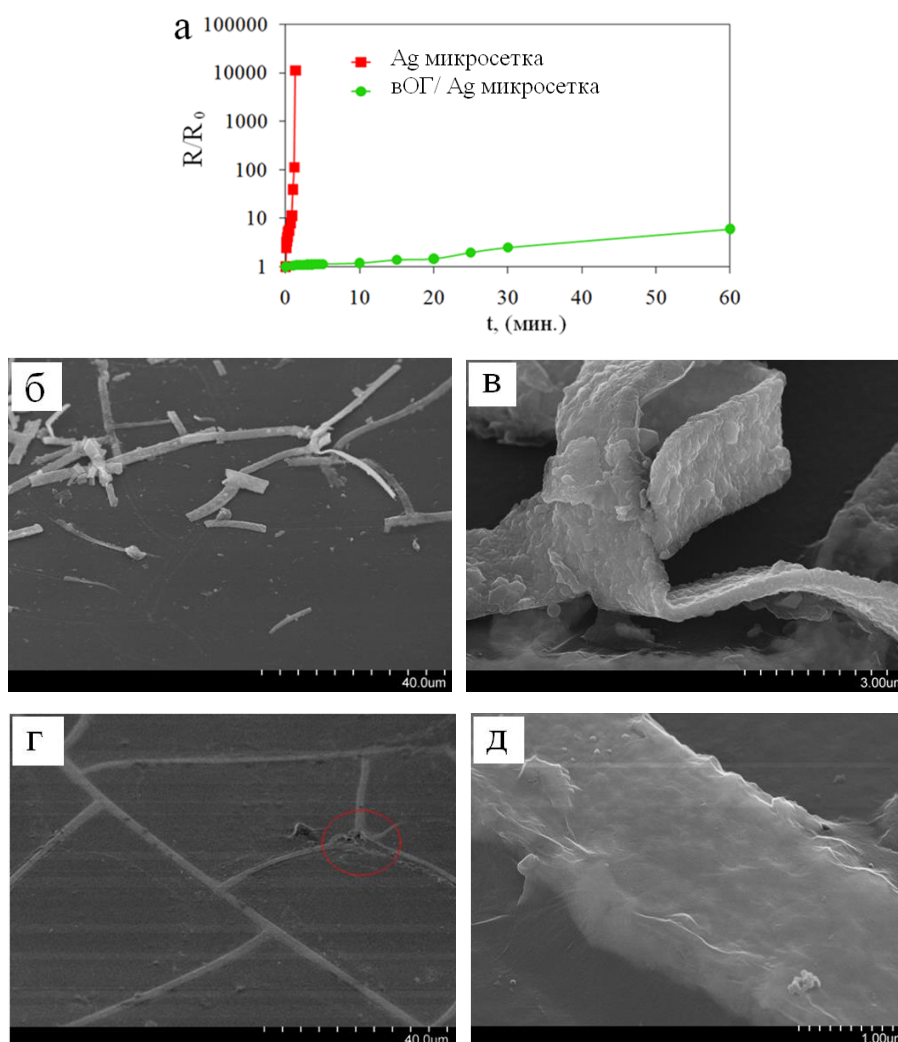


Рисунок 81 – Стабильность микросетчатого и композиционного покрытий в 4 % водном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  (а); морфология микросетчатого (б и в) и композиционного(г и д) покрытий после коррозионных испытаний

Композиционное покрытие вОГ/серебряная микросетка после воздействия в течение 30 минут увеличивает поверхностное сопротивление с 8,3 Ом/□ до 28,4 Ом/□, а после 60 минут – до 54,6 Ом/□ (рис. 81а). Пассивация пленкой вОГ демонстрирует существенное увеличение стабильности в агрессивной среде относительно незащищенного сетчатого покрытия.

Медленная деградация проводимости композиционного покрытия связана с медленной диффузией ионов  $\text{HS}^-$  через защитный слой вОГ к микросетчатому покрытию. Главной причиной неполной герметичности пленки вОГ является увеличение её дефектности в процессе восстановления. Вероятно, что более мягкое восстановление пленки ОГ (восстановление в НІ [108]) позволит повысить барьерные свойства пленки вОГ.

Морфология сетчатых и композиционных покрытий после экспонирования раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  представлена на рис. 81. Незащищенное серебряное микросетчатое покрытие после взаимодействия с травителем темнеет, теряя механическую целостность (рис. 81б и 81в). В то время как композиционное покрытие полностью сохраняет свою целостность.

### 5.3 Композиционные покрытия восстановленный оксид графена/серебряная микросетка как прозрачные электроды для гибких электрохромных сэндвич-структур на основе виологена

Композиционные покрытия тестировались в качестве электродов в тонкой электрохромной сэндвич-структуре. Электроды имели следующие параметры: 11,4 Ом/□ при прозрачности 81,4% и 11,7 Ом/□ при прозрачности 82,1% соответственно.

Электрохромный сэндвич был изготовлен на основе коммерческой полимерной электрохромной композиции следующего состава: 1,2% 1,1'-дибензил-4,4'-дипиридиний диперхлората (катодная компонента), 0,5% 1,1'-

диэтилферроцена (анодная компонента), 33,8% сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты в пропиленкарбонате (полимерная матрица) [237] (электрохромная композиция изготовлена специалистами ООО «iGlass», Новосибирск, все компоненты производства «Sigma Aldrich», США).

Капля электрохромной композиции наносилась на один из электродов, накрывалась сверху другим и помещалась на один час под пресс (давление 1 кг/см<sup>2</sup>). Толщина слоя электрохромной композиции задавалась спейсерами и составляла 100 мкм. Суммарная толщина электрохромного сэндвича составила 350 мкм, а его прозрачность – 60% на длине волны 550 нм.

Электрохромный эффект в виологенах связан с обратимым восстановлением атомов азота в пиридиновых кольцах [238, 239, 240] (рис. 82).

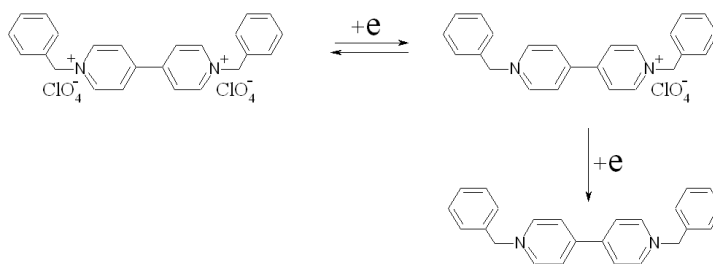


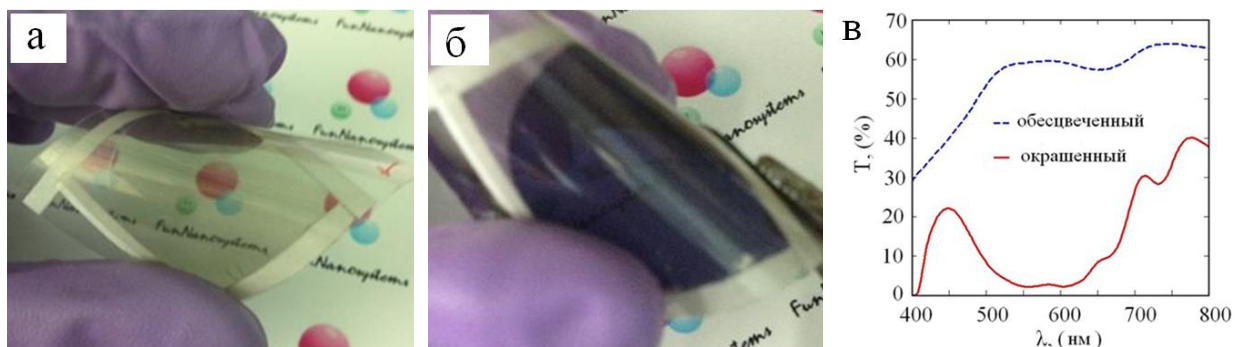
Рисунок 82 – Механизм окислительно-восстановительных реакций в молекуле виологена [240]

Схематическое изображение окислительно-восстановительных превращений в молекуле 1,1'-дибензил-4,4'-дипиридиний диперхлората показывает, что в процессе восстановления атомов азота в пиридиновых кольцах происходит отщепление перхлорат ионов ( $\text{ClO}_4^-$ ), являющихся сильными окислителями. Механизм коррозионного действия на серебряное микросетчатое покрытие связан с электрохимическим окислением серебра перхлорат ионами.

При подаче напряжения +1,5 В сэндвич-структура окрашивается в насыщенный синий цвет в течение 25 секунд. Полярность первичного импульса не имеет значения, так как электрохромная реакция протекает во всем объеме сэндвича, а не на одном из электродов, как в слоистых электрохромных ячейках. При смене полярности происходит обесцвечивание ячейки за 30 секунд. Длительное время отклика обусловлено толщиной слоя электрохромной композиции (100 мкм). На рис. 83а и 83б показано обесцвеченное и окрашенное состояние электрохромной ячейки. Важным фактом является то, что в процессе окрашивания ячейки нет градиентной цветовой структуры, связанной с сетчатостью электродов, вследствие того, что пленка вОГ обеспечивает равномерный токовый контакт к электрохромной композиции.

На рис. 83в показаны спектральные зависимости оптического пропускания электрохромной ячейки в обесцвеченном и окрашенном состояниях. Максимальная разность оптического пропускания наблюдается на длине волны 550 нм и составляет  $\Delta T=56\%$ . Варьирование напряжения позволяет управлять степенью затемнения электрохромного сэндвича.

Электрохромное устройство на основе композиционных электродов вОГ/серебряная микросетка демонстрирует стабильную работу в течение длительного времени, как в режиме постоянного включения, так и в режиме циклирования, в то время как электрохромный сэндвич с прозрачными электродами на основе незащищенной сетчатой структуры начинает активно деградировать уже на первых минутах функционирования (рис. 83г).



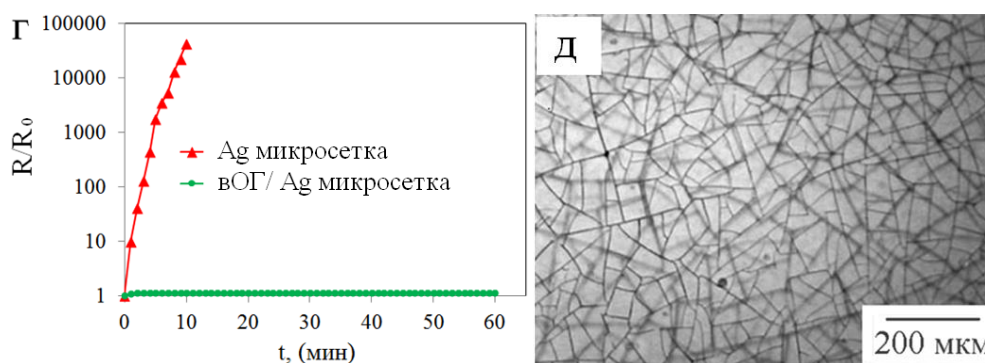


Рисунок 83 – Обесцвеченное (а) и окрашенное (б) состояния электрохромного сэндвича; спектральное оптическое пропускание сэндвича в обесцвеченном и окрашенном состояниях (в); стабильность покрытий в электрохромном сэндвиче (г); микрофотография электрохромного сэндвича в проходящем свете (д)

Микрофотография электрохромного устройства в проходящем свете (рис. 83д) демонстрирует неперiodическое наложение сетчатых структур друг на друга, в результате чего система не имеет муарового узора, что улучшает оптическое качество электрохромного устройства. Это является одним из преимуществ использования квазилитографических шаблонов.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

Реализована легко масштабируемая методика синтеза ППП с повышенной химической и механической стабильностью на основе композита вОГ/серебряная сетка. Покрытия сочетают в себе низкое поверхностное сопротивление ( $12,3 \text{ Ом}/\square$ ), относительно высокую оптическую прозрачность (82,2%), а также высокую химическую и механическую стабильность. Композитные покрытия тестировались в качестве электродов для гибких электрохромных сэндвич-структур на основе виологена.

Электрохромная сэндвич-структура с композитными прозрачными электродами имела разность прозрачности между окрашенным и



обесцвеченным состояниями порядка 56% на длине волны 550 нм. Система стабильно функционировала как в постоянном, так и в циклическом режиме. Также стоит отметить, что сэндвич-структура на основе композитных электродов, полученных при помощи квазилитографических шаблонов, лишена одного из главных недостатков систем на основе электродов, сформированных традиционными методами литографии, – муарового узора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении изложены следующие основные результаты настоящей диссертационной работы:

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 золь глицирином 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 подожках.

4. Демонстрирована 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% р-р Na<sub>2</sub>S) и электрохимической коррозии.

Продемонстрирована функциональность композиционных покрытий в качестве стабильных прозрачных электродов в электрохромной сэндвич-структуре на основе виологена.

Основные результаты исследований по теме диссертации опубликованы в работах [194, 208, 216, 217, 231, 235].

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору А. И. Лямкину за помощь в написании диссертации и

ценные замечания по работе. Автор выражает благодарность к.т.н., н.с. «Отдела молекулярной электроники» КНЦ СО РАН С. В. Хартову за предложенную тему диссертационной работы и неоценимую помощь на всех этапах; к.т.н., с.н.с. кафедры «Квантовой физики и наноэлектроники» МИЭТ М. М. Симунину за ценные замечания и обсуждение результатов работы; инженеру ИФ СО РАН И. В. Немцеву за проведение исследований с помощью сканирующей электронной микроскопии; инженеру ИФ СО РАН М. Н. Волочаеву за проведение исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа; к.ф.-м.н., с.н.с. ИФ СО РАН А.С. Александровскому за проведение оптических измерений; к.ф.-м.н., с.н.с. ИФ СО РАН А. С. Крылову за исследование образцов методом КР спектроскопии. Автор выражает признательность коллегам по лаборатории Ю. В. Фадееву, Ф. С. Иванченко, А. В. Шиверскому и Д. В. Карповой за содействие и неоценимую помощь на всех этапах диссертационного исследования.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ППП – прозрачные проводящие покрытия
- ППО – прозрачные проводящие оксиды
- ИТО – оксид индия, допированный оловом
- AZO – оксид цинка, допированный алюминием
- FTO – оксид олова, допированный фтором
- CVD – химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition)
- ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки
- ПАВ – поверхностно активные вещества
- SDS – додецилсульфонат натрия
- SDBS – додецилбензосульфат натрия
- СТАВ – цетилтриметиламмония бромид
- ПММА – полиметилметакрилат
- ОГ – оксид графена
- вОГ – восстановленный оксид графена
- НП – нанопроволоки
- ПВП – поливинилипирролидон
- ЭГ – этиленгликоль
- ПВС – поливиниловый спирт
- МВ – микроволокно
- НИЛ – наноимпринт литография
- ПДМС – полидиметилсилоксан
- ТЭОС – тетраэтоксисилан
- ХРС – химические регуляторы сушки
- ОС. Ч. – особо чистый
- Ч. – чистый
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- УЗ ванна – ультразвуковая ванна

ПЭТ – полиэтилентерефталат

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

КР спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния света

ПЭДОТ: ПСС – поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат

ВАХ – вольт-амперная характеристика

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dodabalapur, A. Organic and polymer transistors for electronics/ A. Dodabalapur// *Materials Today*. – 2006. – V. 9. – № 4. – P. 24-30.
2. Lee, J. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel/J. Lee, P. Lee, H. Lee, D. Lee, S. S. Lee, S. H. Ko// *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 6408-6414.
3. Park, S. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics/ S. Park, M. Vosguerichian, Z. Bao// *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 1727-1752.
4. Novoselov, K. S. A roadmap for graphene/ K. S. Novoselov, V.I.Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab K. Kim// *Nature*. – 2012. – V. 490. – P. 192-200.
5. Ji, Q. Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: engineered substrates from amorphous to single crystalline/ Q. Ji, Y. Zhang, Y. Zhang Z. Liu // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 2587-2602.
6. Park, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology/ N.-G. Park// *Mater. Today*. – 2015. – V. 18. – № 2. – P. 65-72.
7. Официальный сайт компании «ООО Хевел» [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.hevelsolar.com/> – Загл. с экрана.
8. Narasimhan, V. K. Hybrid metal semiconductor nanostructure for ultrahigh optical absorption and low electrical resistance at optoelectronic interfaces/ V. K. Narasimhan, T. M. Hymel, R. A. Lai, Y. Cui// *ACS Nano*. – 2015. – V. 9. – № 11. – P. 10590-10597.
9. Официальный сайт компании «iGlass-technology» [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://iglass-technology.com/> – Загл. с экрана.
10. Kaltenbrunner, M. Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility/ M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Głowacki, T. Sekitani, T.

Someya, N. S. Sariciftci, S. Bauer// Nat. Communication. – 2012. – V. 3. – P. 770.

11. Park, K.T. 13,2% efficiency Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cell using a transfer-imprinted Au mesh electrode /K.T. Park, H.-J. Kim, M.-J.Park, J.-H. Jeong, J. Lee, D.-G. Choi, J.-H. Lee, J.-H. Choi// Sci. Rep. – 2015. – V. 5. – № 12093.

12. Liang, J. Silver nanowire percolation network soldered with graphene oxide at room temperature and its application for fully stretchable polymer light-emitting diodes/ J. Liang, L. Li, K. Tong, Z. Ren, W. Hu, X. Niu, Y. Chen, Q. Pei// ACS Nano. 2014. V. 8. № 2. P. 1590-1600.

13. S. Kim, H.-J. Kwon, S. Lee, H. Shim, Y. Chun, W. Choi, J. Kwack, D. Han, M.S. Song, S. Kim, S. Mohammadi, I.S. Kee, S.Y. Lee/ Low-power flexible organic light-emitting diode display device// Adv. Mater. – 2011. – V. 23. – № 31. – P. 3511-3516.

14. An, B. W. Stretchable and transparent electrodes using hybrid structures of graphene–metal nanotrough networks with high performances and ultimate uniformity/ B. W. An, B. G. Hyun, S.-Y. Kim, M. Kim, M.-S. Lee, K. Lee, J. B. Koo, H. Y. Chu, B.-S. Bae, J.-U. Park// Nano Lett. – 2014. – V. 14. – № 11. – P. 6322-6328.

15. Lee, M.S. High-performance, transparent, and stretchable electrodes using graphene–metal nanowire hybrid structures / M.S. Lee, K. Lee, S.-Y. Kim, H. Lee, J. Park, K.-H. Choi, H.-K. Kim, D.-G. Kim, D.-Y. Lee, S. W. Nam and J.-U. Park // Nano Lett. – 2013. – V. 13. – № 6. – P. 2814-2821.

16. Lee, S.-K. Stretchable graphene transistors with printed dielectrics and gate electrodes/ S.-K. Lee, B. J. Kim, H. Jang, S. C. Yoon, C. Lee, B. H. Hong, J. A. Rogers, J. H. Cho, J.-H. Ahn// Nano Lett. – 2011. – V. 11. – № 11. – P. 4642-4646.

17. Официальный сайт компании «OCSiAl» [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://ocsial.com/ru/>. – Загл. с экрана.



18. Hecht, D.S. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures /D. S. Hecht, L. Hu, G. Irvin// *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – № 13. – P. 1482-1513.
19. Ye, S. Metal nanowire networks: the next generation of transparent conductors/ S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, B. J. Wiley// *Adv. Mater.* – 2014. – V.26. – № 39. – P. 6670-6687.
20. Huang, X. Graphene-based electrodes/X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, J. Liu, H. Zhang// *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – № 45. – P. 5979-6004.
21. 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.
22. Manivannan, S. Properties of surface treated transparent conducting single walled carbon nanotube films / S. Manivannan, J. H. Ryu, H. E. Lim, M. Nakamoto, J. Jang, K. C. Park // *Mater. Sci. - Mater. Electron.* – 2009. – № 21. – P. 72.
23. Kramer, I. J. Efficient spray-coated colloidal quantum dot solar cells/ I. J. Kramer, J. C. Minor, G. Moreno-Bautista, L. Rollny, P. Kanjanaboos, D. Kopilovic, S. M. Thon, G. H. Carey, K. W. Chou, D. Zhitomirsky, A. Amassian, E. H. Sargent// *Adv. Mater.* – 2014. – V. 27. – № 1. – P. 116-121.
24. Singh, N. Paintable battery/N. Singh, C. Galande, A. Miranda , A. Mathkar, W. Gao, A.L. M. Reddy, A. Vlad, P. M. Ajayan// *Sci. Rep.* – 2012. – V. 2. – № 481.
25. Официальный сайт компании «R. D. Specialties» [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.rdspecialties.com/>– Загл. с экрана.
26. Boley, J. W. Mechanically sintered gallium–indium nanoparticles/ J. W. Boley, E. L. White, R. K. Kramer// *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – № 14. – P. 2355-2360.
27. Derby, B. Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution/ B. Derby// *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2010. – V. 40. – P. 395-414.

28. Sun, K. 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures / K. Sun, T.-S. Wei, B. Y. Ahn, J. Y. Seo, S. J. Dillon, J. A. Lewis// *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – № 33. – P. 4539-4543.
29. Minami, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes/ T. Minami// *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. – № 20. – P. 35-44.
30. Gomez, H. Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray/ H. Gomez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, D.R. Acosta// *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* – 2005. – № 87. – P.107-116.
31. Choi, B.H. Optical and electrical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO films prepared by r.f. sputtering/ B. H. Choi, H. B. Im, J. S. Song, K. H. Yoon// *Thin Solid Films.* – 1990. V. 193-194. – № 2. – P. 712-720.
32. Maldonado, A. Indium-doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray starting from zinc acetylacetonate: effect of the alcohol and substrate temperature/ A. Maldonado, M. de la Luz Olvera, S. Tirado Guerra, R. Asomoza// *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* – 2004. – № 82. – P. 75-84.
33. Liu, F.-Q. Three-dimensional conducting oxide nanoarchitectures: morphology-controllable synthesis, characterization, and applications in lithium-ion batteries/ F.-Q. Liu, H. Wu, T. Li, L. R. Grabstanowicz, K. Amine, T. Xu// *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – P. 6422-6429.
34. Boltasseva, A. Low-loss plasmonic metamaterials// A. Boltasseva, H. A. Atwater// *Science.* – 2011. – V. 331. – P. 290-291.
35. Naik, G. V. Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver/ G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, // *Adv. Materials.* – 2013. – V. 25. – № 24. – P. 3264-3294.
36. King, P.D.C. Conductivity in transparent oxide semiconductors / P.D.C. King, T.D. Veal // *J. of Phys.-Cond. Matter.* – 2011. – V. 23. – № 33. – P. 4214.
37. Willmott, P. R. Pulsed laser vaporization and deposition/ P. R. Willmott and J. R. Huber// *Rev. Mod. Phys.* – 2000. – № 72. – P. 315-328.
38. Sierros, K. A. Pulsed laser deposition of indium tin oxide films on flexible polyethylene naphthalate display substrates at room temperature / K. A. Sierros, D.

- R. Cairns, J. S. Abell, S. N. Kukureka// *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – № 10. – P. 2623-2627.
39. Viespe, C. ITO thin films deposited by advanced pulsed laser deposition / C. Viespe, I. Nicolae, C. Sima, C. Grigoriu, R. Medianu// *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515. – № 24. – P. 8771-8775.
40. Agura, H. Low-resistive and transparent AZO films prepared by PLD in magnetic field/ H. Agura, H. Okinaka, S. Hoki, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita, M. Okuda// *Electrical Eng. in Japan*. – 2005. – V. 151. – № 2. – P. 40-44.
41. Shin, J.-H. Properties of multilayer gallium and aluminum doped ZnO (GZO/AZO) transparent thin films deposited by pulsed laser deposition process/ J.-H. Shin, D.-K. Shin, H.-Y. Lee, J.-Y. Lee// *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2011. – V. 21. – P. 96-99.
42. Ou, S. L. Pulsed laser deposition of ITO/AZO transparent contact layers for GaN LED applications/ S. L. Ou, D. S. Wu, S. P. Liu, Y. C. Fu, S. C. Huang, R.H. Horng// *Opt. Express*. – 2011. – V. 19. – № 17. – P. 16244-16251.
43. Exarhos, G.J. Discovery-based design of transparent conducting oxide films/ G.J. Exarhos, X.D. Zhou // *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515. – № 18. – P. 7025-7052.
44. Kurdesau, F. Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature/ F. Kurdesau, G. Khripunov, A.F. da Cunha, M. Kaelin, A.N. Tiwari// *J. of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – V. 352. – P. 1466-1470.
45. Hong, R. ZnO:Al films prepared by reactive mid-frequency magnetron sputtering with rotating cathode/ R. Hong, S. Xu// *J. Mater. Sci. Technol*. – 2010. – V. 26. – № 10. – P. 872-877.
46. Jung, J.-H. Fabrication of IZO transparent conducting thin films by the use of magnetron sputtering equipped with ion-beam system/ J.-H. Jung, S.-J. Lee, H. S. Hwang, H. K. Baik, N.-I. Cho// *Journal of the SID*. – 2009. – V. 17. – № 9. – P. 745-750.

47. Hench, L. L. The sol-gel process/ L. L. Hench, J. K. West// *Chem. Rev.* –1990. – V. 90. – № 1. – P. 33-72.
48. Pasquarelli, R.M. Solution processing of transparent conductors: from flask to film// R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, R. O'Hayre// *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 5406-5441.
49. Song, J. A general one-pot strategy for the synthesis of high-performance transparent-conducting-oxide nanocrystal inks for all-solution processed devices/ J. Song, S. A. Kulinich, J. Li, Y. Liu, H. Zeng// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – № 2. – P. 462-466.
50. Sunde, T. O. L. Transparent and conducting ITO thin films by spin coating of an aqueous precursor solution/ T. O. L. Sunde, E. Garskaite, B. Otter, H. E. Fosshem, R. Sæterli, R. Holmestad, M.-A. Einarsrud, T. Grande// *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 15740-15749.
51. Zhou, H.-M. Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties/ H.-M. Zhou, D.-Q. Yi, Z.-M. Yu, L.-R. Xiao, J. Li// *Thin Solid Films.* – 2007. – V. 515. – № 17. – P. 6909-6914.
52. Luo, L. Microwave-assisted nonaqueous sol-gel synthesis: from Al:ZnO nanoparticles to transparent conducting films/ L. Luo, M. D. Rossell, D. Xie, R. Erni, M. Niederberger// *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2013. – V. 1. – № 1. – P. 152-160.
53. Gaspera, E. D. Low-temperature processed Ga-doped ZnO coatings from colloidal inks/ E. D. Gaspera, M. Bersani, M. Cittadini, M. Guglielmi, D. Pagani, R. Noriega, S. Mehra, A. Salleo, A. Martucci// *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – № 9. – P. 3439-3448.
54. Luo, L. High-quality transparent electrodes spin-cast from preformed antimony-doped tin oxide nanocrystals for thin film optoelectronics/ L. Luo, D. Bozyigit, V. Wood, M. Niederberger// *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – № 24. – P. 4901-4907.

55. Patil, P.S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique/ P.S. Patil// Mater. Chem. and Phys. – 1999. – V. 59. – № 3. P. 185-198.
56. Ravichandran, K. Fabrication of protective over layer for enhanced thermal stability of zinc oxide based TCO films/ K. Ravichandran, P. Ravikumar, B. Sakthivel// Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 287. – P. 323-328.
57. Pierson, H. O. Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications (Second Edition)/ H. O. Pierson.– Norwich, New York: William Andrew publishing, 1999. – 506 p.
58. Qian, X. Atomic layer deposition of Al-doped ZnO films using aluminum isopropoxide as the al precursor /X. Qian, Y. Cao, B. Guo, H. Zhai, A. Li// Chem. Vap. Deposition. – 2013. – V. 19. – P. 180-185.
59. Ikenoue, T. Fabrication and characterization of Cu<sub>2</sub>O, ZnO and ITO thin films toward oxide thin film solar cell by mist chemical vapor deposition method/ T. Ikenoue, S. Sakamoto, Y. Inui/ Phys. Status Solidi C. – 2014. – V. 11. – № 7-8. – P. 1237-1239.
60. Gordon, R. G. Criteria for choosing transparent conductors/ R. G. Gordon// MRS Bulletin. – 2000. – V. 25. – № 08. – P. 52-57.
61. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon /S. Iijima// Nature. – 1991. – V. 354. – № 6348. – P. 56-58.
62. Раков, Э.Г. Неорганические наноматериалы: учебное пособие/ Э.Г. Раков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 477 с.
63. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок/ Э.Г. Раков// Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 41-59.
64. Journet, C. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique/C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer// Nature. – 1999. – V. 388. – P. 756-758.
65. Lambert, J. M. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes/ J. M. Lambert, P. M. Ajayan, P. Bernier, J. M. Planeix, V. Brotons, B. Coq, J. Castaing// Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 226. – № 3-4. – P. 364-371.

66. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон/ Э.Г. Раков// Рос. хим. ж. – 2004. – Т. XLVIII. – № 5. – С. 12-20.
67. Wu, Z. Transparent, conductive carbon nanotube films/ Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler// Science. – 2004. – V. 305. – № 5688. – P.1273-1276.
68. Dan, B. Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films/ B. Dan, G. C. Irvin, M. Pasquali// ACS Nano. 2009. V. 3. № 4. P. 835-843.
69. Jo, J. W. Fabrication of highly conductive and transparent thin films from single-walled carbon nanotubes using a new non-ionic surfactant via spin coating / J. W. Jo, J. W. Jung, J. U. Lee, W. H. Jo// ACS Nano. – 2010. – V. 4. – № 9. – P. 5382-5385.
70. Tenent, R. C. Ultrasooth, large-area, high-uniformity, conductive transparent single-walled-carbon-nanotube films for photovoltaics produced by ultrasonic spraying/ R. C. Tenent, T. M. Barnes, J. D. Bergeson, A. J. Ferguson, B. To, L. M. Gedvilas, M. J. Heben, J. L. Blackburn// Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – № 31. – P. 3210-3216.
71. Kaskela, A. Aerosol-synthesized SWCNT networks with tunable conductivity and transparency by a dry transfer technique /A. Kaskela, A. G. Nasibulin, M. Y. Timmermans, B. Aitchison, A. Papadimitratos, Y. Tian, Z. Zhu, H. Jiang, D. P. Brown, A. Zakhidov, E. I. Kauppinen// Nano Lett. – 2010. – V. 10. – № 11. – P. 4349-4355.
72. Geng, H. Z. Dependence of material quality on performance of flexible transparent conducting films with single-walled carbon nanotubes / H. Z. Geng, K. K. Kim, K. Lee, G. Y. Kim, H. K. Choi, D. S. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, Y. Chang, Y. S. Lee, B. Kim, Y. J. Lee// Nano. – 2007. – № 2. – P. 157-167.
73. Ebbesen, T. W. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes / T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio// Nature. – 1996. – № 382. – P. 54-56.

74. Fuhrer, M. S. Crossed nanotube junctions / M. S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y. G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, P. L. McEuen // *Science*. – 2000. – V. 288. – № 5465. – P.494-497.
75. Li, S. D. Electrical properties of 0,4 cm long single-walled carbon nanotubes / S. D. Li, Z. Yu, C. Rutherglen, P. J. Burke // *Nano Lett.* – 2004. – V 4. – № 10. – P. 2003-2007.
76. Kaempgen, M. Transparent carbon nanotube coatings/ M. Kaempgen, G. S. Duesberg, S. Roth// *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – № 252. – P.425-429.
77. Li, Z. R. Does the wall number of carbon nanotubes matter as conductive transparent material? / Z. R. Li, H. R. Kandel, E. Dervishi, V. Saini, A. S. Biris, A. R. Biris, D. Lupu // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – № 5. – P. 3115.
78. Hu, L. Infrared transparent carbon nanotube thin film/ L. Hu, D. S. Hecht, G. Grüner // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V 94. – № 08. – P. 1103.
79. Pereira, L. F. C. Upper bound for the conductivity of nanotube networks/ L. F. C. Pereira, C. G. Rocha, A. Latge, J. N. Coleman, M. S. Ferreira // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – № 12. – P. 3106.
80. Kong, J. Nanotube molecular wires as chemical sensors/ J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. J. Cho, H. J. Dai // *Science*. – 2000. – V. 287. – № 5453. – P. 622-625.
81. Lee, R. S. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br/ R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley // *Nature*. – 1997. – V. 388. – P. 255-257.
82. Shin, D. W. A role of HNO<sub>3</sub> on transparent conducting film with single-walled carbon nanotubes/ D. W. Shin, J. H. Lee, Y. H. Kim, S. M. Yu, S. Y. Park, J. B. Yoo // *Nanotechnology*. – 2009. – V 20. –№ 47. – P. 5703.
83. Skakalova, V. Effect of chemical treatment on electrical conductivity, infrared absorption, and Raman spectra of single-walled carbon nanotubes/ V. Skakalova, A. B. Kaiser, U. Dettlaff-Weglikowska, K. Hrnčarikova, S. Roth // *J. Phys. Chem.* – 2005. – V. 109. – № 15. – P. 7174-7178.

84. Hecht, D. S. High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid/D. S. Hecht, A.M. Heintz, R. Lee, L. Hu, B. Moore, C. Cucksey, S. Risser// *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – № 07. – P. 5201.
85. Jackson, R. Stability of doped transparent carbon nanotube electrodes/ R. Jackson, B. Domercq, R. Jain, B. Kippelen, S. Graham // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V. 18. – № 17. – P. 2548-2554.
86. Chen, L. Enhanced solar energy conversion in Au-doped, single-wall carbon nanotube-Si heterojunction cells/ L. Chen, H. He, S. Zhang, C. Xu, J. Zhao, S. Zhao, Y. Mi, D. Yang// *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – V. 8. – P. 225-232.
87. Oh, H.S. The *p*-type doping in SWCNT transparent conductive films by spontaneous reduction potential using Ag and Ni/ H.S. Oh, K. Shin, S. J. Lee, D. Shim, J. H. Han, J.-M. Myoung// *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – V. 548. – P. 29-33.
88. Zhou, Y. Building interconnects in carbon nanotube networks with metal halides for transparent electrodes/Y. Zhou, S. Shimada, T. Saito, R. Azumi// *Carbon*. – 2015. – V. 87. – P. 61-69.
89. Харламова, М.В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных/ М.В. Харламова// *УФН*. – 2013. – Т. 183. – № 11. – С. 1145-1174.
90. Novoselov, K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films/ K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov// *Science*. – 2004. – V. 306. – № 5696. – P. 666-669.
91. Novoselov, K.S. Two dimensional atomic crystals/ K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim// *PNAS*. – 2005. – V. 102. – P. 10451-10453.
92. Mattevi, C. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper/ C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla// *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 3324-3334.
93. Li, X. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils/ X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner,



- A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff// *Science*. – 2009. – V. 324. – № 5932. – P. 1312-1314.
94. Kim, K. S. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes/ K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong// *Nature*. – 2009. – V. 457. – P. 706-710.
95. Bae, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes/ S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima// *Nat. Nanotechnology*. – 2010. – V. 5. – № 8. – P. 574-578.
96. Nair, R. R. Fine structure constant defines visual transparency of graphene/ R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim// *Science*. – 2008. – V. 320. – № 5881. – P. 1308.
97. Li, X. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes/X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff// *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – № 12. – P. 4359–4363.
98. Khrapach, I. Novel highly conductive and transparent graphene-based conductors/ I. Khrapach, F. Withers, T. H. Bointon, D. K. Polyushkin, W. L. Barnes, S. Russo, M. F. Craciun// *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – № 21. – P. 2844-2849.
99. De, S. Are there fundamental limitations on the sheet resistance and transmittance of thin graphene films? / S. De, J. N. Coleman// *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – № 5. – P. 2713-2720.
100. Eda, G. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material/ G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla// *Nat. Nanotechnology*. – 2008. – V. 3. – P. 270-274.
101. Gilje, S. A chemical route to graphene for device applications/ S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner// *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – № 11. – P. 3394-3398.

102. Губин, С.П. Графен и родственные наноформы углерода/ С.П. Губин, С.В. Ткачев. –М.: ЛЕНАНД, 2014. – 112 с.
103. Eda, G. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics / G. Eda, M. Chhowalla// *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – № 22. – P. 2392-2415.
104. Zhang, J. Reduction of graphene oxide *via* L-ascorbic acid/ J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo// *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 1112-1114.
105. Pei, S. The reduction of graphene oxide/ S. Pei, H.-M. Cheng// *Carbon.* – 2012. – V. 50. – № 9. – P. 3210-3228.
106. Shin, H.-J. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance/ H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M.H. Jin, H.-K. Jeong, J.M. Kim, J.-Y. Choi, Y. H. Lee// *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – № 22. – P. 1987-1992.
107. Becerril, H. A. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors/ H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen// *ACS Nano.* – 2008. – V. 2. – № 3. – P. 463-470.
108. Pei, S. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids/ S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H.-M. Cheng// *Carbon.* – 2010. – V. 48. – №15. – P. 4466-4474.
109. Li, L. Inkjet-printed highly conductive transparent patterns with water based Ag-doped graphene/ L. Li, Y. Guo, X. Zhang, Y. Song// *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 19095-19101.
110. Li, S.-S. Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells/ S.-S. Li, K.-H. Tu, C.-C. Lin, C.-W. Chen, M. Chhowalla// *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – № 6. – P. 3169-3174.
111. Yun, J.-M. Solution-processable reduced graphene oxide as a novel alternative to PEDOT:PSS hole transport layers for highly efficient and stable polymer solar cells/ J.-M. Yun, J.-S. Yeo, J. Kim, H.-G. Jeong, D.-Y. Kim, Y.-J.

- Noh, S.-S. Kim, B.-C. Ku, S.-I. Na// *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – № 42. – P. 4923-4928.
112. Huo, Z. Sub-two nanometer single crystal Au nanowires/ Z. Huo, C.-K. Tsung, W. Huang, X. Zhang, P. Yang// *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – № 7. – P. 2041-2044.
113. Zhang, D. Synthesis of ultralong copper nanowires for high-performance transparent electrodes/ D. Zhang, R. Wang, M. Wen, D. Weng, X. Cui, J. Sun, H. Li, Y. Lu// *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – № 35. – P. 14283-14286.
114. Luo, B. Large-scale fabrication of single crystalline tin nanowire arrays / B. Luo, D. Yang, M. Liang, L. Zhi// *Nanoscale.* – 2010. – V. 2. – P. 1661-1664.
115. Qin, L.-X. Electrodeposition of single-metal nanoparticles on stable protein 1 membranes: application of plasmonic sensing by single nanoparticles/ L.-X. Qin, Y. Li, D.-W. Li, C. Jing, B.-Q. Chen, W. Ma, A. Heyman, O. Shoseyov, I. Willner, H. Tian, Y.-T. Long// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – № 1. – P. 140-144.
116. Lyons, P. E. High-performance transparent conductors from networks of gold nanowires/ P. E. Lyons, S. De, J. Elias, M. Schamel, L. Philippe, A. T. Bellew, J. J. Boland, J. N. Coleman// *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V. 2. – № 24. – P. 3058-3062.
117. Feliciano, J. Synthesis and characterization of Pd, Cu, and Ag nanowires in anodic alumina membranes using solid state reduction/ J. Feliciano, M. M. Martínez-Iñesta// *Mat. Lett.* – 2012. – V. 82. – P. 211-213.
118. Sun, Y. Crystalline silver nanowires by soft solution processing/ Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia// *Nano Letters.* – 2002. – V. 2. – № 2. – P. 165-168.
119. Lee, J. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel/ J. Lee, P. Lee, H. Lee, D. Lee, S. S. Lee, S. H. Ko// *Nanoscale.* – 2012. – V. 4. – P. 6408-6414.
120. Rathmell, A. R. The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films/ A. R. Rathmell, S. M. Bergin,

Y.-L. Hua, Z.-Y. Li, B. J. Wiley// *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – № 32. – P. 3558-3563.

121. Khanarian, G. The optical and electrical properties of silver nanowire mesh films/ G. Khanarian, J. Joo, X.-Q. Liu, P. Eastman, D. Werner, K. O'Connell, P. Trefonas// *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – № 02. – P. 4302.

122. Mutiso, R. M. Integrating simulations and experiments to predict sheetresistance and optical transmittance in nanowire films for transparent conductors/ R. M. Mutiso, M. C. Sherrott, A. R. Rathmell, B. J. Wiley, K. I. Winey// *ACS Nano.* – 2013. – V. 7. – № 9. – P. 7654-7663.

123. Kumar, A.B.V.K. Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties: High conductivity, transparency, adhesion and low haze /A.B.V. K. Kumar, C. W. Bae, L. Piao, S.-H. Kim// *Mater. Res. Bull.* – 2013. – V. – 48. – P. 2944-2949.

124. V. Scardaci, Spray deposition of highly transparent, low-resistance networks of silver nanowires over large areas / V. Scardaci, R. Coull, P. E. Lyons, D. Rickard, J. N. Coleman// *Small.* – 2011. – V. 7. – № 18. – P. 2621-2628.

125. Lee, J.-Y. Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes/ J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, P. Peumans// *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – № 2. – P 689-692.

126. Song, M. Highly efficient and bendable organic solar cells with solution-processed silver nanowire electrodes/ M. Song, D. S. You, K. Lim, S. Park, S. Jung, C. S. Kim, D.-H. Kim, D.-G.Kim, J.-K. Kim, J. Park, Y.-C. Kang, J. Heo, S.-H. Jin, J. H. Park, J.-W. Kang// *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – № 34. – P. 4177-4184.

127. Zhu, S. Transferable self-welding silver nanowire network as high performance transparent flexible electrode/ S. Zhu, Y. Gao, B. Hu, J. Li, J. Su, Z. Fan, J. Zhou// *Nanotechnology.* – 2013. – V. 24. – № 33. – P. 5202-5208.

128. Официальный сайт компании «Cambrios» [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.cambrios.com/>– Загл. с экрана.

129. Ye, S. A rapid synthesis of high aspect ratio copper nanowires for high-performance transparent conducting films /S. Ye, A. R. Rathmell, I. E. Stewart, Y.-C. Ha, A. R. Wilson, Z. Chena, B. J. Wiley// Chem. Commun. – 2014. – V. 50. – P. 2562-2564.
130. Rathmell, A. R. The synthesis and coating of long, thin copper nanowires to make flexible, transparent conducting films on plastic substrates/A. R. Rathmell, B. J. Wiley// Adv. Mater. – 2011. – V.23. – № 41. – P. 4798-4803.
131. Sánchez-Iglesias, A. Highly transparent and conductive films of densely aligned ultrathin Au nanowire monolayers/A. Sánchez-Iglesias, B. Rivas-Murias, M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, F. Rivadulla, M. A. Correa-Duarte// Nano Lett. – 2012. – V. 12. – № 12. – P. 6066-6070.
132. Garnett, E. C Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions/ E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood<sup>1</sup>, S. T. Connor, G. M. Christoforo, Y. Cui<sup>1</sup>, M. D. McGehee, Mark L. Brongersma// Nat. Materials. – 2012. – V. 11. – P. 241-249.
133. Song, T.-B. Nanoscale Joule heating and electromigration enhanced ripening of silver nanowire contacts/ T.-B. Song, Y. Chen, C.-H. Chung, Y. Yang, B. Bob, H.-S. Duan, G. Li, K.-N. Tu, Y. Huang, Y. Yang// ACS Nano. – 2014. – V. 8. – № 3. – P. 2804-2811.
134. Tokuno, T. Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature/ T. Tokuno, M. Nogi, M. Karakawa, J. Jiu, T. T. Nge, Y. Aso, K. Suganuma// Nano Res. – 2011. – V. 4. – № 12. – P. 1215-1222.
135. Lee, S. J. A roll-to-roll welding process for planarized silver nanowire electrodes / S. J. Lee, Y.-H. Kim, J. K. Kim, H. Baik, J. H. Park, J. Lee, J. Nam, J. H. Park, T.-W. Lee, G.-R. Yi, J. H. Cho// Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 11828-11834.
136. Han, S. Fast plasmonic laser nanowelding for a Cu-nanowire percolation network for flexible transparent conductors and stretchable electronics / S. Han, S. Hong, J. Ham, J. Yeo, J. Lee, B. Kang, P. Lee, J. Kwon, S. S. Lee, M.-Y. Yang, S. H. Ko// Adv. Mater. – 2014. – V. 26. – № 33. – P. 5808-5814.

137. Lee, P. Highly stretchable and highly conductive metal electrode by very long metal nanowire percolation network/ P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, S. H. Ko// *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – № 25. – P. 3326-3332.
138. Zhang, C.-L. Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects/ C.-L. Zhang, S.-H. Yu// *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 4423-4448.
139. Taylor, G. Electrically driven jets / G. Taylor // *Proceedings of the royal society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences.* – 1969. – V. 313. – № 1515. – P. 453-475.
140. Ahmed, F. E. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications / F. E. Ahmed, B. S. Lalia, R. Hashaikeh// *Desalination.* – 2015. – V. 356. – P. 15-30.
141. Wu, H. Low reflectivity and high flexibility of tin-doped indium oxide nanofiber transparent electrodes / H. Wu, L. Hu, T. Carney, Z. Ruan, D. Kong, Z. Yu, Y. Yao, J. J. Cha, J. Zhu, S. Fan, Y. Cui// *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – № 1. – P. 27-29.
142. Huang, S. A flexible and transparent ceramic nanobelt network for soft electronics/ S. Huang, H. Wu, M. Zhou, C. Zhao, Z. Yu, Z. Ruan, W. Pan// *NPG Asia Materials.* – 2014. – V. 6.
143. H. Wu, Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode/ H. Wu, L. Hu, M. W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M. D. McGehee, Y. Cui// *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – № 10. – P. 4242-4248.
144. Li, H. TiN nanofibers: a new material with high conductivity and transmittance for transparent conductive electrodes/ H. Li, W. Pan, W. Zhang, S. Huang, H. Wu// *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – № 2. – P. 209-214.
145. Wang, W. Humidity sensor based on LiCl-doped ZnO electrospun nanofibers/ W. Wang, Z. Li, L. Liu, H. Zhang, W. Zheng, Y. Wang, H. Huang, Z. Wang, C. Wang// *Sensors and Actuators B.* – 2009. – V. 141. – P. 404-409.

146. Kolathodi, M. S. Development of high-performance flexible solid state supercapacitor based on activated carbon and electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers/ M. S. Kolathodi, T. S. Natarajan// *Scripta Materialia*. – 2015. – V. 101. – P. 84-86.
147. Fuh, Y.-K. Pattern transfer of aligned metal nano/microwires as flexible transparent electrodes using an electrospun nanofiber template/ Y.-K. Fuh, L.-C. Lien// *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24. – № 05. – P. 5301.
148. 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.
149. Hsu, P.-C. Performance enhancement of metal nanowire transparent conducting electrodes by mesoscale metal wires/ P.-C. Hsu, S. Wang, H. Wu, V. K. Narasimhan, D. Kong, H. R. Lee, Y. Cui// *Nat. Communication*. – 2013. – V. 4. – №. 2522.
150. Зеленцов, С.В. Современная фотолитография: Учебно-методический материал/ С.В. Зеленцов, Н.В.Зеленцова. – Нижний Новгород. 2006. – 56 с.
151. Лапшинов, Б.А. Технология литографических процессов. Учебное пособие/ Б.А. Лапшинов. – М. 2011. – 95 с.
152. Lim, J. W. Effect of geometric lattice design on optical/electrical properties of transparent silver grid for organic solar cells/ J. W. Lim, Y. T. Lee, R. Pandey, T.-H. Yoo, B.-I. Sang, B.-K. Ju, D. K. Hwang, W. K. Choi// *Opt. Express*. – 2014. – V. 22. – № 22. – P. 26891-26899.
153. Ghosh, D. S. High figure-of-merit ultrathin metal transparent electrodes incorporating a conductive grid/ D. S. Ghosh, T. L. Chen, V. Pruneri// *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – № 04. – P.1109.
154. Zou, J. Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells/ J. Zou, H.-L. Yip, S. K. Hau, A. K.-Y. Jen// *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – № 20. – P. 3301.

155. Zhu, Y. Rational design of hybrid graphene films for high-performance transparent electrodes/ Y. Zhu, Z. Sun, Z. Yan, Z. Jin, J. M. Tour// ACS Nano. – 2011. – V. 5. – № 8. – P. 6472-6479.
156. Qiu, T. Hydrogen reduced graphene oxide/metal grid hybrid film: towards high performance transparent conductive electrode for flexible electrochromic devices/ T. Qiu, B. Luo, M. Liang, J. Ning, B. Wang, X. Li, L. Zhi// Carbon. – 2015. – V. 81. – P. 232-238.
157. Ok, J. G. Photo-roll lithography (PRL) for continuous and scalable patterning with application in flexible electronics/ J. G. Ok, M. K. Kwak, C. M. Huard, H. S. Youn, L. J. Guo// Adv. Mater. – 2013. – V. 25. – № 45. – P. 6554-6561.
158. Kwak, M. K. Continuous phase-shift lithography with a roll-type mask and application to transparent conductor fabrication/ M. K. Kwak, J. G. Ok, J. Y. Lee L. J. Guo// Nanotechnology. – 2012. – V. 23. – № 34. – P. 4008.
159. Официальный сайт компании «Rolith» [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.rolith.com/>. – Загл. с экрана.
160. Guo, L. J. Nanoimprint lithography: methods and material requirements/ L. J. Guo// Adv. Mater. – 2007. – V. 19. – № 4. – P. 495-513.
161. Kang, M.-G. Transparent Cu nanowire mesh electrode on flexible substrates fabricated by transfer printing and its application in organic solar cells/ M.-G. Kang, H. J. Park, S. H. Ahn, L. J. Guo// Sol. Energy Mater. Sol. Cell. – 2010 – V. 94. – P. 1179-1184.
162. Kooy, N. A review of roll-to-roll nanoimprint lithography/ N. Kooy, K. Mohamed, L. T. Pin, O. S. Guan// Nanoscale Research Lett. – 2014. – V. 9. – P. 13.
163. Ahn, S. H. High-speed roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrates/ S. H. Ahn, L. J. Guo// Adv. Mater. – 2008. – V. 20. – № 11. – P. 2044-2049.



164. 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.
165. Kang, M.-G. Organic solar cells using nanoimprinted transparent metal electrodes / M.-G. Kang, M.-S. Kim, J. Kim, L. J. Guo// *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – № 23. – P. 4408-4413.
166. Atwater, H. A Plasmonics for improved photovoltaic devices / H. A. Atwater, A. Polman// *Nat. Materials.* – 2010. – V. 10. – № 3. – P. 205-213.
167. Kang, M.-G. Efficiency enhancement of organic solar cells using transparent plasmonic Ag nanowire electrodes/ M.-G. Kang, T. Xu, H. J. Park, X. Luo, L. J. Guo// *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – № 15. – P. 4378-4383.
168. Lu, D. Interaction of two plasmon modes in the organic photovoltaic devices with patterned back-electrode/ D. Lu, E. Rengnath, Y. Cui, Z. Wang, Y. Ding, W. Park// *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – № 24. – P. 1114.
169. 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.
170. Lazarus, V. From craquelures to spiral crack patterns: influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation/ V. Lazarus, L. Pauchard// *Soft Matter.* – 2011. – V. 7. – P. 2552-2559.
171. Routh, A. F. Drying of thin colloidal films/ A. F. Routh// *Rep. Prog. Phys.* – 2013. – V. 76. – № 4. – P. 6603-6633.
172. Тарасевич, Ю.Ю. Механизмы и модели дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей/ Ю.Ю. Тарасевич// *УФН.* – 2004. – Т. 174. – № 7. – С. 779-790.
173. Kappert, E. J. Formation and prevention of fractures in sol–gel-derived thin films / E. J. Kappert, D. Pavlenko, J. Malzbender, A. Nijmeijer, N. E. Benes, P. A. Tsai// *Soft Matter.* – 2015. – V. 11. – P. 882-888.

174. Hatton, B. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films/ B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage, J. Aizenberg// PNAS. – 2010. – V.107. – № 23. – P. 10354-10359.
175. Шабанова, Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем/ Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 328 с.
176. Kajihara, K. Sol-gel synthesis of monolithic silica gels and glasses from phase-separating tetraethoxysilane–water binary system/ K. Kajihara, M.Hirano, H.Hosono// Chem. Commun. – 2009. – V. 18. – P. 2580-2582.
177. Clavier, C. W. A method for the preparation of transparent mesoporous silica sol–gel monoliths containing grafted organic functional groups/ C. W. Clavier, D. L. Rodman, J. F. Sinski, L. R. Allain, H.-J. Im, Y. Yang, J. C. Clark, Z.-L. Xue// J. Mater. Chem. – 2005. – V. 15. – P. 2356-2361.
178. Qi, G. High efficiency nanocomposite sorbents for CO<sub>2</sub> capture based on amine-functionalized mesoporous capsules/ G. Qi, Y. Wang, L. Estevez, X. Duan, N. Anako, A.-H. A. Park, W. Li, C. W. Jones, E. P. Giannelis// Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4. – P. 444-452.
179. Jana, S. Immobilization of palladium in mesoporous silica matrix: preparation, characterization, and its catalytic efficacy in carbon-carbon coupling reactions/ S. Jana, B. Dutta, R. Bera, S. Koner// Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. – № 12. – P. 5512-5520.
180. Paris, J. L. Polymer-grafted mesoporous silica nanoparticles as ultrasound-responsive drug carriers/ J. L. Paris, M. V. Cabañas, M. Manzano, M. Vallet-Regí// ACS Nano. – 2015. – V. 9. – № 11. – P. 11023-11033.
181. Bailey, J.K. Formation of colloidal silica particles from alkoxides/ J. K. Bailey, M. L. Mecartney// Colloids Surf. – 1992. – V. 63. – № 1-2. – P. 151-162.
182. Klemperer, W. G. A Flory-Stockmayer analysis of silica sol-gel polymerization/ W. G. Klemperer, S. D. Ramamurthi// J. Non. Cryst. Solids. – 1990. – V. 121. – P. 16-20.

183. Раков, Э.Г. Неорганические наноматериалы: учебное пособие/ Э.Г. Раков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. – 477 с.
184. Елисеев, А.А. Химические методы синтеза наноматериалов: Методические материалы к спецпрактикуму/ А.А. Елисеев, И.В. Колесник. – М.: 2011. – 41 с.
185. Chen, S.-L. Preparation and size determination of monodisperse silica microspheres for particle size certified reference materials/ S.-L. Chen, G. Yuan, C.-T. Hu// Powder Technology. – 2011. – V. 207. – P. 232-237.
186. Cushing, B. L. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles/ B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor// Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – № 9. – P. 3893-3946.
187. Sakka, S. Sol-gel formation of bulk glasses in sol-gel science and technology. Processing characterization and application/ S. Sakka// Kluwer Academic Publishers. – 2005. – V. 1. – P. 129-148.
188. Adachi, T. Preparation of monolithic silica gel and glass by sol-gel method using N,N-dimethylformamide/ T. Adachi, S. Sakka// J. Mater. Sci. – 1987. – V. 22. – № 12. – P.4407-4410.
189. Boulogne, F. Effect of a non-volatile cosolvent on crack pattern induced by desiccation of a colloidal gel/ F. Boulogne, L. Pauchard F. Giorgiutti-Dauphiné// Soft Matter. – 2012. – V. 8. – P. 8505-8510.
190. Zhu, J. Metallic nanomesh electrodes with controllable optical properties for organic solar cells/ J. Zhu, X. Zhu, R. Hoekstra, L. Li, F. Xiu, M. Xue, B. Zeng, K. L. Wang// Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100. – № 14. – P. 3109-3113.
191. 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.

192. 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.
193. 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.
194. 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 12.03.2015.
195. Buckley, A. M. The sol-gel preparation of silica gels/ A. M. Buckley, M. Greenblatt// J. Chem. Educ. – 1994. – V. 71. – № 7. – P. 599-602.
196. Moon, I. K. 2D graphene oxide nanosheets as an adhesive over-coating layer for flexible transparent conductive electrodes / I. K. Moon, J. I. Kim, H. Lee, K. Hur, W. C. Kim, H. Lee// Sci. Rep. – 2013. – V. 3. – № 1112.
197. Kaur, N. Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism/ N. Kaur, M. Singh, D. Pathak, T. Wagner, J.M. Nunzi// Synth. Metals. – 2014. – V. 190. – P. 20-26.
198. Cheng, C.-W. Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics/ C.-W. Cheng, K.-T. Shiu, N.Li, S.-J. Han, L. Shi, D. K. Sadana// Nat. Communications. – 2013. – V. 4. – № 1577.
199. Айлер, Р.А Химия кремнезема: Пер. с англ./ Р.А. Айлер. – М.: Мир. 1982. Ч. 1. – 416 с.
200. He, L. Facile synthesis of silver-decorated reduced graphene oxide as a hybrid filler material for electrically conductive polymer composites/ L. He, S. C. Tjong// RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 15070-15076.

201. Stankovich, S. Graphene-based composite materials/ S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff// Nature. – 2006. – V. 442. – P. 282-286.
202. Официальный сайт компании «Mianyang Prochema Commercial Co.» [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.prochema.cn/> – Загл. с экрана.
203. McCarthy, J. E. Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT:PSS films using a formic acid treatment / J. E. McCarthy, C. A. Hanley, L. J. Brennan, V. G. Lambertini, Y. K. Gun'ko // J. Mater. Chem. – 2014. – V. 2. – P. 764-770.
204. Kim, T.Y. Uniformly interconnected silver-nanowire networks for transparent film heaters/ T.Y. Kim, Y. W. Kim, H. S. Lee, H. Kim, W.S.Yang, K. S. Suh// Adv. Funct. Mater. – 2013. – V. 23. – № 10. – P. 1250-1255.
205. Mirri, F. High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating/ F.Mirri, A. W. K. Ma, T. T. Hsu, N. Behabtu, S. L. Eichmann, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, M. Pasquali// ACS Nano. – 2012. – V. 6. – № 11. – P. 9737-9744.
206. Shyu, T. C. A kirigami approach to engineering elasticity in nanocomposites through patterned defects / T. C. Shyu, P. F. Damasceno, P. M. Dodd, A. Lamoureux, L. Xu, M. Shlian, M. Shtein, S. C. Glotzer, N. A. Kotov// Nat. Materials. – 2015. – V. 14. – P. 785-789.
207. Blees, M. K. Graphene kirigami/ M. K. Blees, A. W. Barnard, P. A. Rose, S. P. Roberts, K. L. McGill, P. Y. Huang, A. R. Ruyack, J. W. Kevek, B. Kobrin, D. A. Muller, P. L. McEuen// Nature. – 2015. – V. 524. – P. 204-207.
208. **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.

209. Ji, S. Thermal response of transparent silver nanowire/ PEDOT:PSS film heaters/ S. Ji, W. He, K. Wang, Y. Ran, C. Ye// Small. – 2014. – V 10. – № 23. – P. 4951-4960.

210. Ahn, B. Y. Transparent conductive grids via direct writing of silver nanoparticle inks/ B. Y. Ahn, D. J. Lorang, J. A. Lewis// Nanoscale. – 2011. – V. 3. – P. 2700-2702.

211. Kim, M. H. Carbon nanotube network structuring using two-dimensional colloidal crystal templates/ M. H. Kim, J.-Y. Choi, H. K. Choi, S.-M. Yoon, O. O. Park, D. K. Yi, S. J. Choi, H.-J. Shin// Adv. Mater. – 2008. – V. 20. – № 3. – P. 457-461.

212. Layani, M. Transparent conductive coatings by printing coffee ring arrays obtained at room temperature/ M. Layani, M. Gruchko, O. Milo, I. Balberg, D. Azulay, S. Magdassi// ACS Nano. – 2009. – V. 3. – № 11. – P. 3537-3542.

213. Shimoni, A. Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by «coffee ring effect»/ A. Shimoni, S. Azoubel, S. Magdassi// Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 11084-11089.

214. Secor, E. B. Rapid and versatile photonic annealing of graphene inks for flexible printed electronics/ E. B. Secor, B. Y. Ahn, T. Z. Gao, J. A. Lewis, M. C. Hersam// Adv. Mater. – 2015. – V. 27. – № 42. – P. 6683-6688.

215. Guillot, S. L. Precision printing and optical modeling of ultrathin SWCNT/C<sub>60</sub> heterojunction solar cells/ S. L. Guillot, K. S. Mistry, A. D. Avery, J. Richard, A.-M. Dowgiallo, P. F. Ndione, J. van de Lagemaat, M. O. Reese, J. L. Blackburn// Nanoscale. – 2015. – V. 7. – P. 6556-6566.

216. **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.

217. **Воронин, А.С.** Повышение прозрачности пленок однослойных углеродных нанотрубок структурированием посредством самоорганизованного кремнеземного 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.

218. Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes/ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio// Phys. Rep. – 2005. – V. 409. – № 2. – P. 47-99.

219. Пул, Ч. Нанотехнологии. Пер. с англ.// Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера. – 2004. – 327 с.

220. Hsu, P.-C. Electrolessly deposited electrospun metal nanowire transparent electrodes/ P.-C. Hsu, D. Kong, S. Wang, H. Wang, A. J. Welch, H. Wu, Y. Cui// J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – № 30. – P. 10593-10596.

221. Eom, H. Ag@Ni core-shell nanowire network for robust transparent electrodes against oxidation and sulfurization/ H. Eom, J. Lee, A. Pichitpajongkit, M. Amjadi, J.-H. Jeong, E. Lee, J.-Y. Lee and I. Park // Small. – 2014. – V. 10. – № 20. – P. 4171-4180.

222. Li, K. Full-solution processed flexible organic solar cells using low-cost printable copper electrodes/ K. Li, H. Zhen, L. Ni, X. Fang, Y. Zhang, R. Guo, Y. Yu, F. Yan, H. Li, Z. Zheng// Adv. Mater. – 2014. – V. 26. – № 42. – P 7271-7278.

223. Ямпольский, А. М. Краткий справочник гальванотехника. – 3-е изд. перераб. и доп./ А.М. Ямпольский, В.А. Ильин. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние. – 1981. – 269 с.
224. **Воронин, А. С.** Формирование распределенного входного электрода к массиву углеродных нанотрубок электрохимическим методом в импульсно-реверсивном режиме / А. С. Воронин, М. М. Симунин, С. В. Хартов, Ю. В. Фадеев, А. В. Шиверский // Вестник СибГАУ. – 2011. – Т. 7. – № 40. – С. 87-91.
225. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учебник для вузов/ Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия. – 2001. – 624с.
226. Kim, A. Highly transparent low resistance ZnO/Ag Nanowire/ZnO composite electrode for thin film solar cells/ A. Kim, Y. Won, K. Woo, C.-H. Kim, J. Moon// ACS Nano. – 2013. – V. 7. – № 2. – P. 1081-1091.
227. Choi, D. Y. Annealing-free, flexible silver nanowire–polymer composite electrodes *via* a continuous two-step spray-coating method/ D. Y. Choi, H. W. Kang, H. J. Sung S. S. Kim// Nanoscale. – 2013. – V. 5. – P. 977-983.
228. Иванченко, Ф.С. Прозрачные проводящие органические композиты с добавками углеродных нанотрубок: магистерская дис./ Иванченко Федор Сергеевич. – Красноярск, 2015. – 67 с.
229. Lee, H. J. Effective indium-doped zinc oxide buffer layer on silver nanowires for electrically highly stable, flexible, transparent, and conductive composite electrodes/ H. J. Lee, J. H. Hwang, K. B. Choi, S.-G. Jung, K. N. Kim, Y. S. Shim, C. H. Park, Y.W. Park, B.-K. Ju // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – V. 5. – P. 10397-10403.
230. Won, Y. Annealing-free fabrication of highly oxidation-resistive copper nanowire composite conductors for photovoltaics/ Y. Won, A. Kim, D. Lee, W.



Yang, K. Woo, S. Jeong and J. Moon// NPG Asia Materials. – 2014. – V. 6. – P. 1-9.

231. 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.

232. Chen Z., Optically transparent hydrogen evolution catalysts made from networks of copper–platinum core–shell nanowires/ Z. Chen, S. Ye, A.R. Wilson, Y.-C. Haac and B. J. Wiley // Energy Environ. Sci. – 2014. – V. 7. – P. 1461-1467.

233. Kholmanov, I. N. Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes/ I. N. Kholmanov, S. H. Domingues, H. Chou, X. Wang, C. Tan, J.-Y. Kim, H. Li, R. Piner, A. J. G. Zarbin and R. S. Ruoff// ACS Nano. – 2013. – V. 7. – № 2. – P. 1811-1816.

234. Ahn, Y. Improved thermal oxidation stability of solution-processable silver nanowire transparent electrode by reduced graphene oxide/ Y. Ahn, Y. Jeong, Y. Lee// ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – V. 4. – № 12. – P. 6410-6414.

235. **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.

236. Deng, B. Roll-to-roll encapsulation of metal nanowires between graphene and plastic substrate for high-performance flexible transparent electrodes/ B. Deng, P.-C. Hsu, G. Chen, B. N. Chandrashekar, L. Liao, Z. Ayitimuda, J. Wu, Y. Guo, L. Lin, Y. Zhou, M. Aisijiang, Q. Xie, Y. Cui, Z. Liu, H. Peng// Nano Lett. – 2015. – V. 15. – № 6. – P. 4206-4213.

237. Патент РФ № 2144937. «Электрохромный состав и способ изготовления устройства на основе такого состава»/ И. В. Шелепин, В.И. Гаврилов, А.А. Кириков; заявлено 29.07.1999 (№99115958/04), опубликовано 27.01.2000.

238. Palenzuela, J. Flexible viologen electrochromic devices with low operational voltages using reduced graphene oxide electrodes/ J. Palenzuela, A. Viñuales, I. Odriozola, G. Cabañero, H. J. Grande, V. Ruiz// ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6. – № 16. – P. 14562-14567.
239. Nakajima, R. Electrochromic properties of ITO nanoparticles/ viologen composite film electrodes/ R. Nakajima, Y. Yamada, T. Komatsu, K. Murashiro, T. Saji, K. Hoshino// RSC Adv. – 2012. – V. 2. P. 4377-4381.
240. Тарасевич, М.Р. Электрохимия полимеров/ М.Р. Тарасевич, С.Б. Орлов, Е.И. Школьников и др. – М.: Наука. – 1990. – 238 с.