

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Низамеева Гулия Ривалевна

***ОРИЕНТИРОВАННЫЕ НАНОСЕТИ ПЛАТИНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ  
ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ НА МИЦЕЛЛЯРНОМ ШАБЛОНЕ, КАК  
ОСНОВА ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ  
ПОКРЫТИЙ***

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
доцент, Кадиров М.К.

Казань – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ	11
1.1 Прозрачные проводящие оксиды	13
1.2 Углеродные наноматериалы	19
1.2.1 Графен. Оксид графена	19
1.2.2 Гибридные материалы на основе графена	26
1.2.3 Углеродные нанотрубки (УНТ)	28
1.3 Металлические нанопровода (наносети)	40
1.3.1 Наносети серебра	40
1.3.2 Наносети меди	44
1.3.3 Наносети золота	53
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
2.1 Характеристика исходных веществ	61
2.2 Методика синтеза оптически прозрачного электропроводящего покрытия	63
2.3 Методы исследования	66
2.3.1 Исследование образцов методом атомно-силовой микроскопии	66
2.3.2 Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии	69
2.3.3 Исследование оптической прозрачности покрытия методом спектрофотометрии	74
2.3.4 Изучение электропроводимости покрытия четырёхзондовым методом Ван дер Пау	75
2.3.5 Измерения краевого угла смачивания и работы адгезии	77

ГЛАВА 3. ОРИЕНТИРОВАННЫЕ СЕТИ ПЛАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННОЙ ПОДЛОЖКИ	79
3.1 Особенности самоорганизации мицеллярных структур ЦТАБ на границе раздела «водный раствор – стекло»	80
3.1.1 Агрегаты ЦТАБ на границе раздела «стекло-вода»	80
3.1.2 Морфология поверхности мицеллярного шаблона ЦТАБ на межфазной границе «водный раствор ПАВ – стекло»	87
3.2 Синтез ориентированной сети платины на поверхности стеклянной подложки на основе мицеллярного шаблона ЦТАБ	92
3.2.1 Выбор стеклянной подложки	92
3.2.2 Модель процесса формирования ориентированной наносети платины на силикатном стекле	100
3.3 Исследования наносетей платины микроскопическими методами	103
3.3.1 Атомно-силовая микроскопия	103
3.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия	107
ГЛАВА 4. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗРАБОТАННОГО ПОКРЫТИЯ	110
4.1 Внедрение наносетей платины в полимерную матрицу	110
4.2 Прозрачность и электропроводность покрытия на основе наносетей платины в зависимости от количества используемого металла	117
4.3 Тип электрической проводимости	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	130
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	132

## ВВЕДЕНИЕ

Жидкокристаллические экраны, сенсорные панели, органические светодиоды, солнечные батареи и множество других массовых продуктов современной электроники и оптоэлектроники попросту не появились бы в нашей жизни без тонкопленочных прозрачных проводников, которые изготавливаются из твердого раствора оксидов индия и олова (Indium Tin Oxide – ITO).

Этот материал до сих пор вне конкуренции по совокупности высоких значений оптической прозрачности (во всем видимом спектре) и электрической проводимости. Однако его недостатки – хрупкость, сложность высокотемпературной технологии получения пленок и дороговизна – являются главной причиной десятилетиями проводимых в научных лабораториях мира исследований по поиску гибкой и недорогой альтернативы. В последние годы эти исследования приобретают все большую актуальность в связи с приближающимся истощением разведанных мировых запасов индия.

Кроме того, во всей оптоэлектронике сегодня стремятся к гибкости, а ITO является довольно хрупким и может не выдержать использования на гибких подложках без растрескивания. Как избежать этих ограничений за счет использования альтернативных материалов, электродов и геометрии устройства – вот важнейшая задача исследований в течение последних лет. Сложность заключается в том, чтобы найти такие электроды, которые были бы не только достаточно надежными и недорогими, но и сочетали бы в себе высокую оптическую прозрачность с высокой электрической проводимостью.

Альтернативные прозрачные проводящие покрытия представлены широким классом материалов: одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), графен, оксиды металлов. Описанные структуры уже сейчас частично удовлетворяют вышеописанным требованиям. Тем не менее, все

перечисленные системы имеют существенные недостатки (стоимость, масштабируемость), которые материаловедам еще предстоит устранить.

В связи с этим, получение материала, который по проводимости и прозрачности приближался бы к ИТО, но, был существенно ниже в цене, является очень важной задачей. Новый материал, который может стать заменой оксиду индия-олова, может быть разработан на основе металлических наносетей. Обычно для разработки прозрачных электродов используют благородные металлы, так как они не подвержены окислению. В настоящей работе предлагается использовать ориентированные наносети платины, осажденные на поверхность стекла.

**Цель исследования:** Разработать оптически прозрачное токопроводящее покрытие на основе ориентированных металлических наносетей платины путем химического осаждения металла из жидкой фазы с использованием самоорганизующегося мицеллярного шаблона поверхностно-активного вещества и установить его свойства для достижения оптимальных характеристик.

**Задачи:**

1. Определить морфологию агрегатов цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) на границе раздела вода - силикатное стекло при разных концентрациях ПАВ;

2. Разработать методику синтеза оптически прозрачного токопроводящего покрытия на основе ориентированных металлических наносетей платины путем химического осаждения из жидкой фазы;

3. Определить характеристики покрытий, синтезированных в различных концентрационных условиях, с использованием мицеллярного шаблона;

4. Модифицировать существующие методики исследования за счет конструирования технических узлов установок для осуществления непрерывного процесса синтеза и контроля разрабатываемого покрытия.

**Научная новизна работы заключается в следующем:** 1. Впервые разработана методика нанесения оптически прозрачного электропроводящего покрытия на основе ориентированных наносетей платины на поверхность стекла химическим осаждением из жидкой фазы; 2. Для достижения оптимальных характеристик оптически прозрачного проводящего покрытия выявлена корреляция морфологии мицеллярного шаблона с его способностью формировать нанонити платины на стекле; 3. Установлено, что проводимость синтезированного покрытия определяется наносетью платины; 4. Определено оптимальное значение концентрации гексахлороплатиновой кислоты, при которой достигается максимальное значение показателя качества (численное значение, характеризующее соотношение свойств покрытия).

**Практическая значимость работы.** Полученное оптически прозрачное токопроводящее покрытие может быть основой для создания устройств в области оптоэлектроники при разработке таких элементов, как сенсорные дисплеи и датчики, умные окна и т.д. Разработанное покрытие может найти применение и в области альтернативной энергетики: например, в солнечных элементах для преобразования солнечной энергии в электрическую.

**Методология и методы исследования.** Объектом исследования являлось оптически прозрачное, токопроводящее покрытие на основе ориентированных металлических наносетей платины, полученное химическим осаждением из жидкой фазы с помощью мицеллярного шаблона поверхностно активного вещества (ПАВ). В качестве ПАВ использовался цетилтриметиламмония бромид. В качестве подложки использовалось силикатное стекло.

Краевые углы смачивания стекла водой и растворами ЦТАБ при различных концентрациях измерялись при температуре 300 К методом лежащей капли (DSA30, KRÜSS). Для изучения морфологии мицеллярного шаблона ЦТАБ на межфазной границе «стекло – жидкость» использовалась

жидкостная ячейка атомно-силового микроскопа (АСМ). Для исследования структуры металлических наносетей платины использовались: атомно-силовой микроскоп MultiMode V производства фирмы Veeco (США), просвечивающий электронный микроскоп Hitachi HT 7700, оптическая система Leica DCM 3D. Элементный состав наносетей был определен точечным рентгенофлуоресцентным анализом (энергодисперсионной приставкой просвечивающего электронного микроскопа). Кристаллическая структура наносетей была исследована с помощью метода электронной дифракции в выбранной области (selected area electron diffraction), реализуемой на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT 7700 с помощью специальных апертурных диафрагм. Для покрытия наносетей платины тонким слоем полимера использовался спин-коатер Ossila Spin Coater. Оптическая прозрачность (коэффициент пропускания света в оптическом диапазоне) готового материала была исследована на спектрофотометре Specord 50 PLUS (Analytik Jena AG). Сопротивление разработанного материала измерялось стандартным четырех зондовым методом Ван дер Пау.

**Достоверность результатов** подтверждается использованием апробированных методик и современного оборудования, обеспечивающего высокий уровень надежности и точности измерений. Обработка результатов экспериментов проведена с помощью современных информационных средств и программ.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования процесса самоорганизации молекулцетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) на межфазной границе стекло-жидкость:
2. Методика получения оптически прозрачного токопроводящего покрытия на основе ориентированной наносети платины:
3. Результаты экспериментальных исследований наносети платины методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии.

Установлено образование периодической системы ориентированных нанополос платины на поверхности стекла. Предложен механизм образования этой системы.

4. Результаты исследований коэффициента прозрачности и поверхностного сопротивления покрытия в зависимости от концентрации прекурсора платины. Установлено, что с увеличением концентрации платины прозрачность покрытия монотонно уменьшается, а минимальное поверхностное сопротивление достигается при концентрации платины равной 0,1 мМ.

5. Результаты экспериментальных исследований типа проводимости композиционного материала, состоящего из полимерной матрицы и наносетей платины. Согласно температурной зависимости сопротивления, материал обладает металлической проводимостью, возникающий за счет наносетей платины.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли» (Казань, 2018), 6th International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2019” (Санкт Петербург, 2019), XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2019), 7th International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2020” (Санкт Петербург, 2020), XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2021), 8th International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2021” (Санкт Петербург, 2021).

**Личный вклад соискателя** в получении научных результатов определяется постановкой проблемы, выдвижением научных идей, организацией экспериментальной работы и ее выполнение; формулированием выводов и подготовкой публикаций по теме работы.



**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 6 научных работах, среди них 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ (4 статьи в международных журналах и 1 статья в отечественном журнале). По материалам диссертации также опубликовано 6 тезисов докладов на 3 международных и 3 Всероссийских конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 166 страницах, содержит 2 таблицы, 39 рисунков, 291 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3, 4), заключения, списка сокращений и списка использованной литературы.

**Во введении** обоснована актуальность исследования, его научная новизна, цель работы, охарактеризована практическая значимость и сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Литературный обзор** посвящен прозрачным проводящим материалам и состоит из трех частей. В первой части описываются прозрачные проводящие оксиды и способы их получения. Вторая часть посвящена углеродным наноматериалам, которые могут применяться для создания прозрачных проводников, их классификации и способам получения. В третьей части рассматриваются наносети различных металлов, а также методы создания прозрачных проводников на основе металлических наносетей.

**В экспериментальной части** приведены основные характеристики исходных веществ и способы пробоподготовки. Рассмотрены методы исследования процесса самоорганизации мицеллярного шаблона поверхностно - активного вещества (ПАВ). Описан метод получения ориентированных наносетей платины методом химического осаждения из жидкой фазы с использованием мицеллярного шаблона ПАВ, представлены методики исследований их оптических, электрических, морфологических и структурных свойств.

**Основной раздел** диссертации посвящен обсуждению экспериментальных результатов. **В третьей главе** описаны результаты исследований, посвященные особенностям самоорганизации мицеллярных структур ЦТАБ на границе раздела «водный раствор ПАВ-стекло». Также в данной главе обсуждается синтез ориентированных наносетей платины на поверхности стекла химическим осаждением с применением мицеллярного шаблона ЦТАБ и представлены результаты исследований морфологии поверхности, элементного состава, кристаллической структуры наносетей платины.

**В четвертой главе** приведены результаты по получению прозрачного токопроводящего композиционного материала, который состоит из полимерной фазы и внедренных в эту фазу металлических нанопроводов платины. Представлены результаты исследований оптических и электрических свойств полученного композиционного материала.

**В заключении** обобщаются результаты исследований, делаются выводы и приводятся рекомендации.

Работа выполнена на кафедре физики ФГБОУ ВО «КНИТУ» и в лаборатории ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

В развитии человечества новые материалы всегда играли очень важную роль. Ученые утверждают, что историю цивилизации можно описать, как смену используемых материалов. Не зря этапы развития человечества были названы по материалам, которые были использованы в соответствующей эпохе: каменный, бронзовый, железные века. Наш век, скорее всего, будет назван веком композиционных наноматериалов.

Каждая отрасль техники, по мере развития, предъявляет все более жесткие требования к материалам. Например, конструкционные материалы для спутников и космических кораблей должны обладать герметичностью в условиях абсолютного вакуума, стойкостью против вибрации, больших ускорений (в десятки тысяч раз больше ускорения силы тяжести), метеоритной бомбардировки, длительного воздействия плазмы, излучения, невесомости и т.д. Материалы в области машиностроения должны быть прочными, тепло- жаростойкими. Должны обладать сопротивлением распространению трещин, коррозионной устойчивостью. К прозрачным проводящим покрытиям (ППП), в области оптоэлектроники, так же предъявляются особые требования, которое можно объяснить резким увеличением объемов выпуска и использования современной электронной техники [1]. Как известно, ППП являются неотъемлемой частью множества оптоэлектронных приборов и используются в качестве прозрачных электродов в таких системах, как солнечные элементы, сенсорные дисплеи и датчики, умные окна и т.д. В связи с этим возникла потребность в прозрачных проводящих материалах с новыми эксплуатационными свойствами, технологичностью, структурой и морфологией.

Традиционно в качестве ППП применяют различные оксиды металлов. Первый прозрачный проводящий оксид был обнаружен Бадекегом в 1907 году и это был CdO в форме тонкой пленки [2]. Далее в 1930-х годах американскими учеными были исследованы и другие оксиды металлов [3]. Исследования продолжались и в 1940-х годах. Был обнаружен оксид индия легированного сурьмой. Однако ученым пришлось отказаться от легирования сурьмой из-за ее темно-синего цвета. В 1954 году появилось первое сообщение об оксиде индия легированного оловом  $\text{In}_2\text{O}_3$  - ИТО. Данный материал является вырожденным полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3,7 эВ. Обладает превосходными оптическими и электрическими свойствами [4]. Оптическая прозрачность покрытия на основе индия олова 90%, а поверхностное сопротивление 10 Ом/кв [5]. Благодаря уникальным свойствам оксид индия олова, без всякого сомнения, является самым распространенным оксидом среди прозрачных проводящих оксидов металлов. Однако индий, который используется для получения ИТО, имеет некоторые недостатки, а именно сложность технологии получения, высокие затраты при производстве. К тому же, применение ИТО в гибкой электронике ограничено из-за его хрупкости [6]. И не стоит забывать, что индий редкий металл, запасы которого ограничены. Поэтому сегодня ведется активный поиск новых материалов, которые должны заменить ИТО.

В качестве альтернативы предложены и активно исследуются различные материалы, среди которых можно выделить оксиды различных металлов, проводящие полимеры [7], металлические нанопровода (наносети) [8], углеродные нанотрубки [9], графен [10] и различные композитные материалы [11]. Рассмотрим каждый класс по отдельности.

## 1.1 Прозрачные проводящие оксиды

Все прозрачные проводящие оксиды (ППО) представляют собой бинарные или тройные соединения. Их удельное сопротивление может составлять всего  $10^{-4}$  Ом/см, а их коэффициент экстинкции  $k$  в оптическом видимом диапазоне ниже 0,0001. Это объясняется их широкой запрещенной зоной (3 эВ). Такое удачное сочетание проводимости и прозрачности невозможно в стехиометрических оксидах с естественной структурой. Однако, нестехиометрического состава можно добиться путем введения легирующих добавок.

Более 100 лет назад Бадекер [12] обнаружил первый прозрачный проводящий оксид. Это был тонкий слой CdO, полученный термическим окислением напыленного в вакууме металлического кадмия. Но сегодня оксид кадмия из-за токсичности производства не так широко применяется для создания проводящих пленок. Окисление напыленных металлических пленок с образованием оксида металла было одним из первых методов осаждения проводящих оксидов. Оксид олова был нанесен этим же методом в 1937 году. О прозрачном проводящем оксиде индия (IO), полученный путем окисления тонких металлических пленок, сообщалось в 1954 г [13].

В течение 50 лет, после открытия CdO, прозрачные оксиды практически не исследовались вплоть до 1940 года. В 1940 году был открыт метод химического осаждения оксида олова SnO<sub>2</sub> из SnCl<sub>4</sub> [14,15]. Прозрачный проводящий оксид индия, также был получен химическим осаждением хлорида индия InCl<sub>3</sub> [16]. Оксид олова SnO<sub>2</sub> представлял интерес с точки зрения антистатических покрытий, а также прозрачных электродов в электролюминесцентных панелях. Он также нашел применение в качестве прозрачной нагревательной пленки, особенно в лобовых стеклах самолетов.

В последующие 50 лет после их открытия (начиная с 1957 года) прозрачные проводящие пленки претерпели серьезные изменения. И

большинство из нас, практически каждый день, видит их в разнообразных устройствах и приложениях.

Наиболее важный ППО, который используется на сегодняшний день, это оксид индия, легированный оловом  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO). Данный оксид используется почти во всех плоских дисплеях. В конце 1950-х и 1960-х годов, ITO в основном наносился методом вакуумного испарения сплава металлов In/Sn, а также использовался диодный метод и высокочастотное напыление мишеней металлических сплавов In/Sn. Управление процессом было затруднено, если требовались точные электрические и оптические свойства. Время напыления при фиксированной мощности обычно использовалась для контроля толщины покрытия. Для оценки толщины полученного покрытия использовался интерференционный метод [17]. При проведении реакции требовался кислородсодержащий газ для взаимодействия с индием и оловом с образованием прочных оксидов. Требовался и пост-окисление с кислородсодержащим газом. Процесс пост-окисления проводился при высоких температурах подложки (обычно 400-500<sup>0</sup>C). Такие высокие температуры вызваны либо самим процессом осаждения (например, диодное распыление), либо нагреванием самой подложки за счет нагревателей (в случае вакуумного испарения).

Процесс вакуумного испарения для осаждения оксидов металлов, который начинается с частично окисленного или даже полностью окисленного материала, известен, как более контролируемый процесс, чем включение кислорода в реакцию как газ. До 1970 года начались работы по спеканию порошков оксидов металлов, для использования их в качестве мишеней распыления в процессе нанесения ППО. Была надежда получить более контролируемый процесс нанесения ППО, чем полное реактивное распыление из мишеней металлических сплавов. В 1970-х годах Воссен [18] использовал окисленные мишени и RF диодное распыление для получения прозрачных оксидов и ITO. Он нашел оптимальное соотношение  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ , которое должно составлять 80/20 моль%. Fraser и Cook [19] использовали

частично окисленные мишени ИТО. Они сделали тонкие пленки ИТО из мишеней с различным соотношением  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  (от 0 до 23 мол.%  $\text{SnO}_2$ ). Температура подложки в процессе осаждения была, примерно,  $420^\circ\text{C}$ . Лучшие ИТО пленки, полученные Fraser и Cook [19], обладали удельным сопротивлением  $1,77 \times 10^{-4}$  Ом/см (у обычных пленок, примерно,  $3 \times 10^{-4}$  Ом см) и прозрачностью в видимом диапазоне, примерно 85%. Эта комбинация электрических и оптических свойств для ППО была «Золотым стандартом» в течение многих десятилетий.

В качестве прозрачных оксидов были также изучены тройные соединения оксида кадмия [20,21,22]. Например, оксид кадмия, легированный оловом  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  тоже показал хорошие оптические и электрические свойства. Однако из-за необходимости высокой температуры подложки при получении (выше  $600^\circ\text{C}$ ) и токсичности, данный оксид не получил широкого применения.

В 1970-х годах интерес вызвали прозрачные пленки на основе оксида цинка, легированного алюминием  $\text{ZnO}:\text{Al}$  [23], и пленки на основе нелегированного оксида цинка [24]. Тогда, из-за химической нестабильности, покрытия на основе  $\text{ZnO}$  не нашли широкого применения. Однако, начиная с 1980-х [25] начались исследования различных легирующих добавок в  $\text{ZnO}$  и методов их нанесения. Успешное осаждение стабильного оксида  $\text{ZnO}:\text{Al}$  с хорошими оптическими и электрическими свойствами в 1980 годах [26] вызвали интерес в 1990-х годах к тройным соединениям и многокомпонентным оксидам, включающим  $\text{ZnO}$ . Примерами тройных соединений ППО являются  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{GaInO}_3$ ,  $(\text{GaIn})_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ . В 1990-х годах также были исследованы многокомпонентные оксиды, состоящие из двух или более бинарных соединений (например,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ ) [27]. Два бинарных соединения,  $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ , были исследованы особенно тщательно. Система  $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$  считалась даже аналогом соединения  $\text{CdO}-\text{SnO}_2$ , которое являлось очень хорошим ППО. Однако исследования пленок на основе  $\text{ZnO}-$

SnO<sub>2</sub>, проведенные на сегодняшний день, не дали удовлетворительных результатов с точки зрения электрических свойств.

Напротив, бинарное соединение ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было более успешным в этом плане, и в работе [28] были показаны многие тройные соединения типа Zn<sub>m</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m=2-7). Они показали очень хорошие оптические и электрические свойства. Свойства некоторых соединений были даже очень близки к свойствам ИТО.

В конце 1990-х годов сообщалось о ППО CuAlO<sub>2</sub> с проводимостью p-типа в примерно 1 См/см [29]. Успехи с CuAlO<sub>2</sub> привели к исследованиям подобных проводящих оксидов p-типа. С появлением ППО p-типа стало возможным изготовление проводящих диодов исключительно из проводящих оксидов. Первый экспериментальный выпрямительный диод с использованием только проводящих оксидов со структурой n<sup>+</sup>-ZnO/n-ZnO/p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ИТО был получен на поверхности стекла. Прозрачность такого диода была примерно 70 % в видимом диапазоне спектра [30,31].

В 2001 году Мэнг [32] экспериментально показал, что оксид индия, легированный молибденом In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mo, как ни удивительно, является тоже хорошим ППО. Самое низкое удельное сопротивление (1,7x10<sup>-4</sup> Ом/см) было достигнуто при низкой концентрации носителей (2-4x10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>), но при очень высокой подвижности электронов (примерно 100 см<sup>2</sup>/В·с). Наилучшее значение подвижности электронов, достигнутое для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mo, в этой работе составляло 130 см<sup>2</sup>/В·с. Интересно то, что на самом деле за счет легирования оксида индия In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> молибденом Mo<sup>6+</sup>, вместо олова Sn<sup>4+</sup>, Мэнг хотел увеличить концентрацию, а не подвижность носителей [32,33]. После работы Мэнга другими специалистами, используя другие условия и методы осаждения, были получены прозрачные пленки на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mo [34, 35, 36, 37].

Успех с оксидом индия легированного молибденом стимулировал исследование других переходных металлов (Ti и Zr) в качестве легирующих добавок для оксидов индия [38,39] и цинка [40]. В частности хорошие



результаты (подвижность электронов  $83 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) дали покрытия на основе  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  (ITiO), которые были получены методом магнетронного распыления при температуре подложки  $550^\circ\text{C}$  [38].

Очень удивительным считается экспериментальное открытие прозрачного проводящего покрытия на основе оксида титана, легированного ниобием  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  [41], так как оксид титана никогда не считался подходящим материалом для создания прозрачных покрытий. Удельное сопротивление пленки на основе  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ , полученного методом импульсного лазерного осаждения при температуре приблизительно  $550^\circ\text{C}$ , получилось равным  $2\text{-}3 \times 10^{-4} \text{ Ом/см}$ . Оптическая прозрачность в средней видимой области спектра около 98% при толщине пленки 40 нм.

С развитием устройств с гибкими экранами возникала необходимость в гибких прозрачных электродах. А это значит, что необходимы прозрачные проводящие пленки с высокой механической прочностью. Были проведены исследования по определению механической прочности пленки на основе ITO [42,43]. Оказалось, что относительное удлинение пленки ITO при разрыве примерно 1,5% [43]. Так же, с ростом интереса к гибким дисплеям, возникла необходимость разработки методов низкотемпературного (комнатные температуры) нанесения прозрачных оксидов, так как обычные методы нанесения при температурах выше  $200^\circ\text{C}$  приводили к разрушению пластиковых подложек. Эти две проблемы и возможные их решения были подробно исследованы в работе [44]. Оказалось, что низкотемпературный процесс (близкий к комнатной температуре) дает аморфный ITO с удельным сопротивлением приблизительно  $5\text{-}6 \times 10^{-4} \text{ Ом/см}$ , а в процессе высокотемпературного осаждения получается поликристаллический ITO с удельным сопротивлением приблизительно  $1\text{-}2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом/см}$  [45]. Такая разница в сопротивлении, то есть уменьшение проводимости в 4-5 раз, является большой проблемой для гибких экранов. Увеличивая температуру синтеза, можно добиться понижения удельного сопротивления, но это может

привести к разрушению тонких пленок на основе ITO. Были попытки увеличить толщину пленок и провести высокотемпературный синтез на гибких подложках. Однако не удалось найти однозначного решения. Скорее всего, для удовлетворения потребностей в гибких прозрачных электродах для дисплеев, экранов и т.д., потребуется разработка многослойных прозрачных проводящих оксидов [44, 46].

Рост рынка и большой спрос на солнечные фотоэлектрические устройства также увеличивают потребность в прозрачных электродах. В таких устройствах вырабатываемая мощность напрямую зависит от площади поверхности и прозрачности электрода. Поэтому очень важно разработать метод нанесения ППО на большие площади, при этом сохранить электрические и оптические свойства. Пленки на основе ITO для этих целей не подходят, так как они теряют свою прочность (как было отмечено выше) и однородность при нанесении на большие площади. Наиболее подходящими кандидатами являются «классические» бинарные оксиды CdO, SnO<sub>2</sub>, ZnO и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[47]. Производство ZnO и SnO<sub>2</sub> выглядит наиболее перспективной альтернативой ITO, поскольку эти оксиды нетоксичны, недороги, широко распространены [48]. Оксид цинка стабилен в водородной плазме и кристаллизуется при относительно низкой температуре [48]. Но из-за низкой проводимости ZnO и SnO<sub>2</sub>, по сравнению с металлами и ITO, в настоящее время используют легирование и гибридизацию с металлическими наночастицами и нанопроводами [49-52]. В [49] легирующим элементом являются наночастицы платины с размерами 3 нм. Платина добавляется в ходе синтеза в рабочий раствор ацетата цинка. Авторы демонстрируют зависимость сопротивления получаемого материала от содержания наночастиц платины. Лучшие свойства достигаются при 0.5% Pt: прозрачность примерно 90%, поверхностное сопротивление 100 кОм/кв. Аналогичная процедура производится с оксидом олова в [50]. В результате сопротивление снижается с 27 кОм/кВ для чистого SnO<sub>2</sub> до 1.7 кОм/кв. при содержании наночастиц платины 0.2%. В работе [51] исследуется влияние

отжига на SnO<sub>2</sub>, легированного наночастицами платины. Установлено, что отжиг при температуре 450°C в течение 8 часов приводит к небольшому увеличению коэффициента пропускания света. Кроме платины в роли легирующего металла используют и другие, например, алюминий [53]. Как и в предыдущих работах используется химическое осаждение оксида цинка с добавлением в раствор оксида алюминия. Прозрачность, однако, в среднем немного уменьшается по сравнению с чистым ZnO и находится в пределах 80-85% . Но поверхностное сопротивление в работе снижается до 52 Ом/кв.

## **1. 2 Углеродные наноматериалы**

Углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки (УНТ) и графен, обладают отличными физическими и электрическими характеристиками, повышенной проводимостью и подвижностью [54–56]. Данные материалы обладают высокой пропускной способностью в оптическом диапазоне и поэтому представляют особый интерес, так как могут использоваться в качестве прозрачных токопроводящих электродов (ПТЭ) в оптоэлектронике. Графен и УНТ могут стать подходящей альтернативой существующему оксиду индия олова, так как они соответствуют требованиям, которые предъявляются материалам для использования в качестве ПТЭ [57–59].

### **1.2.1 Графен**

Графен представляет собой монослой углерода с двумерной сотовой решеткой. У графена отличное соотношение сторон и он обладает такими свойствами, как высокая оптическая прозрачность, электрическая проводимость и механическая прочность. Благодаря этому, графен может стать альтернативой существующим прозрачным оксидам, которые используются в качестве прозрачных электродов, в таких устройствах, как гибкие дисплеи, солнечные элементы и электронное оборудование. Однако

из-за проблем масштабирования производства и качества полученных графеновых слоев, массовое использование графена в оптоэлектронике пока невозможно. Как известно, для производства ПТЭ с большими диагоналями (например, в солнечных элементах), требуются большие листы прозрачного проводящего материала без царапин и трещин. Однако в настоящее время нет подходящей технологии получения графеновых листов не то что на больших площадях, а даже на небольших подложках, размерами в несколько квадратных миллиметра. Еще одним недостатком технологии получения графена является то, что сначала графен синтезируется на изолирующих подложках. Это говорит о том, что после синтеза графен необходимо перенести на другие подходящие подложки. Это очень сильно усложняет процесс, так как при переносе тонкие слои графена разрушаются, деформируются и становятся непригодными для использования в качестве прозрачных электродов [60–65].

На сегодняшний день самым распространенным способом получения графена является метод химического газофазного осаждения при пониженном давлении (Low pressure chemical vapor deposition - LPCVD). Данный метод состоит из двух стадий. На первой стадии графен выращивается на каталитической (медной подложке) поверхности. На второй стадии, полученные графеновые листы, переносятся на прозрачную подложку [66–68]. Самым важным этапом при этом является процесс переноса графена на прозрачную подложку, так как важно сохранить целостность графеновых листов [69,70,71,72]. Важно еще отметить тот факт, что полученный данным методом графен обладает высоким поверхностным сопротивлением. Этот факт затрудняет его использование в качестве прозрачного электрода. К тому же, в ходе получения графена методом LPCVD, сложно регулировать толщину пленок. Образование нежелательных вторичных кристаллов также является недостатком данного метода [63, 69, 73, 74].

Не только графен, но и другие производные графена могут быть использованы в будущем в качестве прозрачных проводящих материалов. Оксид графена является хорошей альтернативой, так как легко обрабатывается и наносится на различные подложки [75,76]. Чтобы получить присущую графену высокую электрическую проводимость, оксид графена необходимо восстановить либо в растворе, либо после формирования пленок на конкретной подложке. Были проведены исследования по восстановлению графена из  $sp^2$  модификации углерода [77-79]. Различные методы восстановления оксида графена дают возможность получать наноматериалы хорошего качества. Данные методы являются экономически выгодными, а также подходят для массового производства [80]. Следовательно, оксид графена можно использовать в качестве прозрачного электрода в разнообразных устройствах.

Как было отмечено выше, самой сложной стадией при получении графена, является стадия переноса. Многие группы предложили различные методы для решения этой проблемы. Кай и др. [60] предложили метод получения графена без удаления полимерного носителя. Используя данный метод, исследователи получили материал с поверхностным сопротивлением 219 Ом/кв при коэффициенте пропускания 96,5%. Chandrashekar и др. [81] предложили метод переноса графеновых пленок с медной фольги на полимерную подложку путем отслаивания графена. Это позволило уменьшить деформацию графеновых слоев, которая возникает при удалении каталитической подложки. Учеными предлагаются все новые методы получения графена. Например, исследовательская группа Бай [82] сообщили о новой рулонной технологии. Для получения графеновых пленок таким методом они использовали 30-дюймовые графеновые слои, полученные методом химического осаждения из паровой фазы на медных подложках в качестве легирующего агента. Как сообщалось данной группой, полученные пленки обладают низким поверхностным сопротивлением (примерно 125 Ом/кВ) и с оптическим пропусканием 97,4%. К тому же, пленки показали

полупрозрачный квантовый эффект Холла, а это говорит о высоком качестве пленок.

Как было уже отмечено, пока нет такого метода получения графена, что бы можно было использовать для крупномасштабного производства. Тем не менее, различные исследовательские группы сообщают о различных методах крупномасштабного производства графена. Наиболее часто используемым методом является электрохимический синтез. Главными преимуществами данного метода являются возможность управления толщиной, площадью чешуек и количеством дефектов в материале за счет контроля напряжения [83]. Используя метод электрохимического расслоения графита, Гее и др. [61], синтезировали графен. Поверхностное сопротивление полученных графеновых пленок оказалось равным  $1,35 \times 10^5$  Ом/кв, а оптическая прозрачность 70%. Полученные пленки были исследованы на гибкость. Оказалось, что полученные данным методом пленки, сохраняют свои электрические свойства при деформации (растяжении). Это говорит о том, что такие графеновые пленки можно использовать в гибкой электронике. В результате исследований было установлено, что за счет термической или химической обработки можно снизить сопротивление пленок.

Метод модификации графеновых пленок, с целью снижения поверхностного сопротивления, был использован группой Ким [84]. Они описали простой метод модификации графена без использования растворителя. Графен, полученный методом химического осаждения из паровой фазы (chemical vapor deposition - CVD), был облучен электронным пучком. В результате, модификация графена электронным пучком привело к уменьшению поверхностного сопротивления. Оказалось, что графен, который подвергался облучению, намного эффективнее преобразует световую энергию в электрическую, чем графен, который не подвергался облучению. Другая группа во главе с Ли и Ки [85] сообщили о лазерном методе получения графена. Они заявляют, что данный метод очень простой и

полностью масштабируемый. К тому же данный метод позволяет регулировать поверхностное сопротивление полученных пленок. В качестве исходного сырья они использовали аморфный углерод. Источник углерода (аморфный углерод) наносился на стеклянную подложку с помощью импульсного лазерного осаждения мощностью 2 кВт с длиной волны 1070 нм. В процессе, пленка из аморфного углерода, которая была изначально черная, стала прозрачной. Оказалось, что степень прозрачности пленок зависит от параметров процесса. Например, из пленки аморфного углерода толщиной 510 нм можно было получить пленки со значением поверхностного сопротивления примерно 2050 Ом/кв при степени прозрачности 80%. Чэн и др. [86] сообщили о новом методе получения прозрачных и гибких листов графена. Сам процесс подробно не описывается. Говорится только о том, что полученные таким методом пленки графена можно использовать в качестве электродов для создания прозрачных и гибких суперконденсаторов. Исследователи пишут, что прозрачность пленок 57% при 550 нм. Пленки также хорошо растягиваются. Степень растяжимости примерно 40% (сотни циклов растяжения). При этом все рабочие характеристики пленок сохраняются.

Как было отмечено ранее, восстановленный оксид графена (ВОГ) также является хорошим материалом для ПТЭ. Обычно ВОГ получают термическим восстановлением оксида графена в среде растворителей [87]. На сегодняшний день многие исследователи предлагают разные методы получения оксида графена. Ким [88] со своей группой представили новый метод, который состоит 2-х стадий. На первой стадии происходит химическое восстановление оксида графена в растворе. На второй стадии оксид графена восстанавливается термически. При этом используется мембранный фильтр из оксида алюминия. Поверхностное сопротивление графеновых пленок, полученных описанным методом примерно 850 Ом/кв, а оптическая прозрачность 80% в оптическом диапазоне длин волн (от 540 до 840 нм). Однако значение поверхностного сопротивления пленок,

полученных согласно методу Ким, ниже, чем у графеновых пленок, полученных термическим восстановлением в растворе. Нгуен и его группа [89] для получения тонких пленок восстановленного оксида графена на стеклянной подложке использовали растворитель и коллоидную суспензию восстановленного оксида графена. Реакция протекала при комнатной температуре. Перед нанесением суспензии восстановленного оксида графена стеклянные подложки были обработаны плазмой. Далее суспензии ВОГ наносилась методом капельного литья. Как сообщают исследователи, прозрачность и проводимость пленок зависят от толщины нанесенных пленок. Также было обнаружено, что обработка плазмой стеклянных подложек перед нанесением суспензии приводит к увеличению проводимости пленок. При использовании необработанных подложек улучшение проводимости не наблюдается. Наконец, Кот и др. [90] доказали, что можно получить однослойные стабильные монослои оксида графита, без использования каких-либо поверхностно-активных веществ или стабилизаторов. Полученные таким методом монослои оксида графита могут быть химически восстановлены до графена. Группа сообщает, что пленки полученные таким образом, обладают высокой электропроводностью не только при комнатной, но и при криогенных температурах.

Иен и др. [91] для получения однородных пленок на основе ВОГ использовали метод центрифугирования [92]. Далее, исследователи изучали морфологические, оптические и электрические свойства полученных пленок. Благодаря использованию метода центрифугирования, полученные пленки оказались очень однородными. К тому же, контролируя скорость вращения можно регулировать толщину пленок. Изменяя параметры нанесения пленок, ученым удалось снизить поверхностное сопротивление с  $\sim 10^3$  до 10 кОм/кв, а прозрачность пленок было увеличено с 57 до 87%. Полученные пленки были испытаны в органических фотоэлектрических элементах. На основе экспериментальных данных, полученных в ходе испытаний пленок в фотоэлектрических устройствах, ученым удалось определить оптимальные



параметры синтеза. Другая группа исследователей, Eda и др. [93], предложили метод получения многослойных графеновых пленок из восстановленного оксида графена. Они описали возможность получения пленок от одного до пяти слоев. Толщина каждого слоя примерно 1 нм. Следовательно, используя данный метод, можно получить однослойные и многослойные прозрачные пленки от 1 до 5 нм. В зависимости от толщины пленки проявляют различные электрические и оптические свойства. Результаты показали, что самые тонкие пленки проявляют характеристики графеноподобного амбиполярного транзистора, в то время как более толстые пленки демонстрируют свойства графитоподобных полуметаллов.

В сообщении Wang и др. [94] описывается, каким способом были получены графеновые пленки. Исследователи сообщают только об использовании прозрачных, проводящих и тонких пленок графена в качестве электродов на солнечных элементах Грацеля. Описанные исследователями электроды показали высокую проводимость, равную  $550 \text{ См/см}$  и прозрачность, примерно 70% на длине волны 1000–3000 нм. Исследователи также сообщают о том, что испытанные электроды обладают высокой химической и термической стабильностью. Группа исследователей во главе с Лю [95] сообщили об использовании однослойной графеновой пленки в качестве верхнего электрода в полупрозрачных органических солнечных элементах. Но прежде чем провести испытания в солнечном элементе, графеновые пленки были легированы наночастицами Au и были покрыты поли-3,4-этилэндиокситиофенполистиролсульфонатом (PEDOT:PSS). Благодаря легированию проводимость графеновых пленок увеличилась более чем на 400%. Легированные золотом графеновые пленки далее были испытаны в солнечном элементе. Максимальный коэффициент полезного действия был достигнут в аппаратах площадью  $20 \text{ мм}^2$ , которые освещались солнечным имитатором AM 1.5. Как сообщается исследователями, все устройства на основе графеновых электродов показали эффективную работу.

Метод Ленгмюра-Блоджетт также позволяет получать различные структуры на твердых подложках [96]. Используя метод Ленгмюра-Блоджетт, Zheng и др. [97] синтезировали однослойные сверхбольшие листы оксида графена. Диаметр полученных листов примерно 100 мкм. Далее из полученных листов были изготовлены прозрачные электроды. Для увеличения электропроводимости электродов, графеновые листы прошли термическую обработку. В результате получились электроды с поверхностным сопротивлением, равным 605 Ом/кв при 86% прозрачности.

### 1.2.2 Гибридные материалы на основе графена

Гибридные материалы представляют собой очень интересную отрасль материаловедения. Этот класс материалов создается путем комбинирования различных материалов. Свойства конечного продукта получаются намного лучше, чем свойства отдельных компонентов. Например, комбинирование графена с другими материалами привело к получению гибридных материалов с уникальными свойствами.

Ji и др. [98] для получения гибридного материала использовали высококонцентрированную дисперсию графена и сульфированные углеродные нанотрубки. Полученный гибридный материал можно использовать в качестве прозрачного проводящего электрода. Как сообщают исследователи, полученные пленки, с точки зрения проводимости и прозрачности, оказались лучше, чем пленки на основе полиэтилентерефталат (ПЭТ)/ИТО. К тому же пленки оказались гибкими. Ma и др. [99] сообщили о получении нового композитного материала углевод/графен. Для получения такого гибридного материала исследователи смешали глюкозу с оксидом графена с использованием ультразвука. Как оказалось, использование углевода предотвращает агломерацию графеновых листов. Проводимость электродов также улучшается. Как ни удивительно, композитный материал на основе углевод/графен может стать перспективным материалом для

создания прозрачных электродов. Как сообщают авторы, данный композитный материал является еще и экологически чистым. Всем известно, что это очень важный момент, так как во всем мире стремятся к созданию экологических альтернативных источников энергии. Mahala и др. [100] создали композитный материал на основе графена и проводящего полимера PEDOT:PSS. Далее, исследователи проводили испытания в солнечном элементе и пришли к выводу о том, что разработанный композитный материал может применяться в качестве прозрачного электрода, так как обладает высокими электрическими и оптическими свойствами. Воронин [101] в своей работе продемонстрировал возможность получения нового композитного материала на основе ВОГ и квазипериодической сетки серебра ((ВОГ)/Ag). Как сообщает автор, метод является экономически выгодным и масштабируемым. Для получения такого композитного материала, в первую очередь необходимо получить квазисетку серебра. Такая сетка была получена методом магнетронного распыления. Пленки на основе ВОГ были получены путем низкотемпературного восстановления оксида графена. Полученный композитный материал имеет поверхностное сопротивление 12,3 Ом/кв, оптическую прозрачность (82,2%). Группа Yu и Dai [102] сообщили о получении нового композитного материала на основе ВОГ и многослойных углеродных нанотрубок. ВОГ был получен путем восстановления оксида графена с помощью сильного восстановителя – гидразина. Далее, полученные пленки графена были модифицированы полиэтиленмином (ПЕИ). ПЕИ в своем составе имеет положительно заряженный атом азота. Соответственно, пленки ВОГ, модифицированные ПЕИ будут иметь положительный заряд. Далее, при смешении ВОГ и углеродных нанотрубок, наблюдалась самоорганизация первого вдоль отрицательно заряженных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Полученный композитный материал представляет особый интерес, так как может быть использован для создания прозрачных электродов различной архитектуры.

### 1.2.3 Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки представляют собой полую цилиндрическую структуру. Диаметр этих цилиндров варьируется от десятых до нескольких десятых нанометров, а длина может достигать нескольких сантиметров. УНТ состоят из одной или нескольких свернутых в цилиндр графеновых плоскостей. В зависимости от количества графеновых плоскостей различают однослойные и многослойные углеродные нанотрубки [103]. УНТ представляют особый интерес в области оптоэлектроники, так как, кроме высокой оптической прозрачности и проводимости, пленки на основе углеродных нанотрубок являются гибкими. Главным преимуществом УНТ является возможность их изготовления сразу на гибких подложках. Однако, несмотря на то, что УНТ являются очень перспективным материалом, существуют множество проблем, которые мешают их массовому использованию в оптоэлектронике.

На сегодняшний день прозрачные электроды на основе УНТ получают различными методами. Наиболее распространенными методами являются: прямое осаждение с использованием центрифугирования, распыление, осаждение с помощью вакуумной фильтрации. Также существуют такие методы, как метод Мейера (нанесение покрытия на стержни), покрытие погружением и струйная печать. Однако, электроды на основе УНТ, полученные вышеописанными методами, обладают существенным недостатком. Это плохая адгезия УНТ к подложке. [104 , 105 - 109].

Рассмотрим каждый класс УНТ по отдельности.

#### **Одностенные углеродные нанотрубки**

Одностенные углеродные нанотрубки состоят из одной, свернутой в трубочку, графеновой плоскости. Благодаря этому, по сравнению с многослойными углеродными нанотрубками, ОУНТ обладают более высокой степенью прозрачности. Однако для разработки прозрачных электродов на

основе ОУНТ, необходимо найти простой и недорогой метод производства стабильных прозрачных электродов на основе углеродных нанотрубок.

Ученые со всего мира предлагают различные методы получения стабильных электродов на основе УНТ [110, 111]. Например, Wu и др. [59] в своей работе предлагают простой и недорогой метод производства прозрачных электродов на основе ОУНТ на различных подложках. Как пишут авторы, полученные предложенным методом прозрачные электроды, обладают высокой степенью прозрачности, сравнимой с прозрачностью электродов на основе ИТО. Garoz-Ruiz J. и др. [110] также предложили простой метод изготовления оптически прозрачных электродов на основе ОУНТ. Они использовали метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) в среде органических растворителей. Авторами было обнаружено, что прозрачность и проводимость прозрачных электродов зависят от концентрации ОУНТ. Таким образом, чтобы улучшить прозрачность и проводимость электродов на основе ОУНТ, очень важно найти оптимальные условия производства.

Jo и др. [112] методом центрифугирования синтезировали покрытие на основе ОУНТ с использованием полиэтиленгликоля с концевыми олиготиофенами. Полиэтиленгликоль в данном случае был использован в качестве неионогенного амфифильного поверхностно-активного вещества. Из-за отсутствия электростатического отталкивания между ОУНТ и молекулами ПАВ была получена плотная сетка ОУНТ. После этого ОУНТ были очищены дихлорметаном и водой. Далее для улучшения поверхностного сопротивления ОУНТ были обработаны азотной кислотой и тионилхлоридом  $\text{SOCl}_2$ . Поверхностное сопротивление конечного покрытия составило 59 Ом/кв, а прозрачность 71% при 550 нм.

Zhang и др. [113] также получили прозрачные проводящие пленки на основе ОУНТ. Для этого они использовали дисперсию Нафiona и ОУНТ. Смешивая в различных соотношениях дисперсию Нафiona и ОУНТ в воде или этаноле, они наносили полученную смесь на различные подложки

(стекло и ПЭТ). Авторами было обнаружено, что электроды с наилучшими показателями прозрачности и проводимости получаются при соотношении Нафiona и ОУНТ 50:50. Поверхностное сопротивление оказалось равным 500–600 Ом/кв при коэффициенте пропускания 85%. Они так же показали лучшую термическую стабильность при температуре 60°C с изменением поверхностного сопротивления менее, чем на 2% через 200 ч. Характеристики таких пленок объясняются небольшим размером пучка ОУНТ, а также проводимостью и термостабильностью Нафiona. Юнг и др. [114] для получения проводящих пленок на основе ОУНТ, использовали суспензию ОУНТ и додецилбензолсульфоната натрия. Для снижения поверхностного натяжения, предотвращения агломерации и улучшения качества пленок на основе УНТ, использовалось фторсодержащее поверхностно-активное вещество.

Для некоторых областей оптоэлектроники гибкость прозрачных электродов является наиболее важной характеристикой. Важнее даже прозрачности. Поэтому многие ученые начали развивать свои исследования в этом направлении. Многие исследовательские группы вместо твердых подложек начали использовать гибкие подложки. Ferrer-Anglada и др. [115] простым методом распыления получили прозрачные пленки из ОСУНТ с использованием силикона в качестве гибкой подложки. Оптическая прозрачность полученных пленок оказалась равной 65% - 85%, а поверхностное сопротивление 1 - 8,5 кОм/кв. При использовании более толстой пленки на основе ОУНТ поверхностное сопротивление уменьшилось и составило значение примерно 200 Ом/кв. Jung и др. [116] сконструировали механически гибкие и твердотельные суперконденсаторы, используя оптически прозрачные электроды на основе ОУНТ. Углеродные пленки были прозрачными и показали коэффициент прозрачности 71% при длине волны 550 нм. Heras и др. для разработки оптических прозрачных электродов из ОУНТ использовали подложку на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ является гибким прозрачным полимером) [111]. ОУНТ на поверхности ПЭТ

были получены методом химического осаждения из паровой фазы. В качестве стабилизатора использовалось поверхностно-активное вещество (ПАВ). Авторы не конкретизируют, какой именно ПАВ использовался в работе. С помощью метода, предложенного авторами, можно регулировать прозрачность и проводимость электродов, контролируя время реакции. Максимальная прозрачность электродов для данного метода составляет 92% при 550 нм. Значения поверхностного сопротивления в статье не приводятся.

Rowell др. [117] для изготовления прозрачных электродов использовали коммерческие ОУНТ, полученные методом дугового разряда. Прозрачные электроды были получены путем печати ОУНТ на пластиковую подложку. Полученные таким методом относительно гладкие и однородные пленки показали коэффициент пропускания 85% на длине волны 550 нм и поверхностное сопротивление 200 Ом/кв. Авторы также продемонстрировали возможность использования полученных прозрачных пленок в качестве прозрачных электродов на гибких солнечных элементах с объемным гетеропереходом полимер-фуллерен. Для этого были изготовлены электроды на основе ОУНТ/пластик и проведены испытания на солнечном элементе. На основе результатов, полученных в ходе испытаний, был сделан вывод, что эффективность электродов на основе ОУНТ/пластик близка к эффективности электродов на основе ИТО/стекла.

### **Многослойные углеродные нанотрубки**

Многослойные углеродные нанотрубки состоят из нескольких графеновых поверхностей, свернутых в трубочку. Как и ОУНТ, они обладают низким поверхностным сопротивлением. Однако, прозрачность МУНТ ниже, чем у ОУНТ. Тем не менее, МУНТ являются хорошим материалом для производства прозрачных электродов. Многие исследовательские группы разрабатывают прозрачные электроды на основе МУНТ. Например, Alouí др. [104] подготовили гибкие электроды на основе МУНТ с использованием ПЭТ в качестве подложки. МУНТ были приготовлены в ультразвуковой ванне с использованием водных растворов

углеродных нанотрубок и додецилсульфата натрия. Характеристики тонких проводящих пленок оценивались в зависимости от концентрации УНТ в растворе. Наилучшие характеристики прозрачных электродов были получены при концентрации МУНТ, равной 1,2 мг/мл (поверхностное сопротивление 80 Ом/кв, оптическая прозрачность 81% при 550 нм). Kim и др. [118] разработали полупрозрачные p-n органические солнечные элементы (ОСЭ) на основе отдельных листов МУНТ. Листы МУНТ были получены методом CVD. Поверхностное сопротивление полученных пленок оказалось равным ~ 250 Ом/кв, а прозрачность ~ 38% (при 550 нм). Солнечные элементы, в которых были использованы электроды на основе этих пленок, показали высокую эффективность, прозрачность и долгосрочную стабильность. В своей работе Gruner G. [57] пишет о получении тонких прозрачных электродов на основе МУНТ, однако сам метод подробно не описывается. Говорится только о том, что полученные прозрачные электроды могут применяться в различных областях оптоэлектроники (макроэлектроника, органические солнечные элементы и т.д.). Williams др. [119] описывает использование прозрачных листов углеродных нанотрубок в качестве полупроводника p-типа в органических диодах. Согласно авторам, эффективность диодов с использованием МУНТ близка к эффективности диодов, где в качестве анода используется ИТО. В ходе испытаний было обнаружено, что для достижения максимальной эффективности необходимо использовать правильно выровненные углеродные нанотрубки.

### **Выровненные углеродные нанотрубки**

Выровненный массив углеродных нанотрубок представляет собой уникальную структуру. Массив состоит из углеродных нанотрубок, ориентированных вдоль своей продольной оси, перпендикулярно поверхности подложки. Из данного массива с помощью экструзии, прядения и скручивания можно получить пленку, волокна и пряжу. Пленки, полученные из выровненных УНТ, проявляют уникальные механические,



электрические, термические свойства. К тому же, они обладают высокой оптической прозрачностью и проводимостью [120, 121].

Впервые, пряжа из массива выровненных УНТ была применена в качестве нити накаливания в лампе [122]. Нити и пряжи из массива выровненных УНТ обладают уникальными механическими свойствами, поэтому в данном направлении проводятся очень интенсивные исследования. Особенно интересно использовать пряжи и нити из УНТ в качестве армирующих материалов в различных композитах. Эти свойства подтолкнули многих исследователей использовать выровненный массив УНТ в качестве прозрачных электродов. [121]. Например, Lima др. [123] доказали, что использование нити УНТ в качестве подложки для  $TiO_2$  оптимизирует поглощение света.

Кроме того, вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВОУНТ) были протестированы в качестве противозэлектродов в ячейках Грацеля. Выращивание вертикально ориентированных массивов УНТ непосредственно на подложке – считается наиболее эффективным методом. Данный метод позволяет получить очень плотно расположенные УНТ, непосредственно прикрепленные к подложке. Полученные таким методом выровненные массивы УНТ обладают повышенной электропроводимостью [124]. Анвар и др. [124] исследовали различные подложки для выращивания выровненных массивов УНТ. Выровненный массив УНТ выращивается при жестких условиях (высокие температуры и давление). Было обнаружено, что многие подложки не выдерживают такие условия и разрушаются. Результаты показали, что для выращивания ВОУНТ можно использовать алюминий и нержавеющую сталь. Однако производительность конечного устройства получается хуже, чем у традиционной ячейки, использующей платину в качестве противозэлектрода.

Ориентированные УНТ можно использовать для создания композитных материалов, для применения в фотоэлектрических устройствах. Например, Choi др. [125] получили композитный материал на

основе МУНТ и графена. На первой стадии были синтезированы выровненные массивы УНТ. На второй стадии полученный массив был нанесен на поверхность графена методом химического осаждения из паровой фазы. Далее, полученный композитный материал был испытан на устройстве Грацеля. Согласно экспериментальным данным, если использовать полученный композит, устройство работает намного эффективнее, чем устройство, где в качестве электрода используется только МУНТ или графен.

Несмотря на то, что есть множество исследований в этом направлении, масштабное использование выровненных массивов УНТ в качестве прозрачных электродов пока невозможно [121].

Как было уже отмечено, самые важные характеристики прозрачных электродов, это прозрачность и проводимость. Многие исследовательские группы работают над способами улучшения данных характеристик. В ходе исследований было обнаружено, что предварительная обработка подложек для нанесения прозрачных пленок или электродов, приводит к изменению прозрачности и проводимости конечного материала. Модификация подложек также приводит к изменению конечных свойств прозрачных электродов [105,126, 127]. Одним из распространенных и коммерчески доступных методов модификации поверхности пластиковых подложек - обработка коронным разрядом [106].

Нап и др. [105] исследовали влияние подложек из ПЭТ, обработанных коронным разрядом, на свойства конечного материала. После обработки коронным разрядом шероховатость поверхности подложек увеличилась. Далее, на обработанную подложку, путем напыления, наносились УНТ. Группа сообщает об улучшении адгезии УНТ после обработки подложек коронным разрядом. Другая исследовательская группа [126] обработала подложки на основе ПЭТ ультразвуком. Далее на подложку были нанесены УНТ. Группа сообщает, что ультразвук и время обработки в ультразвуке влияют на свойства конечного материала. Авторы сообщили, что

коэффициент пропускания электродов, полученных таким методом, оказался равным 81%, а поверхностное сопротивление 310 Ом/кв. Кроме того, Нап др. [106] исследовали эффекты от модификации поверхности подложек из ПЭТ посредством обработки в коронном разряде перед нанесением УНТ, варьируя энергию коронного разряда от 149 кДж/м<sup>2</sup> до 5263 кДж/м<sup>2</sup>. Результаты, основанные на измерениях шероховатости поверхности, показали улучшение адгезии УНТ к подложкам после предварительной обработки коронным разрядом.

### **Гибридные материалы на основе УНТ**

Графен и УНТ обладают схожими структурными и физическими свойствами. Это говорит о том, что при гибридизации графена с УНТ можно получить композитный материал с уникальными свойствами, так как будет наблюдаться синергетический эффект физических свойств [128]. Многие исследователи заинтересовались такой возможностью и провели многочисленные испытания. Например, Соуза и др. [129] исследовали композитный материал на основе восстановленного оксида графена и УНТ. Они приготовили различные типы тонких пленок на основе восстановленного оксида графена и УНТ и осаждали их на поверхность стекла и ПЭТ. Были использованы три типа УНТ без дополнительной очистки: 1) МУНТ со средним диаметром 9,5 нм и средней длиной 1,5 мкм; 2) МУНТ со средним диаметром от 0,8 до 1,2 нм и средней длиной от 100 до 1000 мкм; 3) МУНТ со средним диаметром 40 нм и средней длиной от 1 до 25 мкм. Восстановленный оксид графена синтезировался модифицированным методом Хаммерса. Чтобы оценить качество приготовленных пленок, были проанализированы: поверхностное сопротивление, морфология, коэффициент пропускания и электрохимические свойства. Результаты показали, что все прозрачно-гибкие пленки могут успешно использоваться в качестве электродов. Поверхностное сопротивление полученных пленок лежит в диапазоне от 1,7 до 50 кОм/кв, а коэффициент пропускания до 85% при 550 нм. Ядавом и др. [130] были

получены композитные пленки на основе графен/МУНТ. Как утверждают авторы, пленки можно переносить на любую подложку. Для этого мембрану с пленкой необходимо поместить в деионизированную воду. В воде происходит самоотделение пленки. Далее, полученную пленку можно перенести на любую поверхность. Такой процесс переноса дает почти 100% эффективность независимо от подложки. Приготовленные пленки показали коэффициент пропускания до  $87.3 \pm 1\%$  при 550 нм,  $87.9 \pm 1\%$  при 800 нм и поверхностное сопротивление  $136 \pm 22.4$  Ом/кв. Чжоу и др. [131] предложили метод получения прозрачных электродов с использованием кристаллитов галогенида меди. Наличие такой примеси значительно улучшает электропроводность пленок УНТ. Авторы сообщают, что поверхностное сопротивление пленок на основе УНТ/галогенид  $55\text{--}65$  и  $90\text{--}100$  Ом/кв, а оптическая прозрачность 85% и 90% при 550 нм. Ли и др. [132] изготовили композитный материал на основе графена и УНТ. Данный материал был получен методом твердофазного наложения слоев. То есть, на поверхность тонких пленок на основе УНТ были наложены листы графена, смоченные в этаноле. Далее, на поверхность графена наложили слой из УНТ, затем графен и т.д. Полученные композитные пленки оказались гибкими, прозрачными и проводящими. Поверхностное сопротивление оказалось равным 735 Ом/кв при коэффициенте пропускания 90% на длине волны 550 нм. Battumur др. [133] сообщили о простой методике производства композитов на основе МУНТ/графен и о характеристиках этих гибридных материалов. Были получены композитные материалы при различных соотношениях МУНТ и графена. Наилучшие оптические и электрические характеристики показали электроды, состоящие из 60% МУНТ и 40% графена. Согласно авторам, эффективность таких электродов сравнима с эффективностью электрода на основе платины. Авторы утверждают, что данный материал может применяться в качестве прозрачного электрода в солнечных элементах, сенсibilизированных красителем.

Получение гибридных материалов на основе УНТ с другими проводящими материалами, такими как металлические наноструктуры, полимеры и металлические сетки, также представляет собой особый интерес. Оказывается, введение в структуру УНТ таких проводящих материалов приводит к уменьшению структурных дефектов УНТ [134]. В целом использование полимеров для производства композитов на углеродной основе способствует снижению затрат. В своей работе Gemeiner др. [135] синтезировали МУНТ и покрыли их полипирролом путем трехступенчатой окислительной полимеризации. Такие МУНТ могут использоваться в качестве противоэлектрода в устройствах Гретцеля. Авторы сообщают, что добавление МУНТ в полипирроль приводит к улучшению свойств конечного материала. МУНТ в структуре полипирроля улучшает электропроводимость, следовательно, производительность конечного устройства. Были исследованы и другие проводящие полимеры. Например, полианилин, полиметилметакрилат, поливинилпирролидон и PEDOT:PSS. Ge и др. [136] исследовали прозрачные электроды на основе полианилин/ОУНТ. Далее, полученные электроды они испытали в суперконденсаторах. Удельная емкость таких конденсаторов оказалась равной 55,0 Ф/г при плотности тока 2,6 А/м<sup>2</sup>. Jakubowska и др. [137] разработали проводящие и оптически прозрачные пленки на основе полиметилметакрилата и УНТ ((ПММА)/УНТ) с помощью трафаретной печати. Полученные композиты ПММА/УНТ успешно выдерживали тяжелые механические нагрузки или факторы окружающей среды, такие как периодические резкие перепады температуры. Kim и др. [138] сообщили о прозрачных электродах гибридного типа, изготовленных путем осаждения УНТ на стеклянные подложки. Далее, УНТ на поверхности стекла были покрыты тонким слоем PEDOT:PSS. Для равномерного нанесения полимера использовали метод центрифугирования. Такие электроды подходят для панелей с сенсорным экраном. Экспериментальные результаты показали, что полученные электроды могут удовлетворять требованиям, предъявляемым к панелям с

сенсорными экранами, таким как поверхностное сопротивление 100 Ом/кв, коэффициент пропускания в видимом диапазоне более 80% и нейтральный цвет (т.е. желтый). Yun и др. [134] сообщили о высокоэффективном и прочном на изгиб полностью углеродном композите. Для получения такого композита однородные сети УНТ были нанесены на поверхность тонкой пленки из графен/полиэтилена. В качестве подложки был использован ПЭТ. Осаждение УНТ на пленку из графен/полиэтилена производилось методом напыления и центрифугирования. Агрегации УНТ во время нанесения покрытия избежали, используя высокую температуру нагрева (120°C). В результате поверхностное сопротивление композита (УНТ - 4 мг/графен/ПЭТ) увеличилось на 6% по сравнению с исходным значением при радиусе изгиба 2,7 мм. Сопротивление исходной пленки из графен/ПЭТа увеличилось на 237%. С другой стороны, механический изгиб композита ухудшил электрические характеристики только на ~ 1,7% после 2000 циклов изгиба при радиусе изгиба 2,5 мм. Kim и др. [139] для улучшения электрических характеристик УНТ изготовили электроды гибридного типа на основе PEDOT:PSS/УНТ с помощью центрифугирования или электрофоретического осаждения. Для удаления примесей, порошок УНТ помещали в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>. Очищенные УНТ отфильтровывали с помощью вакуумной фильтрации и диспергировали в ультразвуковом генераторе. УНТ были нанесены на стекло методом напыления, а затем на УНТ был нанесен слой PEDOT:PSS. Толщина УНТ увеличилась с 40,5 нм до 112 нм за счет увеличения времени напыления с 20 до 80 секунд. Толщина пленок PEDOT:PSS увеличилась с 28,4 нм до 114,9 нм за счет уменьшения скорости вращения. Авторы сообщают, что поверхностное сопротивление композитных электродов 298 Ом/кв, прозрачность 87,52%. Park и др. [140] разработали композитный материал на основе ОУНТ и поливинилпирролидона (ПВП). Модифицирование ПВП с помощью ОУНТ привело к уменьшению поверхностного сопротивления. Далее полученные композиты были испытаны в устройстве Грацеля. Авторы сообщают, что

эффективность устройства с электродами из композитного материала намного выше, чем устройства, где используются электроды из ОУНТ.

Можно получить гибридные материалы на основе МУНТ и ИТО. Например, Ulbricht и др. [141] получили композитный материал на основе МУНТ и ИТО. Они доказали, что прочные прозрачные МУНТ выступают в качестве трехмерной сетки и играют важную роль. Результаты показали, что включение сети МУНТ в планарный ИТО привело к двукратному увеличению фототока. Авторы обнаружили, что характеристики анодного устройства, где в качестве электрода используется композитный материал на основе МУНТ/ИТО лучше, чем у устройств, где в качестве электрода используются чистые однослойные УНТ.

Как было отмечено выше, для синтеза тонких пленок на основе УНТ или графена используются такие методы, как центрифугирование [142,143], спрей-метод [144,145], метод покрытия погружением [94,146], осаждение Ленгмюра-Блоджетт [147], химическое осаждение из паровой фазы [148]. Однако, каждый метод, наряду с определенными достоинствами, обладает существенными недостатками. В первую очередь, это невозможность переноса полученных пленок на необходимые подложки без деформации и нарушения целостности. На сегодняшний день предлагаются различные методы получения пленок на основе УНТ и графена без использования каталитической подложки. Однако электроды, полученные таким образом, имеют недостатки с точки зрения прозрачности и проводимости [149,150]. Есть ряд работ, где описываются методы получения прозрачных электродов на основе графена и УНТ, по прозрачности и проводимости превосходящих электроды на основе ИТО. Однако данные методы либо технологически очень сложные и энергозатратные, либо не масштабируемы. Поэтому очень важно найти подходящий метод, либо использовать другие материалы.

### **1.3 Металлические нанопровода (наносети)**

Металлические нанопровода и металлические наносети считаются лучшими кандидатами для разработки (ППП) из-за присущей им высокой электропроводности, оптической прозрачности, механической прочности и, что более важно, конкурентоспособности по стоимости. На сегодняшний день материалами, пригодными для формирования ППП, являются серебро, медь и золото, вследствие наибольшей проводимости [151, 152].

В основном синтез металлических нанопроводов осуществляется двумя способами: синтез в пространственно-ограниченных средах и полиольный метод. В первом методе в качестве пространственно-ограниченных сред могут использоваться «мягкие» матрицы (мицеллярные среды). Например, мицеллообразующие растворы поверхностно активных веществ с цилиндрической морфологией мицелл. В качестве таких сред могут выступать и жидкокристаллические системы [153].

Помимо «мягких» матриц довольно широко применяется синтез в порах мембран, таких как анодный оксид алюминия [154] или полимерные трековые мембраны [155]. Восстановление металла в матрице может проводиться как электрохимическими методами [156], так и методами «мокрой» химии [157].

Полиольный метод предполагает использование полимера-стабилизатора, который приводит к стерическому блокированию определенных граней кристалла. То есть способствует росту кристалла в одном направлении.

#### **1.3.1 Наносети серебра**

Среди нанопроволок из различных материалов, наносети серебра AgNW в дополнении к химическим, электрическим, механическим свойствам, необходимым для прозрачных электродов, показали отличные



оптические характеристики [158-160]. Фазовый синтез серебряных наносетей AgNW, такой как полиольный процесс и гидротермальный синтез - наиболее удобные методы синтеза AgNW. Полиольный метод основан на получении металлических нанопроводов (а также объектов другой геометрии) в среде полиолов и в присутствии полимера-стабилизатора. В качестве последнего часто используется поливинилпирролидон, а в качестве полиола этиленгликоль (ЭГ), который играет роль растворителя и восстановителя [161]. Полиольный синтез серебряных нанопроволок, разработанный Sun, Xia и соавторами в 2002 году, представляет собой один из самых ранних синтезов, пригодных для масштабируемого производства металлических нанопроволок, а также его разновидностей. Этот синтез включает восстановление ионов серебра горячим этиленгликолем в присутствии поливинилпирролидона. Обычно ЭГ предварительно нагревают до желаемой температуры (около 150 ° C) перед добавлением растворов прекурсора серебра (обычно AgNO<sub>3</sub>) и поливинилпирролидона. В полиольном процессе образование зародышей или добавление предварительно сформированных зародышей в реакционную смесь является решающим фактором для роста нанопроводов серебра AgNW. Синтез может идти в двух направлениях в зависимости от того, каким образом вводится зародыш в реакционную смесь. В реакционную смесь добавляется либо предварительно сформированные зародыши различных металлов, либо очень маленькие кластеры изначально восстановленного раствора AgNO<sub>3</sub>. Такой процесс известен как самопроизвольный зародышевый рост. При самозародышевом росте для получения AgNW 3 мл 0,1 М AgNO<sub>3</sub> и 3 мл 0,6 М поливинилпирролидона в этиленгликоле одновременно вводили в предварительно нагретый раствор ЭГ объемом 5 мл. Реакция шла 60 мин при 160°C. Через 5 мин после начала реакции сформировались очень маленькие наночастицы, которые играли роль зародыша и обеспечили рост AgNW под действием стабилизатора ПВП. Роль ПВП заключалась в стабилизации и подавлении роста вдоль определенных граней зародышей. Другими словами, ПВП предотвращает

рост кристалла в ненужных направлениях и способствуют росту нанопроволок [161].

В случае, когда в реакционную смесь вводятся предварительно полученные зародыши, в первую очередь синтезируются сами зародыши. Для этого 0,5 мл 0,15 мМ раствора  $PtCl_2$  в ЭГ добавили в колбу, где изначально находился 5 мл ЭГ, предварительно нагретый до  $160^\circ C$ . После образования зародышей 2,5 мл 0,12 М раствора  $AgNO_3$  в ЭГ и 5 мл 0,36 М раствора ПВП в ЭГ по каплям добавляли в реакционную смесь и реакцию продолжали около 1 ч при  $160^\circ C$  [162]. Восстановление  $AgNO_3$  и зародышеобразование на затравках платины Pt позволяют формировать анизотропную наноструктуру в присутствии ПВП. Соотношение сторон синтезируемых наноструктур можно контролировать с помощью таких параметров, как количество  $AgNO_3$  и ПВП, температура реакции и тип затравки [163].

Кроме того, синтез AgNW проводился путем добавления галогенидов, таких как NaCl, NaBr,  $FeCl_3$  и т. д. вместе с ПВП [164-166]. Галогениды использовали для усиленного подавления бокового роста и в результате получились очень тонкие AgNW диаметром менее 40 нм. Но данный метод требует использование растворителя, не содержащего кислорода или поглотителей кислорода, во избежание растворения зародыша за счет окислительного травления. В качестве поглотителей кислорода могут быть использованы Fe (II) и Cu (I). Вообще, галогениды используются если необходимо получить тонкие нанопровода с диаметром менее 20 нм. Из-за большой молекулярной массы ПВП не может вызвать сильную пассивацию зародыша по боковым направлениям, и в результате получают толстые серебряные нанопровода диаметром более 40 нм. А совместное использование ПВП и галогенидов позволяет получить тонкие нанопровода серебра.

В работе [167] сообщается, что ионы хлора  $Cl^-$  стабилизируют зародыш и способствуют росту нанопроводов серебра. В данной же работе бензоин,

который получается при взаимодействии ЭГ с кислородом, использовался как восстановитель. В работе [168] сообщалось, что сильное ингибирование боковых граней ионами  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$  привело к получению нанопроводов диаметром 16 нм. Там же было отмечено то, что использование только ионов  $\text{Br}^-$  может уменьшить диаметр нанопроводов серебра до 13 нм. Авторы также описали зависимости диаметра AgNW от температуры. Было установлено, что повышение температуры приводит к образованию толстых AgNW [168].

В работах [169-171] микроволновый нагрев был использован для синтеза AgNW полиольным методом. Исходные реагенты были такими же, как и в процессе полиола. В условиях микроволнового нагрева растворенный кислород  $\text{O}_2$  играет важную роль в процессе роста нанопроволок [169, 172].

Синтез AgNW также может быть проведен другими методами в водной среде [173-175]. Нанопровода AgNW могут быть получены в относительно больших масштабах с использованием шаблона цетилтриметиламмония бромида [174]. Этот синтез состоит из двух этапов. На первом этапе путем восстановления  $\text{AgNO}_3$  с помощью  $\text{NaBH}_4$  в присутствии цитрата натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  были получены наночастицы Ag размерами 4 нм. На втором этапе полученные наночастицы Ag в качестве затравки добавляли в раствор, состоящий из  $\text{AgNO}_3$ , аскорбиновой кислоты, ЦТАБ и NaOH. Цилиндрические молекулы ЦТАБ в растворе обеспечивают рост нанопроводов серебра AgNW, а  $\text{Br}^-$  ингибирует рост по грани Ag  $\{100\}$ .

В отсутствие предварительно сформированных затравок, AgNW могут быть синтезированы гидротермальным или сольвотермическим методами [173]. В другом исследовании для получения AgNW,  $\text{AgNO}_3$  был восстановлен и цитратом натрия при различных температурах в водной среде. В результате была получена неоднородная смесь нанопроволок и наночастиц с низким соотношением сторон. Посредством применения додецилсульфоната натрия в качестве стабилизатора и реагентов, использованных в предыдущих исследованиях [173], удалось получить однородные AgNW [176]. В сольвотермическом методе  $\text{AgNO}_3$  и ПВП

растворяли в этаноле и смешивали с хлоридом натрия NaCl, растворенного в этаноле [177]. Образовавшуюся смесь нагревали в автоклаве до 160°C. В результате было обнаружено, что количество NaCl в смеси играет очень важную роль в росте AgNW. В другом исследовании с использованием сольвотермического метода AgNO<sub>3</sub> и ПВП растворяли в ЭГ и добавляли FeCl<sub>3</sub> [178]. Смесь нагревали при 130°C в автоклаве в течение 1 часа. В результате получились нанопровода серебра длиннее, чем при обычном полиольном процессе, имеющие длину около 400 мкм и диаметр 50 нм. В работе было отмечено, что высокое давление и сильная пассивация грани Ag {100} галогенидом Cl<sup>-</sup> и высокомолекулярным ПВП приводят к равномерному росту нанопроводов серебра AgNW.

### 1.3.2 Наносети меди

Подобно AgNW, нанопровода меди CuNW также являются важным материалом для прозрачных электродов в качестве альтернативы ITO. CuNW обладают хорошими свойствами с точки зрения проводимости и прозрачности [179]. В дополнение к этому, медь относительно недорогой материал и CuNW могут быть синтезированы с помощью растворного процесса, ведущего к масштабируемому производству [179]. Большое количество отчетов присутствует в литературе по синтезу медных нанопроводов CuNW растворным методом. Однако CuNW не так широко используется, как AgNW [180-183]. Это связано с высокой реакционной способностью меди в условиях окружающей среды, что приводит к окислению медных нанопроводов. Существует три основных категории синтеза CuNW растворным методом, известные как синтез «в одном горшке», опосредованный семенами рост и шаблонный метод.

В синтезе «в одном горшке» соли меди Cu восстанавливаются с образованием зародышей, а затем рост зародышей приводит к образованию нанопроводов меди CuNWs. В этом методе в качестве стабилизаторов

обычно используются длинноцепочечные амины [184]. Также есть работы, в которых сообщается, что CuNW со средним диаметром 24 нм могут быть синтезированы в воде [185]. В этом методе  $\text{CuCl}_2$  восстанавливали глюкозой в присутствии стабилизатора гексадециламин (ГДА). Стабилизатор ГДА подавлял рост боковых граней CuNW и облегчал рост одномерных нанопроводов. HDA не только способствует росту, но и предотвращает окисление поверхности меди. В недавнем исследовании было продемонстрировано, что если в качестве исходной соли использовать нитрат меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , то образование CuNW в аналогичных условиях не наблюдается. Это указывает на то, что ГДА не всегда блокирует рост боковых граней, и не всегда приводит к росту CuNW [186]. Однако, если в качестве исходной соли использовать хлориды меди  $\text{Cl}^-$ , наблюдается образование CuNW. Теоретические измерения показали, что  $\text{Cl}^-$  вытесняет HDA из Cu {111} грани затравки и позволяет сформировать одномерные нанопроволоки. Нанопровода меди CuNW, имеющие диаметр 63 нм и среднюю длину 31 мкм были синтезированы восстановлением  $\text{CuCl}_2$  олеиламином (ОАм), который также действует как защитный агент [187]. При росте декаэдрической затравки, образованной восстановлением Cu (I), были получены пента-двойниковые CuNW. Олейламин, как было показано, подавляет латеральный рост вдоль грани Cu {100}, позволяя при этом расти вдоль грани Cu {111}. Схема механизма роста представлена на рис. 1.1.

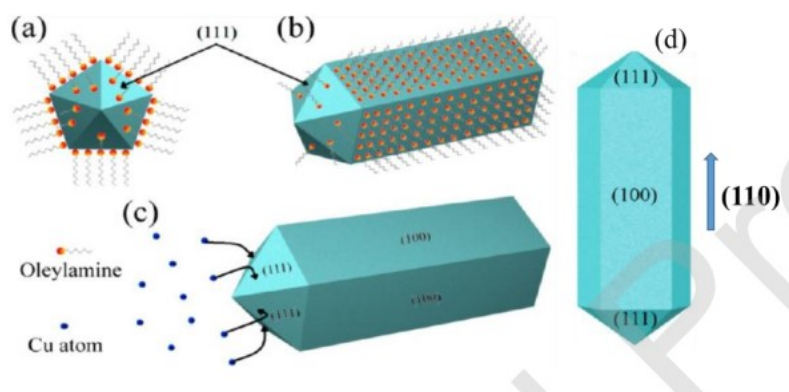


Рис. 1.1. Схема механизма роста нанопроводов меди

Изначально, с помощью ОАм, формируются пятидвойниковые зародыши с закрытыми гранями  $\{100\}$  (рис. 4а). Далее, происходит рост анизотропных структур за счет поглощения ОАм (рис. 4б). Дальнейшее восстановление и осаждение Cu происходит на грани  $\{111\}$ , так как грани  $\{100\}$  заняты ОАм (рис. 4с), и наконец, образуются нанопровода меди за счет роста грани  $\{110\}$  [187].

В других синтезах был использован метод гальванической замены, путем добавления других металлов в реакционную среду. Было продемонстрировано, что нанопровода CuNW могут быть синтезированы восстановлением  $\text{CuCl}_2$  олеиламином в присутствии Ni (ацетоацетата)<sub>2</sub> [188]. В этом методе сначала восстанавливается Ni (II) до Ni (0). Восстановление не наблюдается, так как Cu(II) существует в форме стабильного комплекса в растворе. Затем атом Ni(0) восстанавливает Cu(II) до Cu(0) путем гальванического замещения и происходит образование декаэдрических зародышей. За счет роста декаэдрических зародышей образуются CuNW диаметром 15 нм и длиной 10 мкм. Некоторые другие добавки, такие как  $\text{RuCl}_3$  и  $\text{FeCl}_2$ , также способствуют образованию CuNW [189]. Встречаются работы, в которых в ходе синтеза нанопроводов меди в качестве восстановителя используется органический радикал. Сообщалось [190], что бензоил радикал и  $\alpha$ -гидроксибензоиновый радикал, образующиеся при разложении бензоина, могут действовать как эффективные восстановители Cu(II) до Cu(0). В этом случае, с добавлением ОАм в присутствии бензоина, могут быть получены CuNW диаметром 20 нм и длиной 35 мкм. Преимущество этого метода заключается в том, что восстанавливающую способность бензоина можно регулировать с помощью функционализации бензоина электронодонорной или электроноакцепторной группами [190].

Большие наночастицы Cu также могут быть использованы для роста CuNW [191]. Для этого  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  восстанавливали в воде в присутствии NaOH, этилендиамина и гидразина. Этилендиамин вместо того, чтобы

работать как укупорочный агент, действовал как селективный промоутер, освобождая Cu {111} от окисления [192].

Сообщается также о различных методах синтеза CuNW, основанных на использовании мицеллярного шаблона [193-196]. Было продемонстрировано, что CuNW могут быть синтезированы из CuCl<sub>2</sub> на основе системы ЦТАБ-вода-циклогексан-этанол и глюкозой в качестве восстановителя [193]. Мягкий шаблон, сформированный ЦТАБ на границе раздела вода и неполярный растворитель, способствует росту CuNW. Биологические молекулы, как ДНК и вирусы, также могут быть использованы в качестве шаблона для синтеза CuNW [196].

Для получения прозрачных проводящих электродов на основе синтезированных нанопроводов AgNW и CuNW, необходимо их нанести на прозрачные подложки. После нанесения на подложки, нанопроволоки образуют перколяционную сетку и эта сетка служит токопроводящим каналом. Электроды, полученные путем нанесения нанопроводов на различные подложки, обладают высокой токопроводимостью, при малых количествах используемого металла. Зазоры между проводами позволяют проходить свету и, следовательно, электроды обладают высоким коэффициентом пропускания.

Очень важную роль в получении ПТЭ с оптимальной прозрачностью и проводимостью, играет метод осаждения нанопроводов на подложки. Для получения прозрачных проводящих электродов на основе AgNW существует ряд методов. Самыми распространенными являются метод капельного нанесения, спрей-метод, покрытие стержней Мейера, вакуумная фильтрация и т.д. Однако, после осаждения с использованием вышеупомянутых методов голые нанопровода AgNW разрушаются под воздействием влажности и света [197,198]. Поэтому, чтобы избежать деградации пленки AgNW, рекомендуется AgNW покрывать другими стабильными материалами. К тому же, покрытие улучшает шероховатость поверхности, проводимость, адгезию нанопроводов к подложке.

С целью изготовления прозрачных проводящих электродов на основе AgNW, нанопровода AgNW были покрыты слоем проводящего полимера PEDOT:PSS [199, 200]. Полученный электрод показал коэффициент пропускания 92% и поверхностное сопротивление 8 Ом/кв. ПТЭ, покрытые слоем ZnO, обладают высокой термостойкостью и выдерживают температуры до 390°C, в то время как чистые AgNW выдерживают температуру всего до 200°C [201, 202]. Параметры пленок со структурой ZnO/AgNW/ZnO, нанесенных на поверхность подложки из селенида галлия, индия и меди ( $\text{CuInGaSe}_2$ ), сопоставимы с параметрами ИТО. Аналогичным образом, ZnO, легированный алюминием, был продемонстрирован в качестве защитного слоя для приготовления прозрачных проводящих электродов со структурой AlZnO/AgNWs/Al.ZnO [203, 204]. Авторы обнаружили повышение термической стабильности покрытия по сравнению с покрытием из нелегированного оксида цинка ZnO. Также было отмечено то, что наличие проводящих оксидов металлов между пустотами нанопроводов серебра AgNW приводит к улучшению электропроводности пленок.

Также была продемонстрирована методика осаждения атомных слоев для получения прозрачных проводящих электродов на основе AgNW [205,206]. Оксид цинка ZnO, легированный алюминием и нанесенный методом атомно-слоевого осаждения (ALD - atomic layer deposition) на сеть AgNW позволил получить прозрачных проводящих электродов с очень высокой проводимостью, Поверхностное сопротивление таких электродов оказалось равным 30 Ом/кв., а коэффициент пропускания ~ 90%. Аналогичный ПТЭ был изготовлен путем нанесения  $\text{SnO}_x$ , приготовленного золь-гель методом, на сети AgNW. Приготовленный таким образом ПТЭ обладал поверхностным сопротивлением 5 Ом/кВ и коэффициентом пропускания 88%. Точно так же, полученный золь-гель методом  $\text{TiO}_x$  был использован для получения электродов на основе AgNW. ПТЭ, изготовленные путем нанесения слоя  $\text{TiO}_x$ , обладали поверхностным сопротивлением 13 Ом/кв и коэффициентом пропускания 87% без какой-



либо термической обработки. Кроме того, оказалось, что полученные таким образом прозрачные электроды выдерживают температуры до 300°C [207].

Пленка AgNW, покрытая горячепрессованным монослоем графена, зарекомендовала себя как отличный ПТЭ [208]. Путем горячего прессования графен заполнял пустоты, тем самым уменьшая контактное сопротивление между нанопроводами, а также увеличил адгезию между низколежащими слоями. Полученный таким образом ПТЭ показал низкое поверхностное сопротивление, равное 14 Ом/кв, и коэффициент пропускания, равный 90%.

По той же концепции была разработана крупногабаритная производственная линия для производства гибких прозрачных электродов [209]. Тонкий слой графена при температуре 100°C наносился валиком на предварительно нагретую и осажденную на полиэтилентерефталатную подложку пленку AgNW. Инкапсуляция графена в зазоры между нанопроводами привела к получению прозрачных электродов с поверхностным сопротивлением 10 Ом/кв и коэффициентом пропускания ~ 85%.

Недавно Ли и др. продемонстрировали ПТЭ, полученные смешением однослойного графена с AgNW [210]. Они отметили, что AgNW обеспечивает связь между листами графена и улучшает подвижность носителей зарядов. В другом исследовании композитный электрод на основе оксида графена и AgNW был изготовлен путем нанесения чернил оксида графена и AgNW методом Мейера. Поверхностное сопротивление полученных электродов 20 Ом/кв, а коэффициент пропускания 87,6% [128]. Малликарджуна и др. продемонстрировали композит восстановленного оксида графена и AgNW на поверхности ПЭТ в качестве прозрачного электрода для низковольтного электрохромного устройства [211]. В более поздних работах водная дисперсия восстановленного оксида графена и AgNW была осаждена вакуумной фильтрацией и перенесена на гибкий субстрат для получения ПТЭ. Прозрачные электроды, изготовленные этим

методом, продемонстрировали поверхностное сопротивление 83 Ом/кв и коэффициент пропускания 92% [212].

Помимо графена, углеродные нанотрубки также могут быть использованы для изготовления композитных прозрачных электродов на основе AgNW. Martinez и др. получили ПТЭ распылением суспензии AgNWs на аэрогель из многослойных углеродных нанотрубок, полученных методом сухого формования. Авторы отметили, что оптоэлектронные свойства могут быть контролированы путем регулировки плотности нанотрубок. Полученный таким образом композитный электрод имеет коэффициент пропускания 90% и поверхностное сопротивление ниже 15 Ом/кв [213]. Nguyen и др. продемонстрировали прозрачные электроды, полученные путем осаждения смеси прекурсора ионов Ag с AgNW, и предположили, что восстановленное серебро сварит стыки между нанопроводами AgNW. Далее нанопровода AgNW были покрыты полиимидом путем горячего прессования. Это привело к уменьшению шероховатости. Поверхностное сопротивление прозрачных электродов оказалось равным 9,9 Ом/кв, а коэффициент пропускания 92% [214]. Недавно Wang и др. сообщили о новом методе осаждения ПТЭ с использованием водной дисперсии AgNW, содержащей хитозан-молочную кислоту. Прозрачные электроды, полученные с использованием определенного соотношения хитозан-молочной кислоты, обладают повышенной гладкостью, адгезией и стабильностью по сравнению с электродами, полученными с использованием только водной дисперсии AgNW [215].

Нанопровода на основе меди CuNW, благодаря высокой проводимости и прозрачности, также могут использоваться для изготовления прозрачных электродов. Кроме того, CuNW являются более доступными с экономической точки зрения. Однако нанопровода на основе меди быстро окисляются за счет повышенной реакционной способности меди. Поэтому, для улучшения стабильности, пленки на основе CuNW требуют более прочного покрытия другими металлами или оксидами металлов. Недавно Ван и др. сообщили об

очень стабильной пленке на основе CuNW, покрытой монокристаллическим графеном. Поверхностное сопротивление полученной пленки оказалось равным 19 Ом/кв, а коэффициент пропускания 84% [216]. Сэндвич пленку CuNW, зажатую между слоями AlZnO, продемонстрировали Вон и др. [217]. Композитная пленка, полученная осаждением AlZnO на CuNW, обладала поверхностным сопротивлением 35 Ом/кв и прозрачностью 85%. Далее выяснилось, что покрытие из AlZnO обеспечивает более длительную стабильность пленок на основе CuNW (более шести месяцев при комнатной температуре и атмосферном давлении). Однако высокие температуры, влага и кислород все равно приводят к деградации пленок CuNW. Далее приготовленные описанным методом прозрачные электроды были испытаны на прочность, и они выдерживали 1280 циклов растяжения с радиусом кривизны 2,5 мм. Сеть CuNW, полученная капельным нанесением и покрытая защитным слоем Ni, также использовалась в качестве прозрачного электрода [218]. Перед нанесением никеля, поверхностные оксиды меди были удалены путем обработки уксусной кислотой. Полученный таким способом прозрачный электрод имеет поверхностное сопротивление 36 Ом/кв и коэффициент пропускания 80%. Покрытие никелем обеспечило повышенную термическую стабильность при более высоких температурах. Структуры типа «ядро-оболочка» из Cu-Ni также были использованы для изготовления прозрачных электродов. Поверхностное сопротивление таких электродов 300 Ом/кв, а прозрачность 75% [219]. Был продемонстрирован очень эффективный метод удаления оксидов из поверхности и одновременного спекания CuNW импульсным световым облучением [220,221]. Используя данный метод, при облучении светом интенсивностью 2393 Дж/см<sup>2</sup> в течение 6 мс, на поверхности поликарбонатной подложки были получены пленки с поверхностным сопротивлением 25 Ом/кв и коэффициентом пропускания 84%. Было обнаружено, что воздействие на пленки CuNW видимым светом высокой интенсивности приводит к высокой тепловой энергии на границе нанопровода - подложки и самовнедрению

нанопроволок в пластиковую подложку. Процесс самовнедрения улучшает адгезию и проводимость пленки CuNW после светового облучения. Гексагональная медная сетка, покрытая ZnO или AlZnO, также была продемонстрирована как ПТЭ с поверхностным сопротивлением 6-7 Ом/кв и коэффициентом пропускания 90% [222]. Пленка CuNW, полученная спрей-методом, была покрыта оксидом графена и нагрета при 180°C в течение 30 мин. В результате получилась пленка с высокой проводимостью. Предполагалось, что оксид графена улучшает электрические свойства пленки CuNW за счет соединения нанопроволок на стыках и заполнения пустот между нанопроводами CuNW [223]. В другой работе восстановленный оксид графена был нанесен спрей методом на пленку CuNW и получилась композитная пленка с поверхностным сопротивлением 22 Ом/кв и коэффициентом пропускания 85% [224]. Но было обнаружено, что в условиях окружающей среды эта пленка разрушается, что подтверждается увеличением поверхностного сопротивления. Та же группа исследователей внедрила печатную медную сетку на PEDOT:PSS, предварительно нанесенную на полиэтилентерефталатную подложку. В результате получился прозрачный электрод с поверхностным сопротивлением 25 Ом/кв и коэффициентом пропускания 85% [225]. Переменное поверхностное сопротивление и коэффициент пропускания могут быть достигнуты путем внедрения сетки CuNW в PEDOT: PSS с использованием различных методов осаждения. Высокостабильный ПТЭ был получен осаждением обработанного в растворе оксида графена на тонкую пленку CuNW, образуя сэндвич-структуру [226]. ПТЭ, подготовленный этим методом, показал поверхностное сопротивление 25 Ом/кв с коэффициентом пропускания 90% и, как сообщалось, стабилен до одного года в условиях окружающей среды.

### 1.3.3 Наносети золота

Учитывая высокую стоимость золота, золотые нанопровода (AuNW) на первый взгляд кажутся менее привлекательными, чем их аналоги на основе Ag или Cu. Однако уникальные механические и оптические свойства Au наряду с его повышенной химической стабильностью делают AuNW перспективными материалами для оптоэлектроники. Между тем, AuNW могут быть синтезированы с диаметром менее 2 нм при аспектном числе 10000. Их небольшой диаметр помогает предотвратить рассеяние света. Это привлекательно для создания гибридных прозрачных проводящих покрытий с очень низкой оптической матовостью. Тем не менее, проблемы со стабильностью по-прежнему остаются основным ограничением для использования AuNW в различных оптоэлектронных устройствах. Более того, тот факт, что диаметр AuNW намного меньше, чем средняя длина свободного пробега электронов, может быть ограничением с точки зрения электрических характеристик.

О первом синтезе золотых нанопроводов AuNW диаметром  $< 2$  нм и длиной порядка несколько микрометров сообщалось в 2007–2008 гг [227–230]. Равишанкар приготовил AuNW путем выдержки смеси комплекса Au(I)-олеиламин и аскорбиновой кислоты [227]. Олеиламин использовался в качестве сильного восстановителя и стабилизирующего агента. Ян синтезировал AuNW путем простого смешения комплекса  $[\text{Au}(\text{III})\text{Cl}_4]^-$  и ОАм [228]. Медленное *in situ* восстановление мезоструктур, образованных из  $[\text{Au}(\text{III})\text{Cl}_4]^-$  и ОАм, приводило к образованию AuNW в растворе. Xia получил AuNW восстановлением одномерных цепей комплекса [ОАм-Au(I)Cl] наносферами Ag. [229]. Использование наносфер серебра в качестве восстановителя значительно повысило выход AuNWs. Liz-Marzán и Giersig получили AuNW путем нагревания комплексов [(олеиламин) - Au(I)Cl] и предположили, что рост нанопроволок опосредовано образованием мелких

наночастиц на начальной стадии с последующим восстановлением существующих ядер в нужных направлениях [230].

После этих новаторских работ были предприняты дальнейшие усилия для управляемого синтеза и для достижения более глубокого понимания процессов формирования нанопроводов золота. Более простой и быстрый способ был предложен и предполагал использование ОАм в качестве стабилизатора и одномерного шаблона роста и триизопротилсилана в качестве эффективного восстановителя [231]. Данный метод состоял из пяти стадий. На первом этапе ионы Au (III) образуют комплексы с плоско-квадратной геометрией и затем постепенно восстанавливаются до Au (I). Далее в результате агрегации Au (I) и Au (III) формируются дискообразные структуры диаметром  $\sim 2,6$  нм и толщиной  $\sim 0,3-0,5$  нм. На втором этапе за счет укладки дискообразных структур, образованных на первой стадии, друг на друга образуются цилиндры. На третьей стадии большинство ионов Au (III) восстанавливаются до Au (I), начинается восстановление до Au (0). Далее начинается агрегация Au (I) и Au (0) и средний диаметр цилиндров уменьшается от 2,6 нм до  $\sim 1,6$  нм, а длина увеличивается. На последней стадии Au (I) полностью восстанавливается до Au (0) и получаются нанопровода длиной несколько микрон. Данная реакция протекает в течение нескольких дней, но за счет введения эффективного восстановителя триизопротилсилана время реакции удалось сократить до 4-5 часов. Но есть еще более быстрые реакции получения нанопроводов золота, которые протекают за 5 минут [232]. Например, реакция получения нанопроводов золота путем введения зародышей Au в раствор с высоким содержанием ионов серебра и ароматического поверхностно-активного вещества. В качестве шаблона был использован амидоамин ламеллярной структуры [233]. Как и нанопровода серебра, нанопровода золота могут быть синтезированы в растворе. Наиболее часто используемые затравочные агенты в гидротермальном синтезе нанопроволок Au это ПВП [234,235] и ПАВ ЦТАБ. Синтез состоит из трех этапов. Первый этап включает быстрое

восстановление золота Au из прекурсоров в наличие сильного восстановителя. В результате образуются затравочные частицы Au размерами 3–4 нм. На втором этапе за счет ПАВ стабилизируется рост кристаллов и за счет блокирующего агента отсекается рост в ненужных направлениях кристалла [236-238]. На третьем этапе затравочные кристаллы превращаются в единый кристаллический наностержень. Самоорганизующиеся молекулы ЦТАБ способствует образованию более длинных стержней.

Но, как правило, синтезированные AuNW несут изолирующий колпачок из олеиламина, который требует термического отжига или даже дополнительной плазменной обработки (Ar/H<sub>2</sub>) для обеспечения повышенной проводимости сетки на основе AuNW [239].

Для получения прозрачных электродов нанопровода наносятся на соответствующие подложки. Было разработано несколько методов изготовления прозрачных электродов на основе AuNW с использованием самоорганизующихся процессов, в том числе простой метод осаждения из раствора [240], метод Ленгмюра – Блоджетт [241] и самосборка, вызванная испарением на границе раздела жидкость-воздух [242]. В последнем методе конвективный поток гексана, содержащий AuNW, образованный быстрым испарением центральных областей, вызывает самопроизвольную организацию AuNW. В результате, на площади размером 2см<sup>2</sup> образуется пленка из AuNW практически без дефектов. Оптические и электрические свойства полученной пленки сопоставимы с параметрами ИТО и электродов на основе графена. Электропроводность пленки была улучшена «мягким спеканием» нанопроводов золота. Далее, частичное удаление стабилизирующего агента (олеиламина) в плазме водорода также привело к уменьшению поверхностного сопротивления до 50 Ом/кв [243]. Плазменная обработка также применялась для изготовления самоорганизующихся пленок AuNW на растягивающейся мягкой подложке [244]. Полученная пленка имела высокую прозрачность 79% на длине волны 550 нм и степень

растяжения 30% без разрушения в течение 80 циклов растяжения. Также есть работы, где дисперсия AuNW, нанесенная на поверхность воды, претерпела старение в окружающей атмосфере, во время которого изолирующие олеиламинные хвостики постепенно удалялись естественным окислением. Это позволило постепенно выравнивать нанопровода и формировать сетку. Впоследствии сетка была перенесена на подложку и показала коэффициент пропускания 92% на длине волны 550 нм с поверхностным сопротивлением 130 Ом/кв. Также есть работы, где для изготовления прозрачной проводящей пленки используется шаблонная самосборка методом наноимпринтинга [245]. Наноимпринтинг – это процесс переноса изображения наноструктуры на подложку с покрытием и включающий деформацию покрытия штампом с последующим формированием на подложке наноструктуры. Пленки, подготовленные таким образом, показали поверхностное сопротивление 29 Ом/кв. Оптическая прозрачность данных пленок может быть регулирована путем изменения концентрации нанопроводов и геометрии штампа. Также есть сообщения о безшаблонном методе сборки AuNW в сотовых микропористых узорах [246]. Поверхностное сопротивление пленок, полученных данным методом, составило 125 Ом/кв.

Осаждение AuNW на твердые подложки также представляет особый интерес. Они могут быть использованы в органических фотоэлементах. Например, AuNW, нанесенные на поверхность подложки ИТО/стекло, были включены в органические фотоэлектрические ячейки [247].

На данный момент о работах над композитными электродами на основе AuNW не сообщалось. Комбинация таких сеток, например, с оксидами металлов или графеновыми покрытиями может иметь большой потенциал для создания прочных и оптически высокопрозрачных электродов.

Об использовании других металлов для создания прозрачных электродов в литературе также не сообщается. Хочется отметить еще и тот факт, что в основном, металлические наносети получают полиольным методом, который является многостадийным и требующим жесткого



контроля. К тому же, данный метод не позволяет получать наносети металлов на больших площадях. Метод наноимпринтинга, который так же используется для получения наносетей металлов, несмотря на то, что является простым, обладает существенными недостатками. Например, дефекты, износ и высокая стоимость шаблонов, которые используются в процессе наноимпринтинга.

Про метод химического осаждения из раствора для получения наносетей металлов в литературе не так много информации. Хотя, данный метод заслуживает особого внимания. Метод химического осаждения металлов из раствора открывает перспективу низкотемпературного синтеза разнообразных систем [248], в том числе металлических наносетей. К тому же, данный метод является простым, легко масштабируемым, недорогим и позволяет получить чистый материал с хорошей адгезией к подложке.

Например, в работе [249] авторы, используя метод химического осаждения из жидкой фазы с использованием мицеллярного шаблона ПАВ, получили наносети сплава AuAg. В качестве ПАВ был использован цетилтриметиламмоний бромид. Для синтеза были приготовлены растворы ЦТАВ, золотохлористоводородной кислоты, аскорбата натрия и нитрата серебра. При смешении этих растворов в объеме раствора образовались цилиндрические мицеллы ПАВ, которые служили в качестве мицеллярного шаблона. А также, ионы золота Au (3) и серебра Ag (3) при введении в раствор борогидрата натрия были восстановлены до атомов Au (0) и Ag (0). Объединяясь друг с другом, атомы золота и меди на поверхности мицеллярного шаблона образовали наностержни. На следующем этапе, полученные наностержни были осаждены на поверхность кремния.

В другой работе [250] для получения нанопроводов серебра, авторы использовали метод химического осаждения нитрата серебра. В качестве восстановителя был использован цитрат натрия. Додecilсульфат натрия выступал в качестве мицеллярного шаблона. Авторы установили, что концентрация восстановителя играет критическую роль при синтезе

наопроводов серебра. В зависимости от концентрации цитрата натрия образуются либо наночастицы серебра сферической формы, либо нанопровода длиной от 300 нм до 1,5 мкм.

В работе [251] описывается синтез золотых наночастиц в присутствии мицеллярного шаблона. Вначале получают наночастицы золота, путем восстановления  $\text{HAuCl}_4$ . В дальнейшем они будут использоваться в качестве центров кристаллизации. В качестве восстановителя использовали борогидрид натрия. Размеры, полученных таким образом наночастиц, примерно 3,5 нм.

Далее, в отдельной емкости готовится раствор, содержащий  $\text{HAuCl}_4$  при концентрации 0.25 мМ и 1.1 мМ ЦТАБ. Туда же добавили свежеприготовленный раствор аскорбиновой кислоты. Аскорбиновая кислота играла роль восстановителя. Далее в полученную систему вводятся отдельные наночастицы золота, полученные на первой стадии. Через определенный момент времени наблюдается образование наностержней золота. Авторы отмечают, что наностержни получаются и без использования ЦТАБ. Однако в этом случае выход продукта небольшой и очень сложно контролировать рост наностержней.

В работе [252] нанопровода золота были получены химическим восстановлением из жидкой фазы гидрохлорида золота в присутствии нитрата серебра. В качестве восстановителя использовался гидрохинон. ЦТАБ использовали в качестве мицеллярного шаблона. Авторы в данной работе предложили очень интересное решение регулировки ширины нанопроводов золота. Для этого они в готовую систему добавили гидрофобные молекулы: либо толуол, либо хлороформ. Молекулы этих органических соединений встраивались между углеводородными частями молекул ЦТАБ и увеличивали толщину мицеллярного шаблона. Это позволило авторам получить нанопровода разной толщины.

Платиновая наносеть, состоящая из нанопроводов платины была получена в работе [253]. Нанопровода платины синтезировались методом

химического осаждения платиновых комплексов с использованием борогидрата натрия в присутствии мягкого мицеллярного шаблона ЦТАБ в 2-х фазной системе вода-хлороформ  $\text{CHCl}_3$ . Авторы также предложили механизм образования наносети Pt в присутствии мицеллярного шаблона ЦТАБ. Реакция идет в среде  $\text{CHCl}_3$ , поэтому в растворе образуются обратные цилиндрические мицеллы. Как раз эти цилиндрические мицеллы используются для создания протяженных платиновых сетей. В ходе синтеза ионы платины попадают вовнутрь этих мицелл, и там происходит восстановление до металлической платины и происходит рост нанопроводов. После удаления мицеллярного в растворе остается очень плотная наносеть платины. Без использования ЦТАБ происходит образование черного осадка, образование наносети платины не наблюдается. Это говорит о том, что ЦТАБ играет решающую роль в образовании нанополос платины. Авторы отмечают, что нанопровода могут быть использованы в качестве катализатора, либо могут быть перенесены на прозрачные подложки и использованы для создания прозрачных электродов.

Хочется отметить, что в описанных выше работах нанопровода различных металлов получаются в объеме раствора. Редко встречаются работы, в которых нанопровода металлов синтезируются непосредственно на подложке. С этой точки зрения работа Kawasaki [254] представляет особый интерес. Для получения наноструктур платины авторы использовали метод химического осаждения с использованием мицеллярного шаблона ПАВ. В качестве ПАВ использовался полиоксиэтилен (20) сорбинат моностеарат (tween-60). Использование такого шаблона привело к образованию не наностержней, а нанослоев платины. Это связано с особенностями строения tween-60. Особенно интересен тот факт, что мицеллярный шаблон на основе ПАВ был образован на границе раздела графит/вода, а не в объеме раствора. То есть, нанослой платины были получены сразу на поверхности подложки. Это исключает стадию переноса нанопроводов из объема на соответствующую подложку.

Данная работа посвящена получению металлических нанопроводов методом химического осаждения из жидкой фазы с использованием мицеллярного шаблона ЦТАБ непосредственно на стеклянной подложке и решению проблем, связанных с созданием прозрачных электродов без использования оксида индия олова. Систематический анализ публикаций и работ, посвященных созданию прозрачных электродов, показывает возможность разработки прозрачных электродов без использования ИТО. Как показано в данной главе, существует широкий класс альтернативных ИТО материалов: оксиды металлов, углеродные нанотрубки (ОУНТ), графен, проводящие полимеры. Однако все эти системы имеют существенные недостатки. В основном они не соответствуют требованиям прозрачности и электропроводности. Высокий приоритет имеют металлические нанопровода и металлические наносети из-за присущей им высокой электропроводности, оптической прозрачности, механической прочности и, что более важно, конкурентоспособности по стоимости. Исходя из этих соображений, в рамках данной диссертационной работы в качестве материала для создания прозрачного электропроводящего покрытия была выбрана платина.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как было отмечено в первой главе, создание экономически эффективных оптически прозрачных токопроводящих покрытий, по своей функциональности приближающихся к оксиду индия олова, является очень актуальной задачей современной оптоэлектроники. В связи с этим, объектом исследования в данной работе выступает композитный прозрачный электрод на основе ориентированных наносетей платины, внедренных в полимерную матрицу поли (3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната. Основной задачей при этом является разработка методики получения прозрачного электрода на основе наносетей платины с оптимальными показателями качества (показатель качества - «figure of merit» будет рассмотрен в 3 главе).

В данной главе будет рассмотрен метод синтеза ориентированных нанопроводов платины на поверхности стеклянной подложки, а также приборы и методы исследования полученного композитного материала на основе синтезированных нанопроводов.

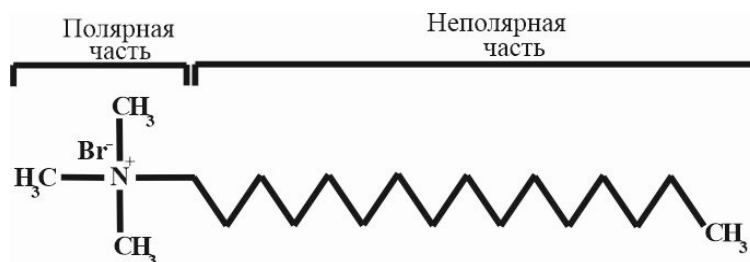
### 2.1 Характеристика исходных веществ

1. Платинохлористоводородная кислота 6-водная -  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ТУ 2612-034-00205067-2003, ММ = 409,81 г/моль,

Оранжево-жёлтые кристаллы, хорошо растворимы в воде, этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе. Плавится при температуре  $60^\circ\text{C}$  в собственной кристаллизационной воде.

2. Цетилтриметиламмония бромид -  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$



ММ = 364,45 г/моль,  $T_{\text{пл}} = 248 - 251^\circ\text{C}$ ,

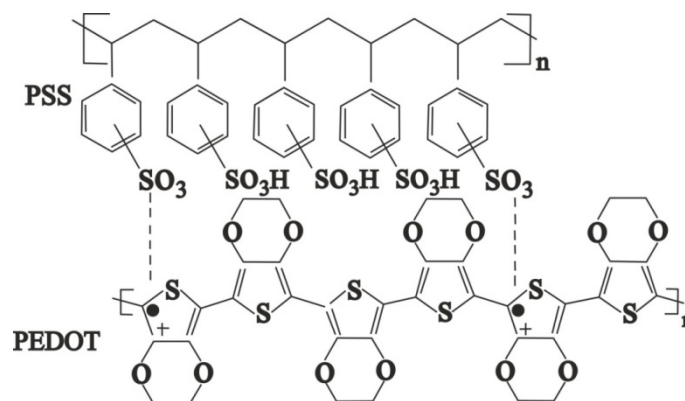
Белый порошок, без запаха, полностью растворяется в воде. Синтетическое ПАВ, обладает антисептическим и антистатическим действием. Относится к четвертичным аммониевым (аммонийным) соединениям. Свойства аналогичны с хлоридом цетилтриметиламмония. Входит в состав косметических средств в качестве кондиционирующего агента, консерванта и антистатика.

### 3. Гидразин-гидрат - $N_2H_4 \cdot H_2O$

ГОСТ 19503-88, ММ = 50,06,  $T_{кип} = 120^\circ C$

Используется, как восстановитель при получении металлов высокой степени чистоты из их соединений. Тяжелая «дымящая» жидкость без цвета, с выраженным аммиачным запахом. При температуре ниже  $-65^\circ C$  — кристаллы кубической формы, белые, аммиачный запах несильный. Вещество склонно к самовозгоранию при  $t$  выше  $+75^\circ C$ . Пары тяжелее воздуха и в смеси с воздухом могут взрываться. Реактив хорошо растворяется в воде и спиртах в любых пропорциях, слабо растворяется в углеводородах, не растворяется в хлороформе, бензоле, эфирах. Гигроскопичен, активно взаимодействует с углекислотой и кислородом воздуха. Крайне ядовит. Разлагается на свету и при нагревании на аммиак, водород, азот, иногда с взрывом. Горит, но плохо. Устойчив к ударным воздействиям. Легко разлагается в окружающей среде.

### 4. PEDOT:PSS - поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат.



Органический полупроводник, представляющий собой полимерную смесь двух иономеров.

## 2.2 Методика синтеза оптически прозрачного электропроводящего покрытия

Состояние оптически прозрачных, токопроводящих покрытий зависит как от параметров нанесения, так и от состояния поверхности подложки. Состояние поверхности подложки в свою очередь зависит от условий ее предварительной обработки. Для повышения качества наносимых покрытий, необходимо удалить имеющуюся на подложке пленку загрязнений, то есть очистить поверхность. Вид очистки зависит от материала подложки, количества и состава поверхностных загрязнений. В соответствии с последовательностью и характером проведения очистки различают: грубую и тонкую механическую очистку, грубую и тонкую химическую очистку, термообработку на воздухе и в вакууме.

Наиболее эффективным способом подготовки поверхности стеклянной подложки для нанесения электропроводящего покрытия является способ, сочетающий механическую тонкую очистку и обезжиривание.

В рамках данной работы очистка и обезжиривание проводились при помощи дистиллированной воды и этилового спирта, который можно заменить изопропиловым спиртом. Процесс заключительной очистки заключался в погружении подложки в этанол и промывании за счет поступательных движений в объеме жидкости. После этого поверхность стеклянной подложки промывалась дистиллированной водой. Сушка поверхности проводилась струей воздуха.

Во всех экспериментах было использовано силикатное стекло квадратной формы размером  $1 \times 1 \text{ см}^2$ . Размер и форма подложки были продиктованы непрерывностью всего процесса исследования, включающий синтез, исследования на атомно-силовом микроскопе, оптическом микроскопе, спектрофотометре и установке четырех зондового измерения поверхностного сопротивления пленок методом Ван дер Пау.

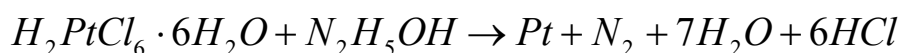
Далее для получения прозрачного электропроводящего покрытия на выбранной стеклянной подложке был использован метод химического осаждения из жидкой фазы с использованием мицеллярного шаблона. Метод мицеллярного шаблонирования - это метод, при котором на поверхность подложки, на которую осуществляется осаждение металлических наночастиц, специальным образом наносится самоорганизованный или самоструктурированный слой мицелл, образованный молекулами поверхностно-активного вещества в растворах. Этот слой является направляющим шаблоном для «выращивания» нанокластеров.

В качестве мицеллярного шаблона можно использовать молекулы различных амфифильных соединений. Форма и структура молекул данных соединений определяют структуру поверхности и свойства конечного продукта [255,256]. Поэтому, исходя из поставленной задачи, необходимо выбрать соответствующее амфифильное соединение. В рамках данной работы в качестве ПАВ используется ЦТАБ.

Для получения нанополос платины на поверхности стекла был приготовлен раствор ЦТАБ в воде с концентрацией 1 ммоль/л [257]. Далее, в готовый раствор была добавлена платинохлористоводородная кислота  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  таким образом, чтобы ее концентрация в конечном растворе составила нужное значение ( $C = 0.1 - 5$  ммоль/л). После того как раствор был приготовлен, он был нанесен на стеклянную подложку следующим образом:

1. На подложку наносится 100 мкл раствора (ЦТАБ +  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ). После этого необходимо выждать 10 минут для образования мицелл.

2. Далее на подложку добавляется 25 мкл гидразин-гидрата. Вся смесь выдерживается в таком состоянии 5 минут (происходит восстановление платины). Уравнение реакции восстановления платины имеет следующий вид:





3. Образец подвергается сушке в муфельной печи при  $t = 80^{\circ}\text{C}$  в течение 60 минут.

4. После сушки остатки ПАВ смываются этанолом и водой.

5. Для увеличения механической прочности и контактной площади нанопровода платины покрываются поли (3,4 – этилендиоксифен) полистиролсульфонатом. Для создания тонкого равномерного слоя полимера на поверхности наносетей нами использовался метод центрифугирования. В большинстве устройств нанесения тонких пленок на твердые поверхности методом центрифугирования (спин-коатеры) используется вакуумная фиксация образца. Для наших задач такой способ не очень подходит, т.к. высока вероятность загрязнения задней стороны подложки (которая в данном случае также является рабочей наряду с передней стороной) частицами вакуумного масла.

Мы использовали систему со съемным патроном-держателем английской компании Ossila. Под наши образцы был разработан отдельный патрон-держатель, чертеж которого представлен на рисунке 2.1.

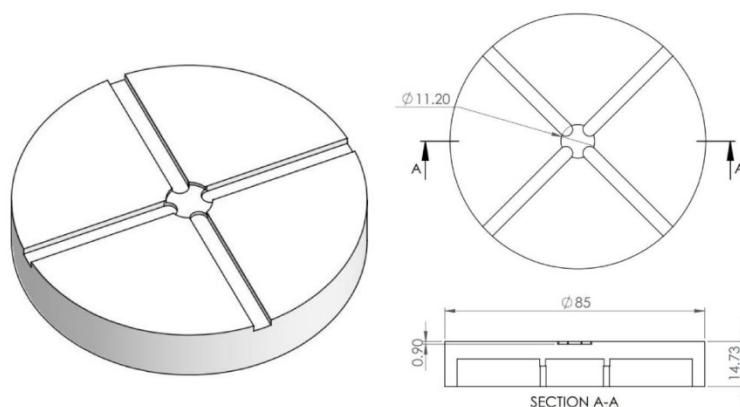


Рисунок 2.1 - Чертеж съемного патрона-держателя спин-коатера Ossila Spin Coater

## 2.3 Методы исследования

### 2.3.1 Исследование образцов методом сканирующей зондовой микроскопии

Сканирующая зондовая микроскопия является мощным методом исследования морфологии поверхности и локальных свойств твердых образцов [258,259]. В сканирующих микроскопах исследование поверхности исследуемых образцов производится с помощью специальных зондов (игл). Острие таких зондов имеет размеры порядка десяти (иногда даже меньше) нанометров. Поверхность исследуемых образцов прощупывается с помощью таких острых зондов. Среди всех видов зондовой микроскопии одним из самых важных является атомно-силовая микроскопия. Преимущество АСМ состоит в том, что он позволяет получать изображения практически любых поверхностей, включая полимеры, керамику, композиты, стекло и биологические образцы [260].

Визуализация поверхности полученных в ходе исследований образцов проводилась на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V производства фирмы Veeco (США) в прерывисто-контактном режиме. При сканировании использовались прямоугольные кантилеверы RTESP (Veeco) с силиконовыми зондами. Резонансная частота данных кантилеверов приходится на область 250-350 КГц, а радиус кривизны зонда составляет 10-13 нм. Микроскопические изображения получались с разрешением 512x512 точек на кадр при скорости сканирования 1 Гц. Для устранения искажений, связанных с «дрожанием» микроскопа под действием внешних шумов, применялась антивибрационная система SG0508, способная сглаживать колебания с частотой до 0.5 Гц (нижняя граница).

Микроскопические изображения области перехода подложка-жидкость были получены в жидкостной ячейке АСМ. Жидкостная ячейка представлена на рисунке 2.2.

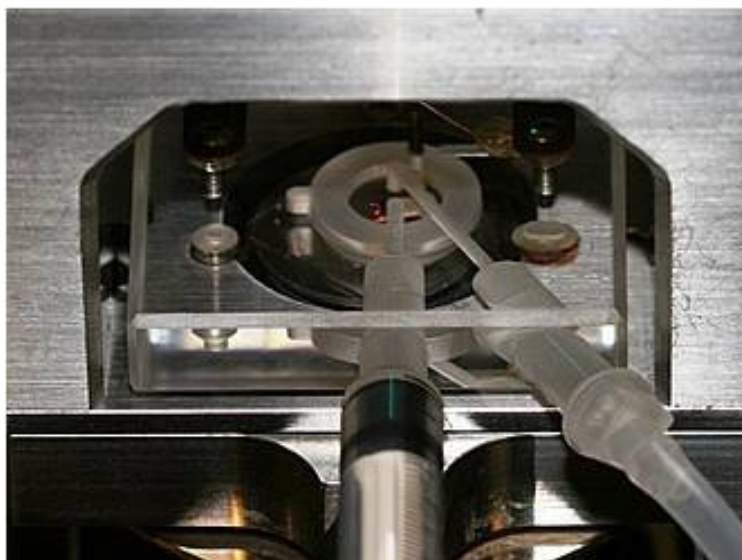


Рисунок 2.2 – Жидкостная ячейка

Перед каждым экспериментом жидкостная ячейка очищалась первоначально бидистиллированной водой, а затем ацетоном. Настройка обратной связи интегральной составляющей в ходе эксперимента находилась в диапазоне 0.5-1, а пропорциональной – 5-10. Скорость сканирования поддерживалась в диапазоне 1-2 Гц. Калибровка поперечных размеров была произведена путем сканирования специальной калибровочной сетки (STR3-1800P, VLSI Standards Inc.) в температурном диапазоне 20-60°C. Нелинейность пьезокристалла в данном диапазоне не наблюдается. Путем измерения глубины ячеек той же калибровочной сетки были откалиброваны вертикальные смещения зонда. Такая калибровка проводилась всякий раз, когда требовалось измерить размеры объектов в плоскости, перпендикулярной к плоскости сканирования. Изображения были получены методом контактной АСМ. При этом сила прижима зонда к поверхности адсорбированной пленки, на границе перехода жидкость-подложка, выбиралась наименьшей возможной, при которой структура пленки не нарушается и в то же время удается получить четкие изображения. Принцип работы представлен на рисунке 2.3. Исследуемые растворы, для изучения которых применялась жидкостная ячейка, перед экспериментом были стабилизированы при комнатной температуре в течение шести часов.

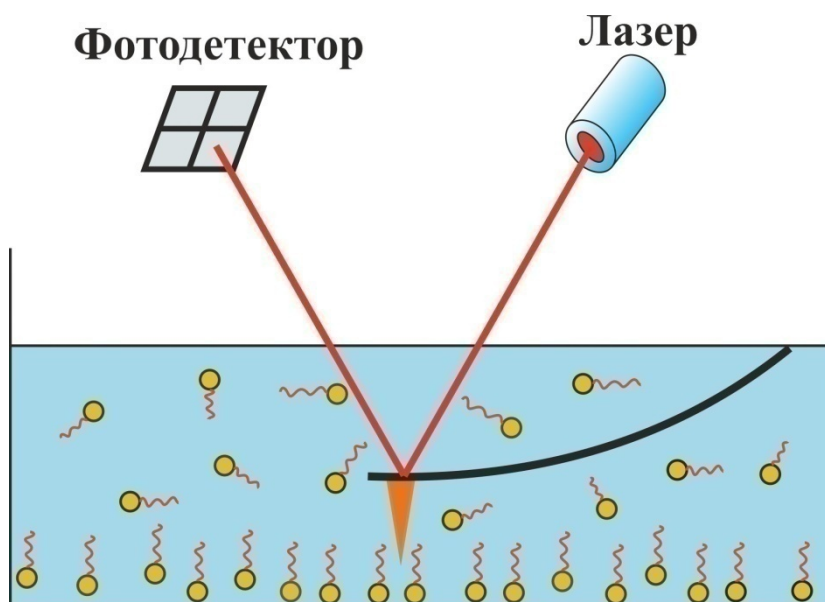


Рисунок 2.3 – Принцип работы

Необходимый объем раствора вводился в ячейку при помощи специального шприца таким образом, чтобы не допустить образования газовых пузырей в объеме исследуемого образца. После введения исследуемого раствора в жидкостную ячейку она герметизировалась резиновым прижимным кольцом. Особое внимание газовым пузырям необходимо уделять по той причине, что они создают неоднородность изучаемой среды, которая вносит искажения в колебания кантилевера АСМ. После каждого проведенного измерения раствор удалялся из ячейки, а сама ячейка промывалась сначала бидистиллированной водой, а затем ацетоном для удаления остатков влаги.

В ходе экспериментов по исследованию морфологии поверхности методом АСМ в качестве твердой подложки использовалось силикатное стекло. Адсорбция ПАВ всегда изучалась в областях, которые не имели неровностей топологии поверхности.

Температура раствора, помещенного в жидкостную ячейку, стабилизировалась при помощи встроенного элемента Пельтье. Термоэлемент в данной модели ячейки располагается непосредственно на нижней поверхности ячейки и находится в контакте с нижней поверхностью

образца, что позволяет быстро стабилизировать температуру подложки образца, на которую нанесен исследуемый образец. Контроль температуры раствора производился при помощи термопары, введенной в ячейку по специальному каналу. Регистрация температуры производилась при помощи устройства Digi-Sense Thermocouple Thermometer. Исследуемая система выдерживалась в течение 20 минут перед измерением при каждом значении температуры, для устранения влияния переходных процессов в растворе амфифильного соединения. Достижение заданной температуры определялось по выравниванию показаний температуры термопары, встроенной в жидкостную ячейку, и датчиков на элементе Пельтье. Равенство показаний этих приборов свидетельствует о равенстве температуры на дне жидкостной ячейки и в объеме жидкости [261].

### **2.3.2 Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии**

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) - это метод анализа внутренней микроструктуры образцов, а также оценки наноструктур, таких как частицы, волокна и тонкие пленки, визуализации атомов, и основана на формировании увеличенного изображения нанообъектов потоком электронов, прошедших сквозь образец. ПЭМ состоит из следующих элементов: электронная пушка, блок конденсорных электромагнитных линз, объективная линза, проекционная линза. Магнитное поле электромагнитных линз служит, как собирающая или рассеивающая линза.

Для изучения методом ПЭМ полученные в ходе исследования образцы готовились следующим образом: из середины объема свежеприготовленного раствора заданной концентрации отбирается капля 6 мкл с помощью дозатора (Biohit Proline Plus) и наносится на медную сетку 300 mesh с непрерывным слоем формвара, укрепленного углеродным напылением (Agar Scientific). Капля полностью покрывает сетку. Процесс нанесения

осуществляется при комнатной температуре. Далее образец подвергается сушке в муфельной печи при температуре 80 °С. ПЭМ изображения получены на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Помимо высокого разрешения, современный ПЭМ позволяет *in situ* изучать элементный состав образцов точечным рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) с помощью ЭДС приставки [262].

Определение элементного состава производилось при помощи энергодисперсионной приставки от Thermo Scientific на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700. Ускоряющее напряжение составляло 80 кВ, время накопления на один спектр - 300 с.

Электронный просвечивающий микроскоп может также работать в режиме дифракции, что позволяет исследовать кристаллическое строение твердых тел. Режим дифракции ПЭМ основан на дифракции (рассеяние) образцом электронов и называется дифракцией электронов от выбранной области. Используя дифракцию электронов можно исследовать кристаллическую структуру твердых тел.

При значении ускоряющего потенциала в ПЭМ равный 100 кВ, дебройлевская длина волны электрона примерно  $10^{-10}$  м. Примерно такое же расстояние между атомными плоскостями в кристалле. То есть, как и для световых волн, кристалл играет роль дифракционной решетки для дебройлевских волн электрона. Если пучок ускоренных электронов падает на кристалл, то часть электронов будет рассеиваться (дифрагировать) на определенные углы, которые определяются кристаллической структурой образца. Положение главных дифракционных максимумов определяется формулой Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (2.1)$$

*d* – межплоскостное расстояние,  $\theta$  - угол дифракции,  $\lambda$  – дебройлевская длина волны электрона.

Чтобы определить межплоскостное расстояние  $d$  в кристаллах понадобится «уравнение камеры». Для этого рассмотрим геометрическую конфигурацию электронной дифракции выбранной области (рисунок 2.4).

На рисунке буквой  $L$  обозначена длина камеры. Как видно из рисунка, пучок электронов падает на кристаллическую решетку твердого образца и рассеивается под некоторым углом. Для данной схемы запишем уравнение Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.2)$$

Для дифракции электронов с энергией 100 кэВ угол  $\theta \sim 1^\circ$ . При таких малых углах:

$$\sin \theta \sim \operatorname{tg} \theta \sim \frac{1}{2} \operatorname{tg} 2\theta \quad (2.3)$$

Согласно рисунку:  $\operatorname{tg} 2\theta = \frac{r}{L}$ . После подстановки в уравнение (2.3) с учетом (2.2), получается:

$$2d \frac{1}{2} \frac{r}{L} = \lambda \quad (2.4)$$

$$rD = \lambda L \quad (2.5)$$

Полученное уравнение (2.5) называется «уравнением камеры». Уравнение позволяет определить межплоскостное расстояние в кристаллах  $d$ , измерив расстояние между дифракционными пиками (кольца)  $r$  (Рис. 2.4). Из уравнения (2.2)  $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$ . Как видно из уравнения, между углом  $\theta$  и межплоскостным расстоянием в кристаллах  $d$ , обратная зависимость. То есть дифракционная картина получается в обратном пространстве. Для малых углов  $\theta$

$$d \sim \frac{1}{\theta}$$

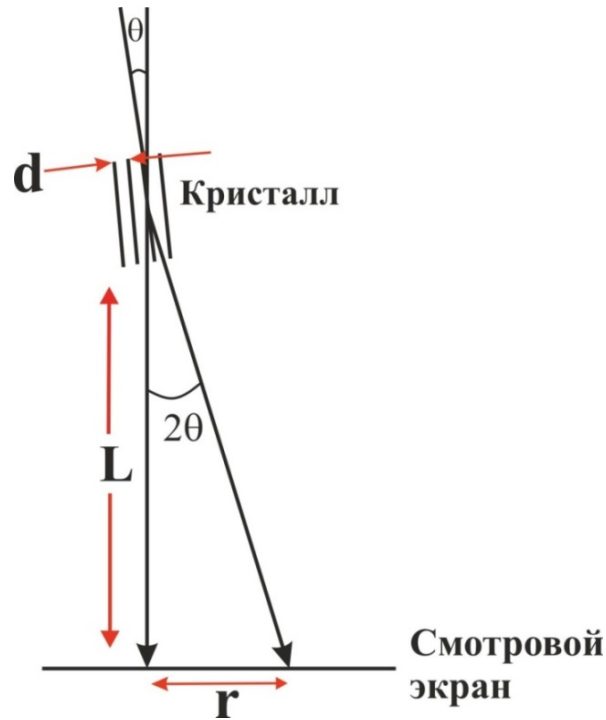


Рисунок 2.4 - Геометрическая конфигурация электронной дифракции и определение длины камеры

а  $\theta \sim r$ , отсюда  $d \sim 1/r$ , а  $r \sim 1/d$  или

$$r = k \frac{1}{d} \quad (2.6)$$

Коэффициент пропорциональности между  $r$  и  $d$  называется «константой камеры». Это и есть  $\lambda L$ . Если известен данный параметр, измерив радиус колец  $r$  на дифракционной картине, можно найти межплоскостное расстояние  $d$  для любого кристаллического образца, то есть определить кристаллическую структуру и провести идентификацию.

Для определения «константы камеры» необходимо использовать эталон с известными параметрами кристаллической решетки. В качестве эталона был использован алюминий с гранецентрированной кристаллической решеткой с периодом решетки  $A=0,4041$  нм.

Если  $N = h^2 + k^2 + l^2$ , то основные интервалы решетки следующие:



Diffraction standard values			
N	(hkl)	Lattice Spacing (d, nm)	1/d (1/nm)
3	(111)	0.234	4.274
4	(200)	0.202	4.950
8	(220)	0.143	6.993
11	(311)	0.122	8.197
12		0.117	8.547
16		0.101	9.901

То есть, для алюминия все значения  $d$  известны. Далее, с помощью ПЭМ была проведена микродифракция алюминия и получена дифракционная картина в обратном пространстве. Далее, измерив радиус полученных колец и используя формулу 2.6, была определена константа камеры  $k$ . Для ПЭМ Hitachi HT7700, использованного в данной работе для изучения кристаллического образцов, константа камеры  $k$  оказалась равной примерно 67,6 ( $\lambda L \approx 67.6$  (dot · nm)).

### 2.3.3 Исследование оптической прозрачности покрытия методом спектрофотометрии

Спектрофотометрия - это физико-химический метод исследования растворов и твердых тел, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200—400 нм), видимой (400—760 нм) и инфракрасной (>760 нм) областях спектра. Основная зависимость, изучаемая в спектрофотометрии, — зависимость интенсивности поглощения (как правило, измеряется оптическая плотность - логарифм светопропускания, т.к. она зависит линейно от концентрации вещества) падающего света от длины волны. Спектрофотометрия используется не только для качественного и количественно определения веществ, но еще и применяется для изучения оптических свойств прозрачных тел. Количественной характеристикой, описывающей прозрачность твердых тел и растворов в оптическом диапазоне длин волн, является величина оптической прозрачности или коэффициент пропускания  $T$ .

В данной работе оптическая прозрачность образцов в диапазоне 200-1600 нм изучалась на спектрофотометре SPECORD 50 (Analytik Jena). Данный спектрофотометр работает в одноканальном режиме. Поэтому перед началом каждого эксперимента записывалась базовая линия пустого канала (без образца). Исследуемый образец располагался в канале спектрофотометра перпендикулярно лучу путём фиксации его в кварцевой кювете соответствующего размера. Для получения корректного спектра поглощения образца из результирующего спектра вычитался спектр поглощения пустого канала с кварцевой кюветой (без образца).

### 2.3.4 Изучение электропроводимости покрытия четырёхзондовым методом Ван дер Пау

Наиболее распространенным методом измерения поверхностного сопротивления материалов является четырёхзондовый метод Ван дер Пау. Преимуществами данного метода являются измерение поверхностного сопротивления материалов разнообразной формы и размеров. К тому же, не требуется создание омических контактов к образцу. Главным условием применимости данного метода с точки зрения формы исследуемого образца, это наличие плоской поверхности, линейные размеры которой превосходят линейные размеры системы зондов.

Схема измерения сопротивления четырёхзондовым методом представлена на рисунке 2.5.

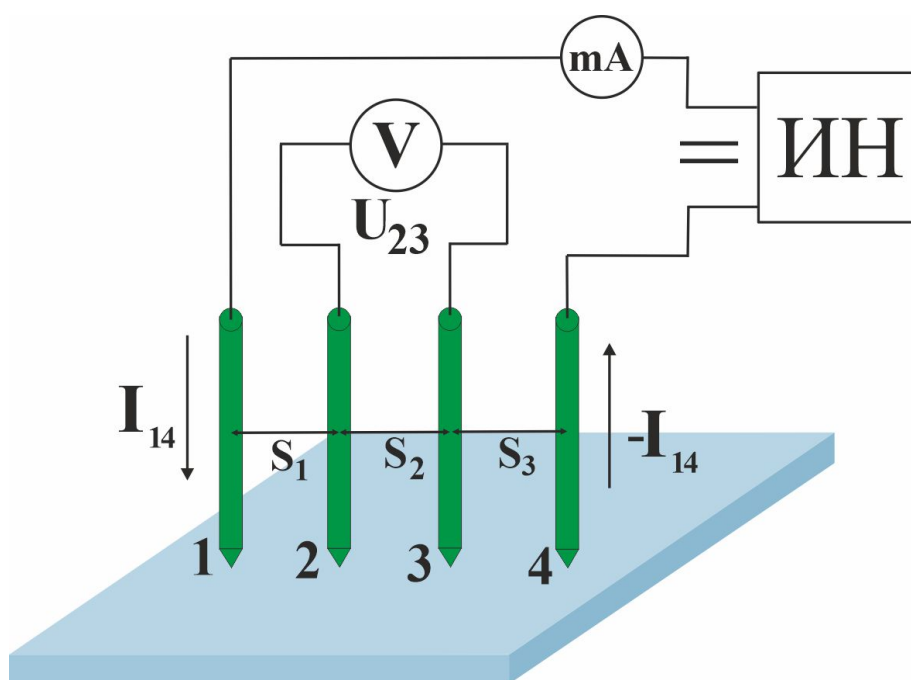


Рисунок 2.5 - Схема измерения сопротивления четырёхзондовым методом

На плоской поверхности образца вдоль прямой линии размещены четыре металлических зонда с малой площадью соприкосновения. Расстояния между зондами  $s_1$ ,  $s_2$  и  $s_3$ . Через внешние зонды 1 и 4 пропускают электрический ток  $I_{14}$ , на внутренних зондах 2 и 3 измеряют разность

потенциалов  $U_{23}$ . По измеренным значениям  $I_{14}$  и  $U_{23}$ , если расстояния между зондами одинаковы, можно определить поверхностное сопротивление материала по следующей формуле:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U_{23}}{I_{14}} \quad (2.7)$$

В некоторых случаях целесообразным является использование «квадратного» расположения зондов: зонды 1-4 располагаются в вершинах квадрата. Значение поверхностного сопротивления не будет зависеть от размеров квадрата, но погрешность измерения будет определяться соотношением стороны квадрата к диаметру пятна контакта зонда с исследуемой поверхностью: чем выше это значение, тем точнее измерение.

Таким образом, для измерения поверхностного сопротивления материала достаточно измерить расстояние между зондами, падение напряжения и ток, протекающий через исследуемый материал.

В данной работе, поверхностного сопротивления полученного покрытия было измерено с использованием четырёхзондового метода Ван дер Пау. Надо отметить, что при таком подходе у нас возникли определенные сложности с измерением поверхностного сопротивления образцов: стандартные коммерчески доступные установки рассчитаны на более крупные подложки, чем используемые нами: минимальная область исследования составляет  $10 \times 10 \text{ мм}^2$  или даже  $15 \times 15 \text{ мм}^2$ . Поэтому нами самостоятельно была спроектирована и сконструирована установка подведения четырех электродов для измерения поверхностного сопротивления, подходящая под наши образцы (рисунок 2.6).

Система двухступенчатого подвода (грубый и плавный) позволяет очень плавно и точно подвести электроды с шагом  $1 \text{ мкм}$  ( $0.001 \text{ мм}$ ). Четыре позолоченных пружинных электрода расположены в вершинах квадрата со стороной  $2.5 \text{ мм}$ . Установка подключается к потенциостату Elins через четыре стандартных разъема BNC50. Готовая установка измерения была протестирована и откалибрована на стандартных коммерческих образцах ИТО

с известным значением поверхностного сопротивления. Погрешность измерения во всех измерениях не превышал 1 %.

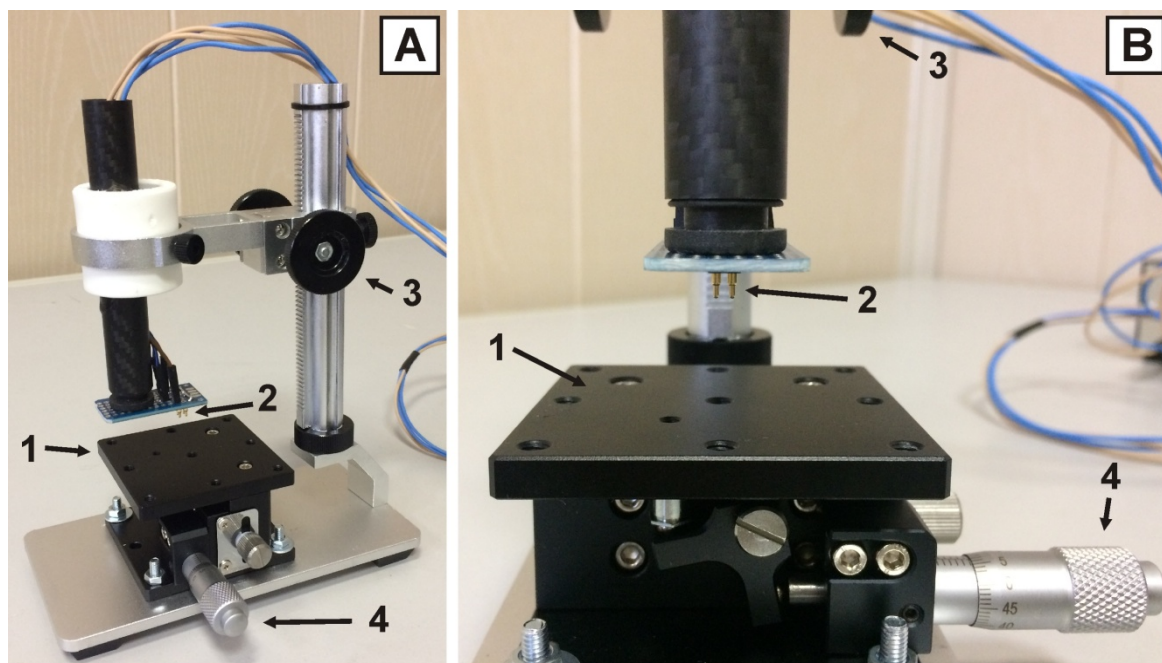


Рисунок 2.6 - Установка подведения четырех электродов для измерения поверхностного сопротивления методом Ван-дер-Пау: 1 – диэлектрический оптический столик, на котором располагается исследуемый образец; 2 – электрические зонды; 3 – винт грубого подвода; 4 – винт плавного подвода (микровинт)

### 2.3.5 Измерения краевого угла смачивания и работы адгезии

Значения статического краевого угла смачивания определяли методом лежащей капли. В методе лежащей капли жидкость с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность с помощью шприца. Диаметр капли должен быть от 2 до 5 мм; это гарантирует, что краевой угол не будет зависеть от диаметра. В случае очень малых капелек будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости (будут формироваться сферические капли), а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации.

В методе лежащей капли измеряется угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз. Соотношение сил межфазного и

поверхностного натяжения в точке контакта трех фаз может описываться уравнением Юнга, на базе которого можно определить краевой угол:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.8)$$

Работа адгезии  $W_{12}$  - это работа, которая должна быть проделана для отделения друг от друга двух смежных фаз 1 и 2 на границе раздела фаз жидкость-жидкость или жидкость-твердое тело. И наоборот, это энергия, которая выделяется в процессе смачивания. Когда одна фаза смачивается другой, две ранее существовавшие поверхности исчезают, в результате чего выделяется энергия из-за соответствующих поверхностных натяжений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . В то же время, чтобы сформировать границу раздела, необходимо выполнить работу, называемую межфазным натяжением  $\sigma_{12}$ . Работа адгезии определяется следующим уравнением:

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.9)$$

Для границы жидкость-твердая фаза работа адгезии  $W_{LS}$  ( $L$  для жидкости;  $S$  для твердого тела) может быть рассчитана по краевому углу  $\theta$  с использованием уравнения Юнга-Дюпре:

$$W_{LS} = \gamma_1(1 + \cos \theta) \quad (2.10)$$

Работа адгезии - это мера силы контакта между двумя фазами.

### ГЛАВА 3 ОРИЕНТИРОВАННЕ СЕТИ ПЛАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННОЙ ПОДЛОЖКИ

Наиболее перспективными материалами для создания прозрачных проводников на сегодняшний день считаются наносети металлов, благодаря высокой электрической проводимости, механической прочности и низкой стоимости (подробное рассмотрение и анализ современного состояния науки в данной отрасли выполнен в первой главе настоящей работы). Наносети металлов можно получить различными методами, но с точки зрения экономичности и масштабируемости особый интерес представляет синтез металлических наносетей химическим осаждением из жидкой фазы с использованием «мягкого» мицеллярного шаблона. В качестве такого шаблона выступают молекулы поверхностно активных веществ, которые в результате самоорганизации образуют на границе раздела «твердое тело-жидкость» мицеллы в виде цилиндров, усеченных плоскостью вдоль главной оси. В связи с этим, очень большое практическое значение имеют исследования свойств мицеллярного шаблона ПАВ, формирующегося на межфазной границе «твердое тело-жидкость».

В настоящее время весьма подробно изучены процессы мицеллообразования и адсорбции ПАВ как в объеме раствора, так и на границе раздела «водный раствор ПАВ - воздух» и «твердое тело-раствор ПАВ» [263-265]. Однако физико-химические свойства поверхности стекла в значительной степени могут отличаться для разных его типов. Между тем, данные о процессе самоорганизации и адсорбции ПАВ на границе раздела «твердое тело - жидкость» позволили бы эффективнее управлять химическим осаждением ориентированных сетей металлов.

### **3.1 Особенности самоорганизации мицеллярных структур ЦТАБ на границе раздела «водный раствор – стекло»**

#### **3.1.1 Агрегаты ЦТАБ на границе раздела «стекло-вода»**

Как было отмечено ранее, растворы ПАВ, образующие при определенных концентрациях цилиндрические агрегаты на межфазной границе «твердое тело – раствор ПАВ», представляют особый интерес. Их можно использовать в качестве «мягкого шаблона» для синтеза наночастиц и наносетей металлов. Для создания такого шаблона можно использовать, как анионактивные, так и катионактивные ПАВ. Выбор ПАВ определяется природой твердого тела, на котором происходит адсорбция молекул ПАВ и образование мицеллярного шаблона. Ранее в работах Кадирова М.К., Захаровой Л.Я., Низамеева И.Р. [257] показывалось, что такие соединения, как полиоксиэтилен (20) сорбитанмоностеарат (Tween-60), додецилсульфат натрия (SDS), додецил диметиламин оксид (DDAO) и цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) (рисунок 3.1) при определенных условиях способны образовывать цилиндрические агрегаты на межфазной границе графит-жидкость. В нашем случае, как было уже отмечено, в качестве твердого тела используется стекло. То есть, необходимо правильно подобрать ПАВ, который образует на межфазной границе «стекло – раствор ПАВ» мицеллярный шаблон для синтеза наносетей металлов. Из других исследований [265] известно, что только в случае катионных поверхностно-активных веществ их молекулы могут адсорбироваться на «голой» поверхности стекла. В случае анионных и неионных ПАВ адсорбция происходит на водной пленке, образовавшейся на стеклянной поверхности (схематично, процесс адсорбции водных растворов ПАВ различной природы показано на рисунке 3.2). Исходя из этих соображений, в качестве ПАВ было выбрано катионактивное поверхностно-активное вещество - ЦТАБ.



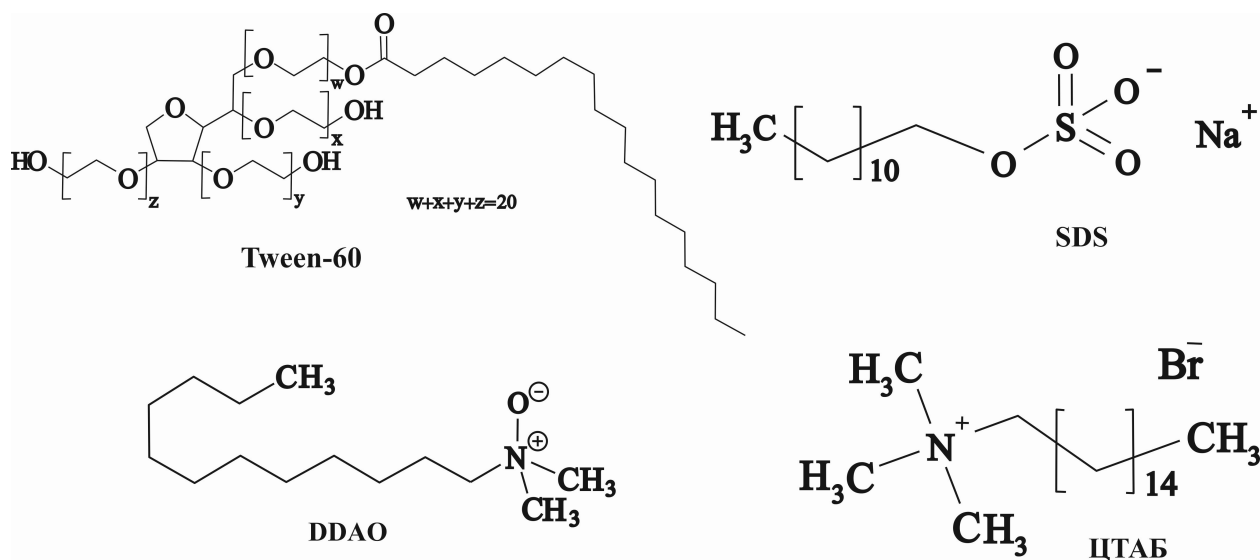


Рисунок 3.1 – Структурные формулы поверхностно-активных веществ

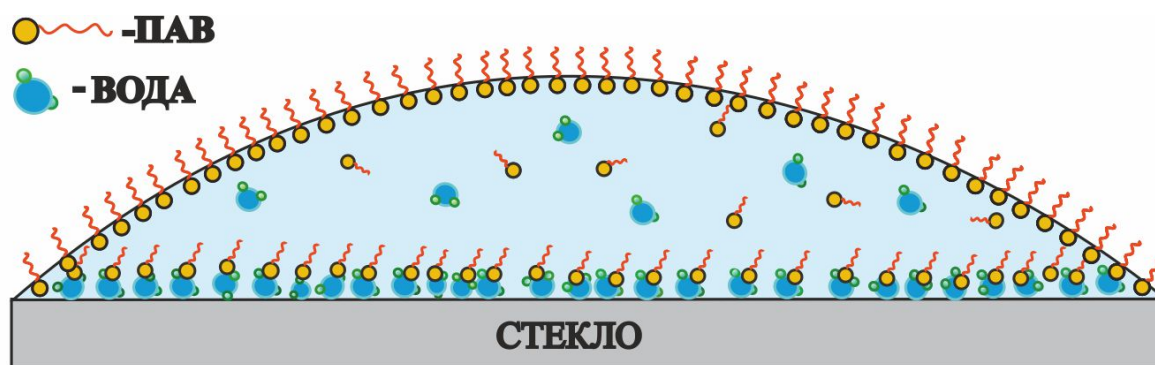
После выбора ПАВ необходимо определить концентрацию, при которой на границе раздела «стекло – жидкость» образуются цилиндрические агрегаты.

С целью определения необходимой концентрации и для более детального понимания процессов самоорганизации молекул ЦТАБ на границе раздела «стекло – жидкость» были исследованы краевые углы смачивания стекла водой и водными растворами ЦТАБ при различных концентрациях. Значения краевого угла смачивания для воды можно найти и в литературе. Однако этот угол зависит от типа стекла [266-268]. В данной работе использовалось покрывное стекло круглой формы марки Levenhuk G 100, толщиной 0,13-0,17 м и диаметром 11 мм. Для данного стекла был определен краевой угол смачивания. По результатам измерений, значение краевого угла, в отличие от стекла используемого в работе [269], составило  $19.3^\circ$ , что говорит о гидрофильности стекла.

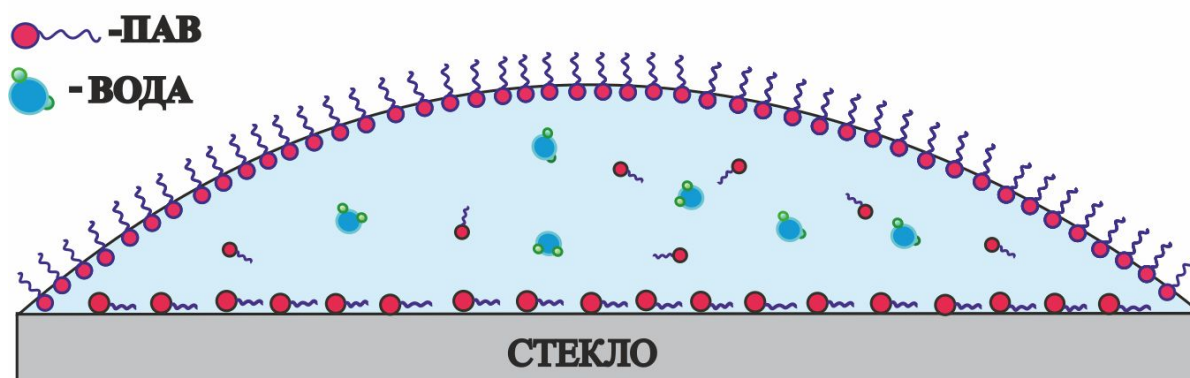
Результаты, полученные в ходе исследований краевого угла смачивания растворов ЦТАБ при разных концентрациях на стекле, показаны на рисунке 3.3.

Как видно из рисунка, на поверхности стекла наблюдается инверсия смачивания. Сначала, с увеличением концентрации ЦТАБ увеличивается

краевой угол смачивания. Это говорит о гидрофобизации стеклянной поверхности. На поверхности стекла образуется адсорбционный слой из ориентированных молекул ЦТАБ.



а



б

Рисунок 3.2 – Схематическое изображение адсорбции водных растворов анионных и неионных ПАВ на поверхности стекла (а); схема адсорбции водных растворов катионных ПАВ на поверхности стекла (б)

Адсорбция молекул на межфазной границе объясняется правилом уравнивания полярностей Ребиндера, согласно которому, адсорбция идет в сторону выравнивания полярностей тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей. То есть, система стремится уменьшить свободную поверхностную энергию [270]. Для численной характеристики полярности фаз обычно используют значения диэлектрических проницаемостей сред. Чем больше диэлектрическая проницаемость, тем больше полярность.

Значение диэлектрической проницаемости для воды 81, а для стекла колеблется в пределах 4-7.

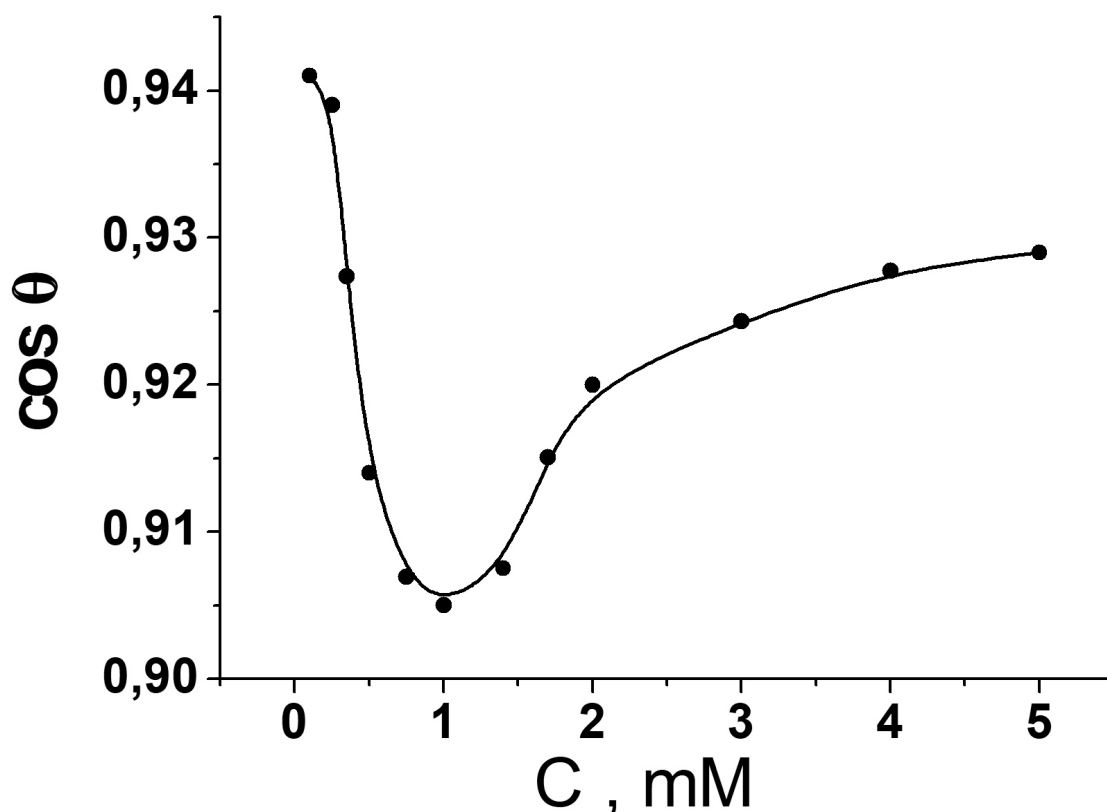


Рисунок 3.3 – График зависимости краевого угла смачивания водного раствора ЦТАБ от концентрации

Максимальная гидрофобизация достигается при концентрации ЦТАБ равной 1 мМ. Далее, с увеличением концентрации наблюдается уменьшение краевого угла смачивания. То есть, происходит обратный процесс - гидрофилизация поверхности стекла. Такой переход можно объяснить тем, что на межфазной границе «стекло – водный раствор ПАВ» завершается образование монослоя из молекул ПАВ. Далее начинается формирование полислоев, либо самоорганизация молекул ПАВ и образование периодической системы цилиндрических мицелл (мицеллярный шаблон).

Свойства стекла сильно зависят от плотности ОН групп на ее поверхности, а их плотность в свою очередь определяются концентрацией кремния на поверхности. Группы SiOH играют важную роль в процессе адсорбции органических веществ на поверхности стекла. Для численной

характеристики физико-химических свойств твердой поверхности используют значение свободной поверхностной энергии. Измерить это значение непосредственно – сложная задача. Обычно используют косвенные методы (например, посредством измерения краевого угла смачивания).

Стекло – полярная поверхность. Свободная поверхностная энергия определяется двумя компонентами: Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями (межчастичное взаимодействие) и кислотно-основными взаимодействиями:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{LW} + \gamma_{SV}^{AB}, \quad (3.1)$$

где  $\gamma_{SV}$  – свободная поверхностная энергия твердого тела,  $\gamma_{SV}^{LW}$  – компонента Лифшица – Ван-дер-Ваальса,  $\gamma_{SV}^{AB}$  – компонента кислотно-основного взаимодействия (включает в себя электронно-акцепторные и электронно-донорные параметры кислотно-основного компонента свободной энергии твердого тела или жидкости).

Для расчета значения свободной поверхностной энергии твердого тела используют различные подходы. Наиболее распространенным в современной литературе подходом является способ авторов Neumann и др. [263,265]. В этих работах для расчета значения  $\gamma_{SV}$  используется соотношение

$$\frac{\cos \theta + 1}{2} = \sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} e^{-\beta(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2}, \quad (3.2)$$

где  $\theta$  – краевой угол смачивания твердой поверхности рассматриваемой жидкостью (для полярных поверхностей должна быть полярной, а для неполярных поверхностей – неполярной),  $\gamma_{LV}$  – поверхностное натяжение жидкости,  $\beta$  – константа, независящая от типа поверхности ( $\beta = 0.000115 \text{ (м}^2/\text{мДж)}^2$  [265]).

Уравнение (2) позволяет рассчитать значение  $\gamma_{SV}$  при условии, что известны величины  $\gamma_{LV}$  и  $\theta$ . Однако это уравнение аналитического решения не имеет. Для определения приближенного значения  $\gamma_{SV}$  в уравнение (3.2) вводят соответствующие замены и сводят его к виду  $f(x) = 0$ . Далее используется итерационный метод Ньютона [263].

Введем замены:

$$x^2 = \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}; a = \frac{\cos \theta + 1}{2}; b = \beta \cdot \gamma_{LV}^2$$

Уравнение (2) преобразуется к виду

$$a = x \cdot e^{-b(1-x^2)^2} \quad \text{или} \quad x = a \cdot e^{b(1-x^2)^2}$$

Т.к.  $\theta$  получено измерением системы {твердое тело – жидкость – газ} с условием  $\gamma_{SV} < \gamma_{LV} \Rightarrow 0 \leq x \leq 1$ . Тогда задача сводится к нахождению решения уравнения

$$f(x) = x - a \cdot e^{b(1-x^2)^2} = 0, \quad (0 \leq x \leq 1)$$

Метод Ньютона сводится к нахождению последовательным приближением

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}, (n = 1, 2, \dots)$$

Приближения (итерации) продолжают до получения необходимой степени точности. В нашем случае для получения точности значения до одного знака после запятой в мДж/м<sup>2</sup> достаточно дойти до  $x_3$ .

$$x_{n+1} = x_n - \frac{x_n - a \cdot e^{b(1-x_n^2)^2}}{1 + 4abx_n(1-x_n^2)e^{b(1-x_n^2)^2}} \quad (3.3)$$

В рамках наших экспериментов для чистой воды  $\gamma_{LV} = 72.8 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$ ,  
 $\theta = 19.3^\circ$ .

$$a = \frac{\cos 19.3 + 1}{2} = 0.973; \quad b = 0.000115 \cdot 72.8^2 = 0.6095$$

Начальное затравочное значение  $x$  выберем равным 1.0:

$$x_2 = x_1 - \frac{1 - a \cdot e^0}{1 + 0} = a = 0.973$$

$$x_3 = x_2 - \frac{x_2 - a \cdot e^{b(1-x_2^2)^2}}{1 + 4abx_2(1-x_2^2)e^{b(1-x_2^2)^2}} = 0.9745$$

$$\gamma_{SV} = x_3^2 \cdot \gamma_{LV} = 69.1 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$$

Аналогичные расчеты были проведены и для стекла, использованного в работе ( $\theta = 47^\circ$ ) [269,271]:

$$\gamma_{SV} = x_3^2 \cdot \gamma_{LV} = 55.2 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$$

Используя уравнение Янга, можно определить свободную энергию границы раздела стекло – раствор ЦТАБ ( $C = 1$  ммоль/л)  $\gamma_{SL}$ :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta$$

Для концентрации ЦТАБ 1 ммоль/л  $\gamma_{LV} = 41 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$  и  $\theta = 25.2^\circ$ . Тогда

$$\gamma_{SL} = 69.1 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} - 0.905 \cdot 41 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \approx 32 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$$

Для проверки гипотезы образования мицеллярного шаблона были проведены исследования методами микроскопии на межфазной границе

«стекло – жидкость» в жидкостной ячейке атомно-силового микроскопа при различных концентрациях водного раствора ЦТАБ.

### **3.1.2 Морфология поверхности мицеллярного шаблона ЦТАБ на межфазной границе «водный раствор ПАВ – стекло»**

На рисунке 3.4 представлены АСМ изображения межфазной границы «стекло – раствор ПАВ» для некоторых значений концентраций (0.5 мМ, 1 мМ, 5 мМ). Из рисунков можно судить о том, что при концентрациях 0.5 мМ и 5 мМ образование каких-либо агрегатов на межфазной границе не наблюдается. Особый интерес представляет раствор ЦТАБ с концентрацией 1 мМ, при которой происходит инверсия смачивания (рисунок 3.3). Действительно, как видно из рисунка, при данной концентрации образуются периодические системы цилиндрических мицелл. Период повторения составляет примерно 5 нм.

Для более точного и статистически верного определения значения периода повторения мицеллярных полос использовалась картина обратного пространства (рисунок 3.5), полученного методом быстрого преобразования Фурье (FFT). Пересчет значений положения соответствующих пиков в пространственные координаты показал небольшой разброс значений периода повторения полос – 4.5-5 нм. Образование таких структур объясняется тем, что молекулы ЦТАБ обладают гидрофильными головными группами и гидрофобными алкильными «хвостами». Такое строение вызывает образование в полярных растворителях прямых мицелл. В таких случаях при определенных концентрациях на границе раздела стекло/жидкость следует ожидать образование прямых цилиндрических мицелл [272,273].

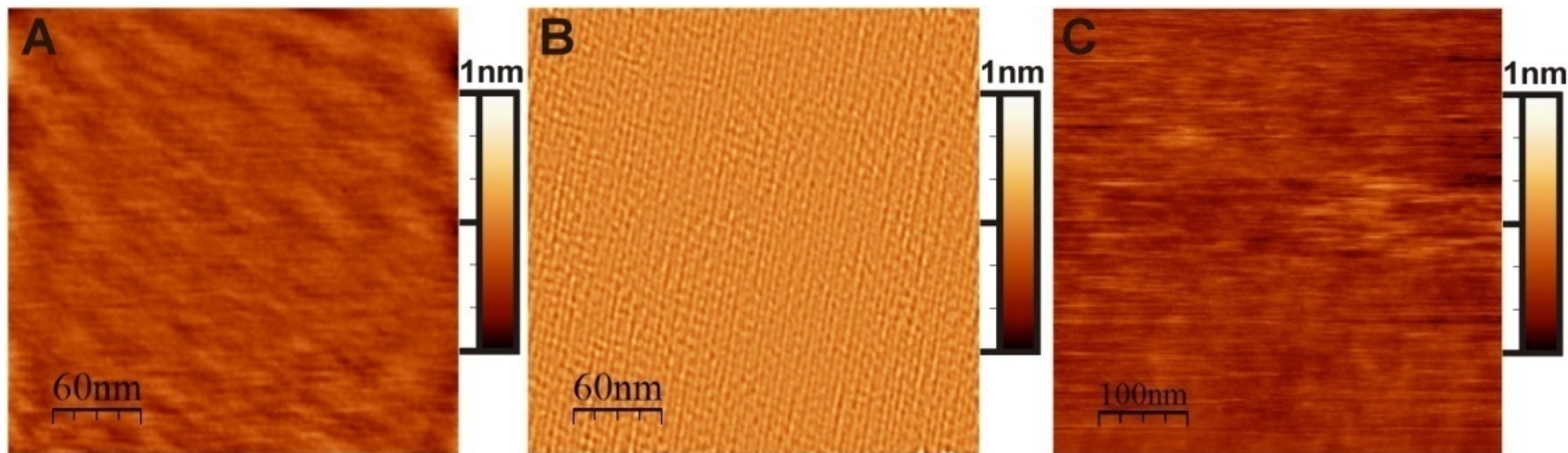


Рисунок 3.4 – АСМ - изображение поверхностной структуры адсорбированного поверхностно активного вещества в растворе на межфазной границе стекло/раствор при концентрациях ЦТАБ в воде: А – 0.5 ммоль/л; В – 1 ммоль/л; С – 5

ммоль/л



По сравнению с обращенными мицеллярными структурами прямые мицеллы удается зафиксировать методами АСМ.

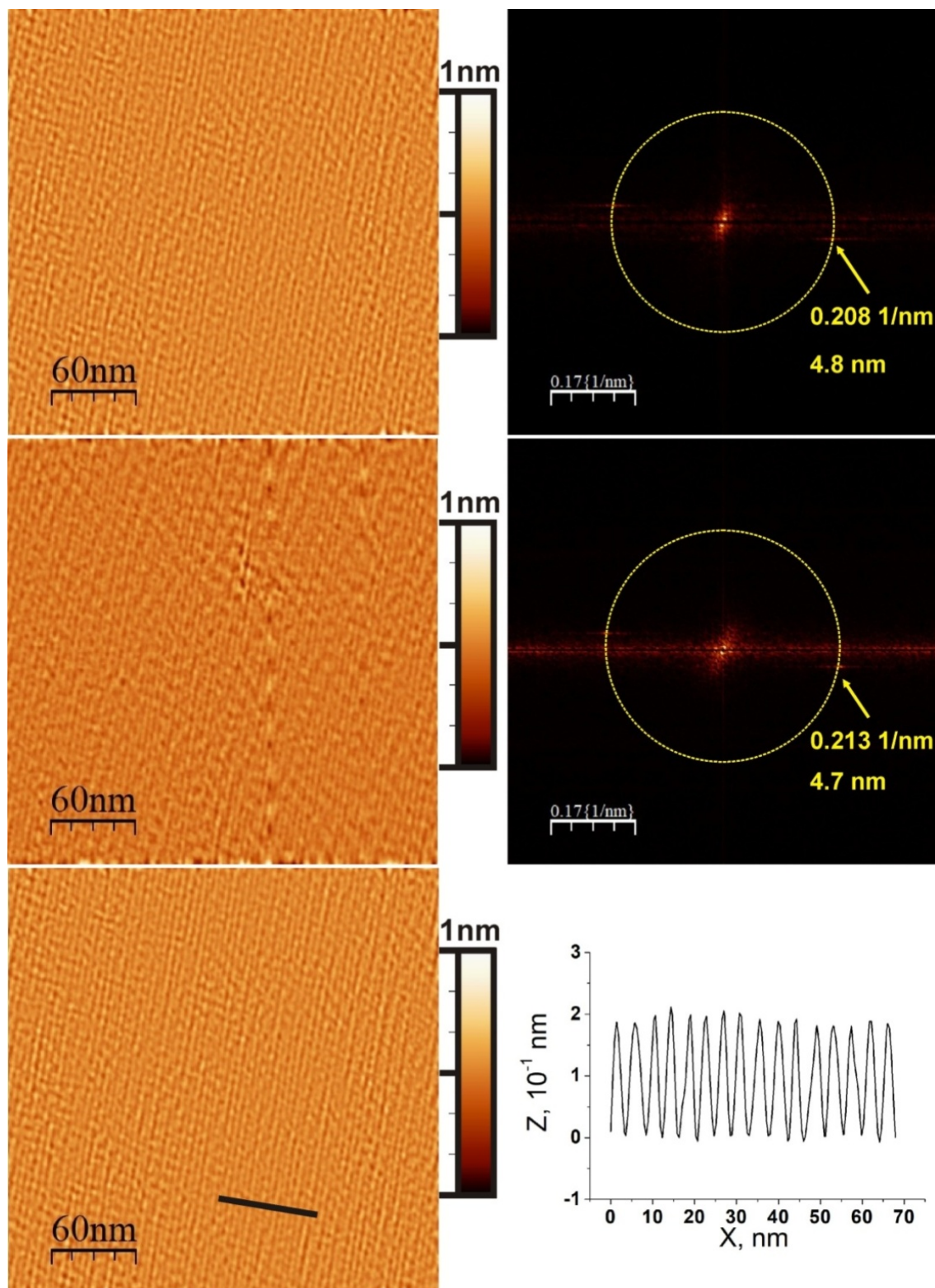


Рисунок 3.5 – АСМ - изображение поверхностной структуры адсорбированного поверхностно активного вещества в растворе 1 ммоль/л ЦТАБ в воде на межфазной границе стекло/раствор

Схематическое изображение адсорбированных структур раствора ЦТАБ в воде на межфазной границе стекло/раствор представлено на рисунке 3.6.

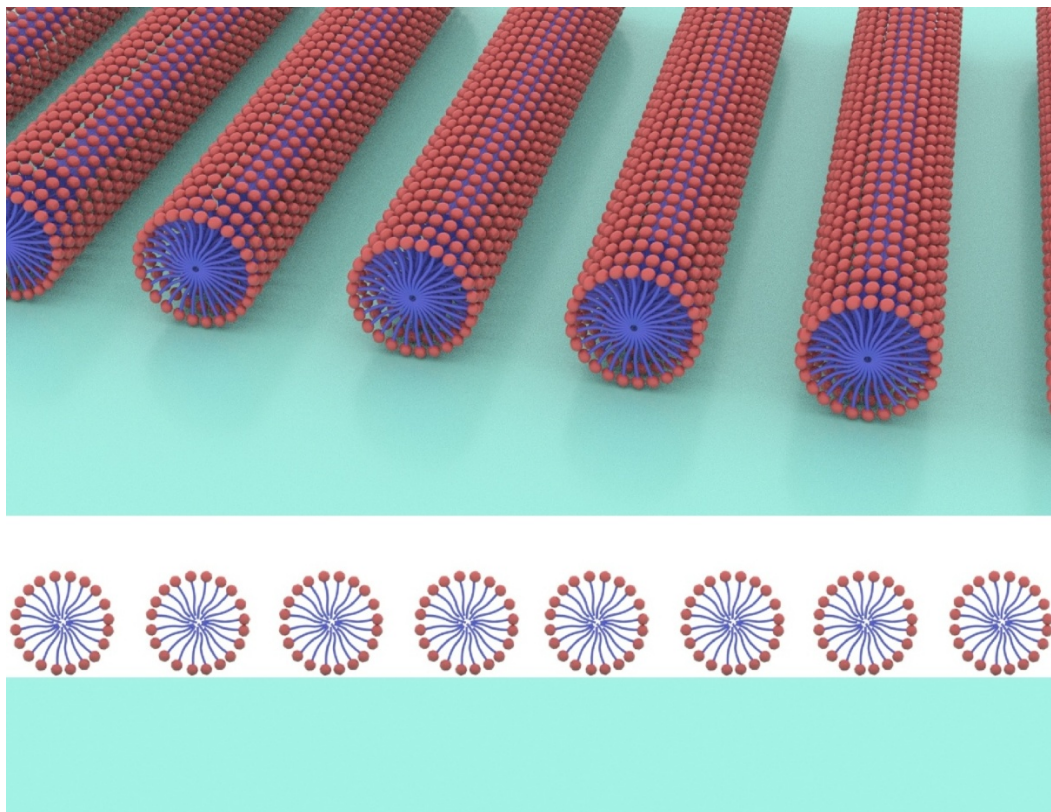


Рисунок 3.6 – Упрощенное изображение адсорбированных структур раствора ЦТАБ в воде на межфазной границе стекло/раствор

В ходе эксперимента было обнаружено, что цилиндрические агрегаты на границе раздела «стекло – раствор ПАВ» образуются не сразу. Нами было установлено, что периодическая система цилиндрических мицелл образуется спустя 10 минут после нанесения соответствующего раствора на поверхность стекла.

С использованием краевого угла смачивания растворов ПАВ при разных концентрациях на стекле по формуле Дюпре – Юнга (формула 3.4) была рассчитана работа адгезии на границе «твердое тело – раствор ПАВ».

$$W_{ад} = \gamma_{жг} (1 + \cos \theta), \quad (3.4)$$

где  $\gamma_{жг}$  – поверхностное натяжение растворов ЦТАБ при разных концентрациях на границе раздела «жидкость-газ». Значения  $\gamma_{жг}$  определялись методом отрыва кольца Дю-Нуи.

На рисунке 3.7 представлена зависимость работы адгезии от концентрации ЦТАБ.

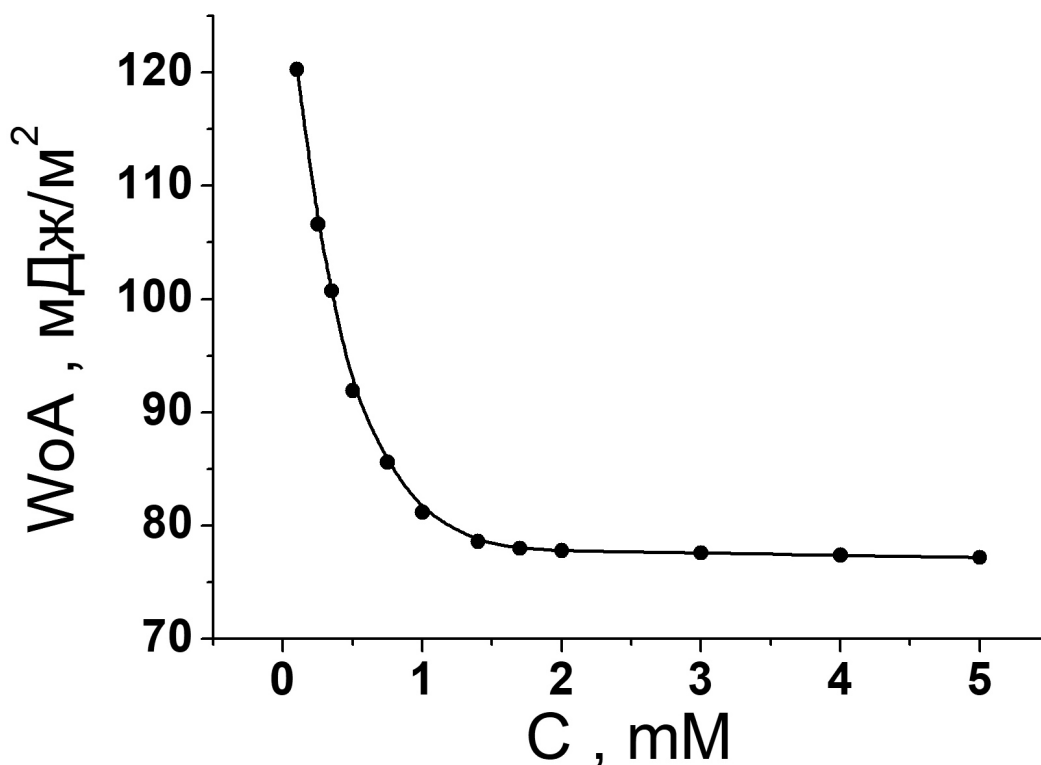


Рисунок 3.7 – График зависимости работы адгезии водного раствора ЦТАБ от концентрации

Как известно, работа адгезия характеризует силу взаимодействия между двумя фазами, приведенными в соприкосновение. В нашем случае это сила взаимодействия между раствором ЦТАБ и стеклом. Как видно из рисунка с ростом концентрации ПАВ эта сила уменьшается. Это значит, что увеличивается сила взаимодействия между молекулами в пределах одной фазы (увеличивается работа коэзии). Молекулы цетилтриметиламмоний бромида сильнее взаимодействуют между собой, чем с поверхностью стекла, что способствует образованию на рассматриваемой границе раздела

самоорганизацию мицеллярных структур, которые были визуализированы в жидкостной ячейке АСМ.

## **3.2 Синтез ориентированной сети платины на поверхности стеклянной подложки на основе мицеллярного шаблона ЦТАБ**

### **3.2.1 Выбор стеклянной подложки**

Результаты, полученные в ходе работы по исследованию поверхностных агрегатов цетилтриметиламмония бромида, позволили предположить, что периодические поверхностные структуры цилиндрических агрегатов ЦТАБ могут использоваться в качестве наноразмерных шаблонов при химическом осаждении металлов. Нами были получены платиновые наносети на поверхности силикатного стекла при помощи такого шаблона. Главная идея данного раздела заключается в использовании ориентированной сети нанопроводов металла для создания электрической проводимости на поверхности стекла и сохранения ее оптической прозрачности.

Основной принцип возникновения токопроводимости на прозрачных поверхностях обусловлен нанесением специального проводящего прозрачного тонкого покрытия. Этот слой либо полностью состоит, либо частично содержит частицы проводящего или полупроводящего материала. Чтобы по поверхности протекал ток, должна быть замкнутая цепь, то есть для тока должен быть создан проводящий канал. Если проводящих частиц недостаточно, как на рисунке 3.8 А, проводимость не возникает. Необходимо увеличить количества этих частиц на поверхности, как на рисунок 3.8 В. Здесь возникает канал проводимости (частицы выделены красным цветом). Но при этом закрывается большая часть поверхности, т.е. ухудшается прозрачность материала. Здесь есть 2 пути: либо использовать прозрачные частицы, (например, ИТО или оксид цинка), либо частицы упорядочить таким образом, что для создания канала их используется мизерное количество. И здесь

хорошим вариантом выступают нанопроводы металла. Из-за проблемы окисления для этих целей используются, как правило, благородные металлы [274-276].

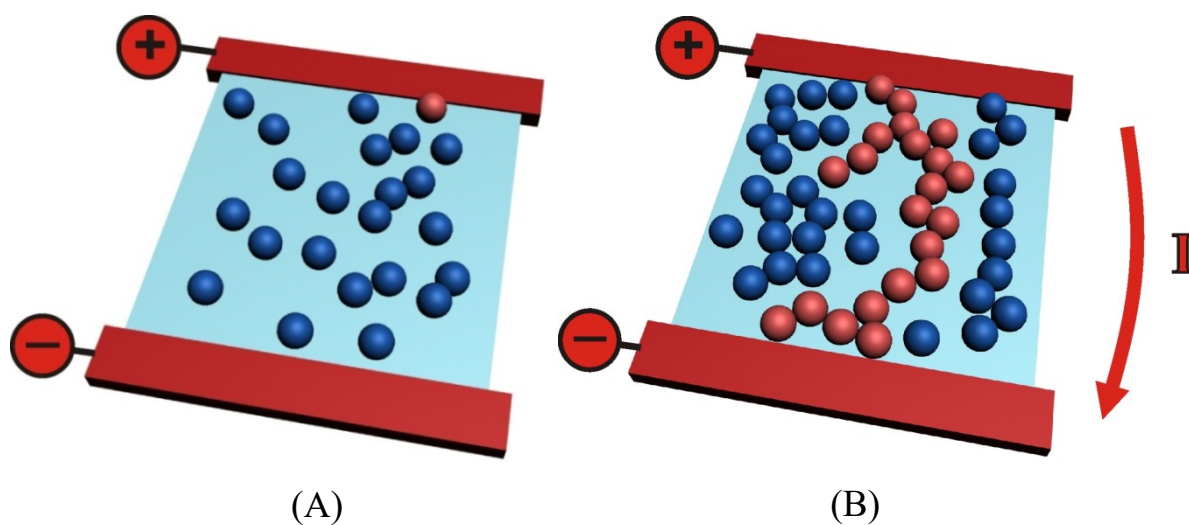


Рисунок 3.8 – (А) Канал проводимости отсутствует; (В) Образован канал проводимости из контактирующих частиц

Хаотично расположенные проводники могут сформировать необходимый канал проводимости при достижении определенного значения их количества на единице поверхности (преодоление порога перколяции). Для понижения порога перколяции в данной работе предлагается использование ориентированных наносетей (рисунок 3.9) [277].

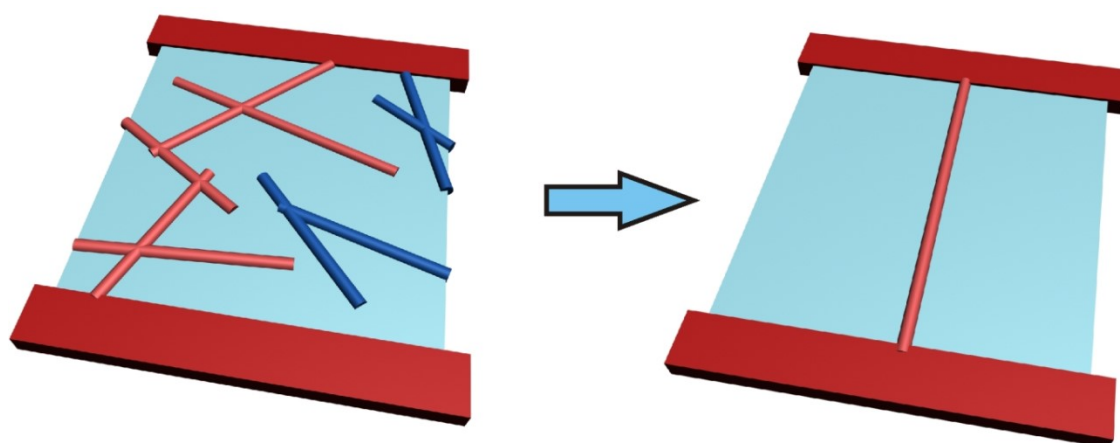


Рисунок 3.9 – Снижение количества используемого материала при переходе к ориентированным металлическим сетям

Ориентирование и упорядочивание наносетей – не простая задача. Собственно, использование специальной методики создания упорядоченных и ориентированных структур металлических нанопроводов и является ключевой особенностью данной работы.

В данной работе методика предусматривает синтез нанопроводов на поверхности коммерчески доступной стеклянной подложки с определенным значением шероховатости. Поэтому следующим этапом является исследование различных стекол с целью подбора более подходящего.

Осаждение металлических наносетей на поверхность стекла непростая задача, и выбор конкретного материала подложки играет очень важную роль при проектировании и создании изделий прозрачной электроники [278]. Материал подложки оказывает влияние на качество и надежность электропроводящих покрытий, их энергоэффективность и, в конечном счете, себестоимость. Такие свойства подложки, как прозрачность и шероховатость поверхности влияют на оптические и адгезионные свойства конечного продукта. Качество готового продукта зависит так же от условий предварительной обработки поверхности подложки. Правильная подготовка поверхности стеклянных подложек является залогом получения качественных покрытий.

Стеклянная подложка будет использоваться для получения продукта, предназначенного для применения там, где требуется визуальный доступ через изделие. В связи с этим, возникает необходимость правильного подбора и предварительной обработки стеклянной подложки перед нанесением электропроводящего покрытия.

Еще одним важным фактором при выборе стеклянной подложки является стоимость стекла, из которого делается подложка. Ведь работа направлена на получение материала, который по проводимости и прозрачности приближался бы к ИТО, но был существенно ниже в цене. В таблице 3.1 приведены стоимости стекол, из которых изготавливают подложки.

Слюда обладает атомарно гладкой поверхностью и идеально подходит для нанесения электропроводящего покрытия. Однако слоистая структура слюды может привести к разрушению проводящего покрытия. Использование слюды в качестве подложки нецелесообразно, так же и в связи с высокой стоимостью. Как видно из таблицы 3.1, слюда является самым дорогим среди других стекол. Стоимость кварцевого стекла тоже высокая. Несмотря на то, что стоимость данного стекла в 140 раз меньше стоимости слюды, тем не менее, он в 3 раза дороже органического и почти в 20 раз дороже силикатного стекол. Учитывая эти факторы, в качестве подложки были выбраны следующие типы стеклянных подложек: силикатное и органическое стекла.

Таблица 3.1 – Стоимость материала подложки

Название	Масса (гр)	Стоимость (руб.)
Слюда	1	126 353
Кварцевое стекло	1	900
Органическое стекло	1	307
Силикатное стекло	1	49

Высокие функциональные характеристики оптически прозрачных, токопроводящих покрытий во многом зависят от качества рабочих оптических поверхностей, то есть от качества поверхности подложки. Для оценки качества поверхности подложки используется такой параметр, как шероховатость. С целью определения шероховатости морфология поверхности выбранных стеклянных подложек была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). АСМ является прямым методом, позволяющим получить рельеф поверхности и рассчитать ее статистические и физико-химические характеристики.

На рисунке 3.10 показано АСМ - изображение небольшого участка подложки из силикатного стекла марки Levenhuk G 100. Для данной подложки характерно наличие микроцарапин.

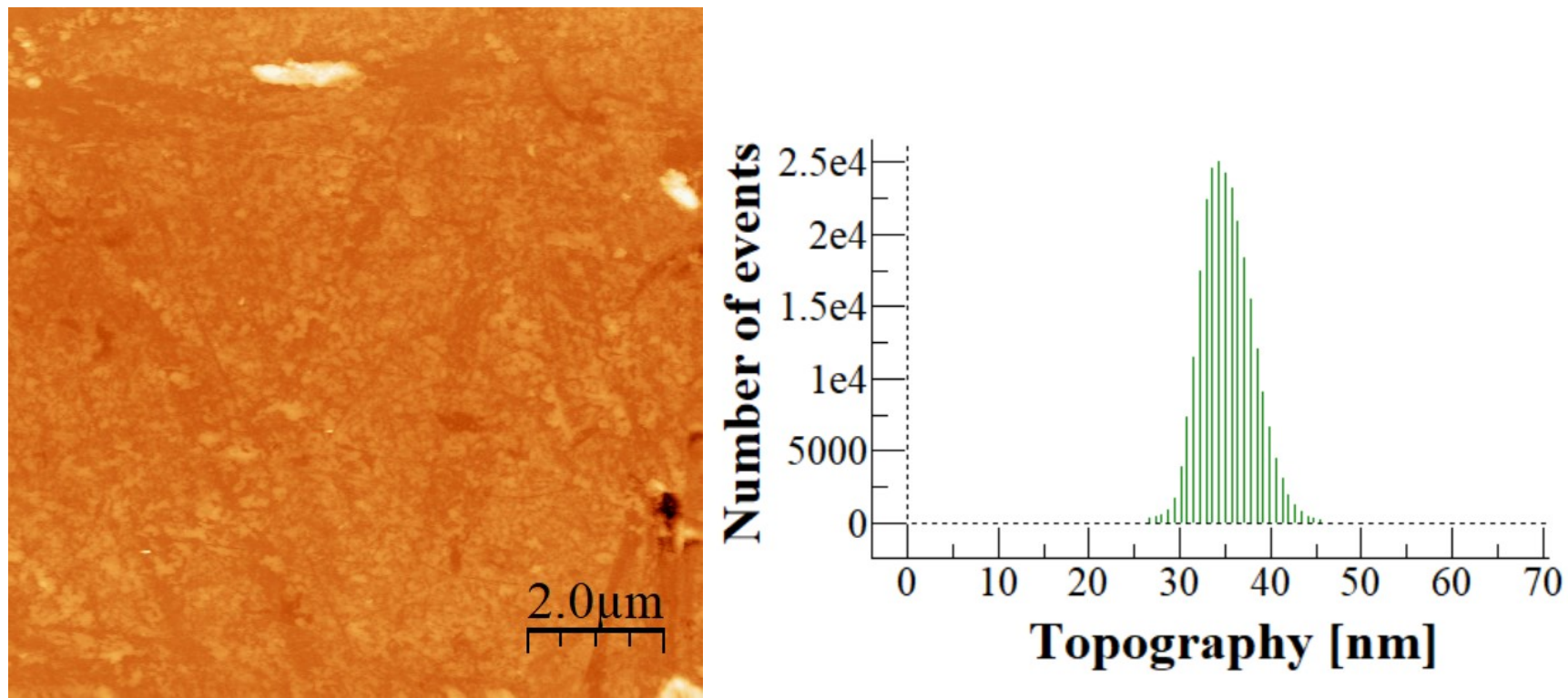


Рисунок 3.10 – АСМ - изображение небольшого участка подложки из силикатного стекла и соответствующая топографии гистограмма



Шероховатость поверхности  $R_a$  (среднеарифметическое отклонение из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой линии) подложки из силикатного стекла составляет примерно 3,24 нм.

На рисунке 3.11 показано АСМ - изображение небольшого участка подложки из органического стекла. Как видно из рисунка, для органического стекла характерно наличие таких особенностей рельефа, как борозды (микроцарапины), небольшие возвышенные участки, гладкие образования. Шероховатость поверхности органического стекла составляет 5,6 нм.

На рисунке 3.12 для сравнения показано АСМ - изображение небольшого участка подложки из слюды.

Как видно из рисунка, слюда имеет атомарно гладкую поверхность, получаемую путем простого скалывания. При скалывании на ее поверхности образуются протяженные атомарно-гладкие участки, размером более 100 мкм.

Шероховатость поверхности подложки из слюды около 0,15 нм. Такая подложка идеально подходит для нанесения электропроводящего покрытия на основе металлических наносетей. Но способность слюды к расслаиванию и высокая стоимость не позволяют использовать ее в качестве подложки для электропроводящего покрытия. Органическое стекло тоже не может использоваться в качестве подложки, так как обладает значительными неровностями. Это может привести к образованию неравномерного покрытия. В конечном итоге это скажется на таких ключевых свойствах токопроводящего покрытия, как прозрачность и электропроводность. Исходя из этих соображений, в качестве подложки для нанесения электропроводящего покрытия было выбрано силикатное стекло марки Levenhuk G 100.

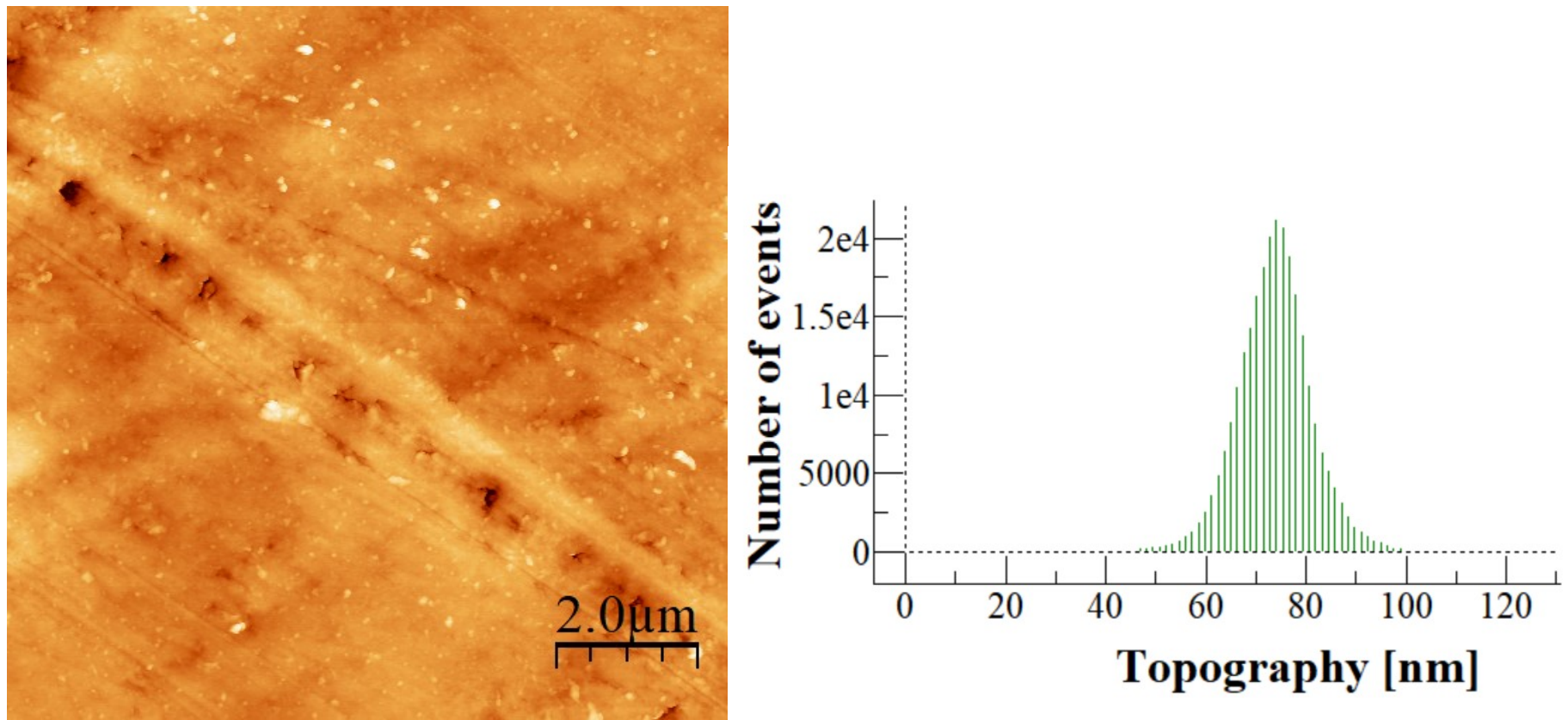


Рисунок 3.11 – АСМ-изображение небольшого участка подложки из органического стекла и соответствующая топографии гистограмма

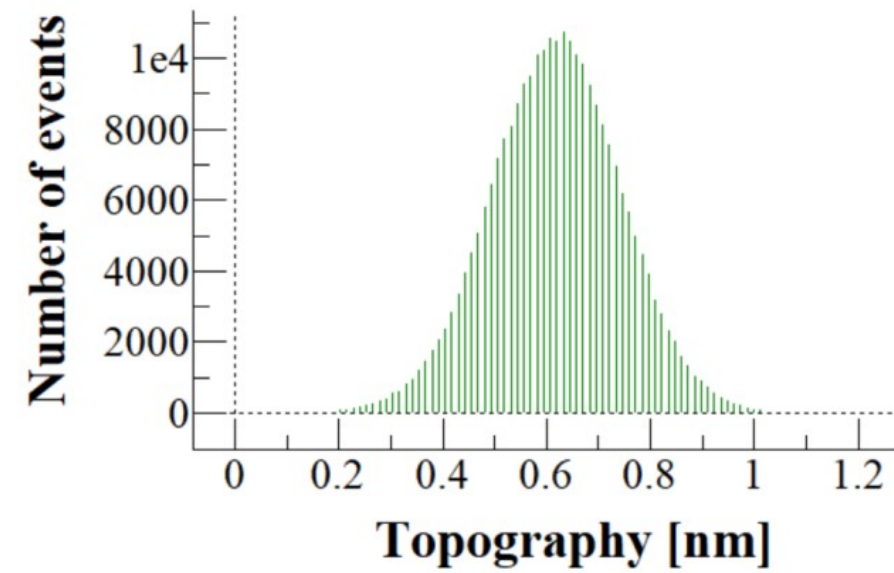
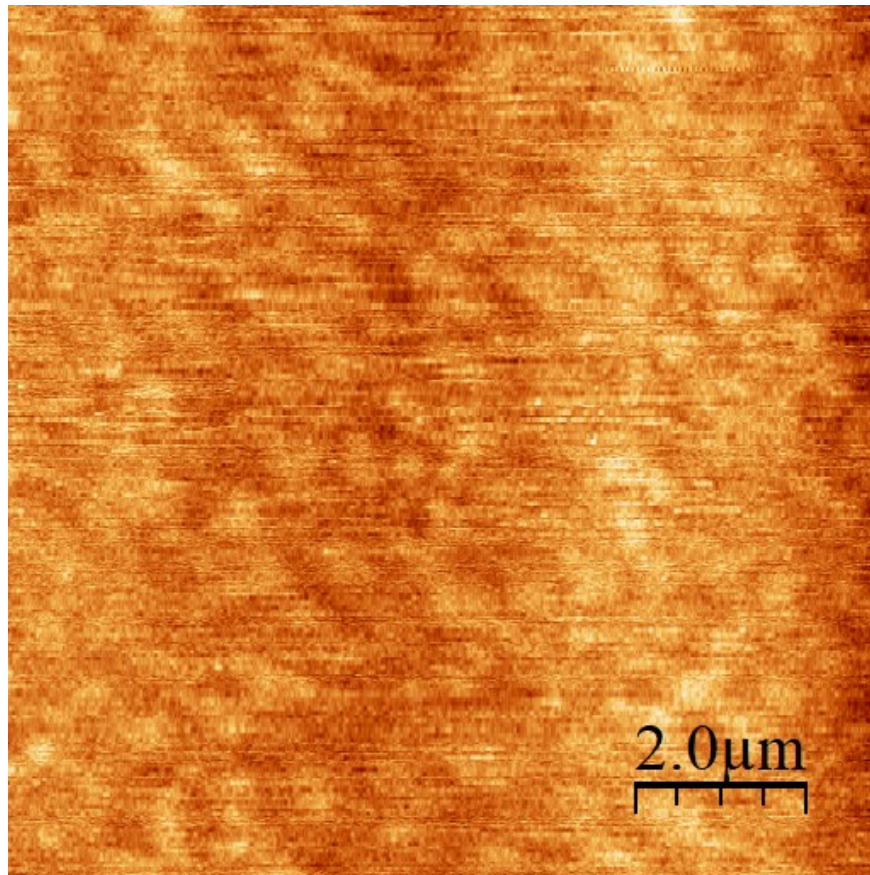


Рисунок 3.12 – АСМ-изображение небольшого участка подложки из слюды и соответствующая топографии гистограмма

### **3.2.2 Модель процесса формирования ориентированной наносети платины на стекле**

На выбранной стеклянной подложке были синтезированы ориентированные сети платины. За основу методики были взяты принципы из работы [257] где осуществляется осаждение сети нанополос платины на поверхность высоко ориентированного графита. Также, в проведенных исследованиях было показано, что образованные таким образом наносети металла имеют доменную структуру ориентации: ориентация сети меняется при переходе от домена к домену. Размеры доменов варьируются от ста микрон до миллиметра в поперечном размере.

Доменная ориентация позволяет получить проводимость по всей поверхности такого покрытия в любых направлениях. Размеры доменов предположительно определяются формированием мицеллярного шаблона на границе раздела вода-стекло.

Однако, методику, описанную в работе [257] пришлось модернизировать. Это было связано с тем, что расстояние между нанопроводами оказалось равным примерно 10 нм, а ширина нанополос 24-45 нм. Здесь необходимо вспомнить критерий Аббе – дифракционный предел определяет минимальный размер различимого объекта. То есть, с точки зрения критерия Аббе, система нанопроводов платины на поверхности стекла, полученная авторами, прозрачна в оптическом и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах. Однако нужно вспомнить работы Бёте по прохождению света через субволновые апертуры. Согласно его работам, условие прохождения света: размер «окна» больше половины длины волны. То есть, данное условие не выполняется (размер «окна» 10 нм). Прозрачность такого покрытия в диапазоне длин волн 340 – 1600 нм всего 50%. А коэффициент пропускания прозрачных электродов должен быть не менее 85%. Из этого следует, что для разработки оптически прозрачного электрода наносети

платины необходимо сделать более разреженной. Для этого пришлось вводить дополнительные центры кристаллизации (роста) и уменьшить исходную концентрацию прекурсора платины. Периодичность и повторяемость металлических полос для стеклянной подложки получились несколько хуже, чем для случая с подложкой из пиролитического графита. Возможно, это связано с большей шероховатостью и нестабильностью морфологических характеристик стеклянной подложки.

Процесс синтеза можно разделить на несколько стадий (рисунок 3.13.1 – 3.13.3). Вначале подготавливаются наночастицы платины, которые в дальнейшем будут использоваться в качестве центров кристаллизации. Для получения наночастиц платины используется химическое восстановление платинохлористоводородной кислоты в водном растворе (рисунок 3.13.1).



Рисунок 3.13.1 – Схематическая иллюстрация процесса синтеза наночастиц платины

Рост наночастиц стабилизируется объемными сферическими мицеллами ЦТАБ, который добавляется в раствор при концентрации чуть выше ККМ<sub>1</sub>. На следующей стадии, на границе раздела стекло-раствор формируется мицеллярный шаблон ЦТАБ в виде цилиндрических агрегатов (рисунок 3.13.2). Для этого на стеклянную подложку наносится раствор, содержащий ЦТАБ и H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O с выбранной концентрацией.

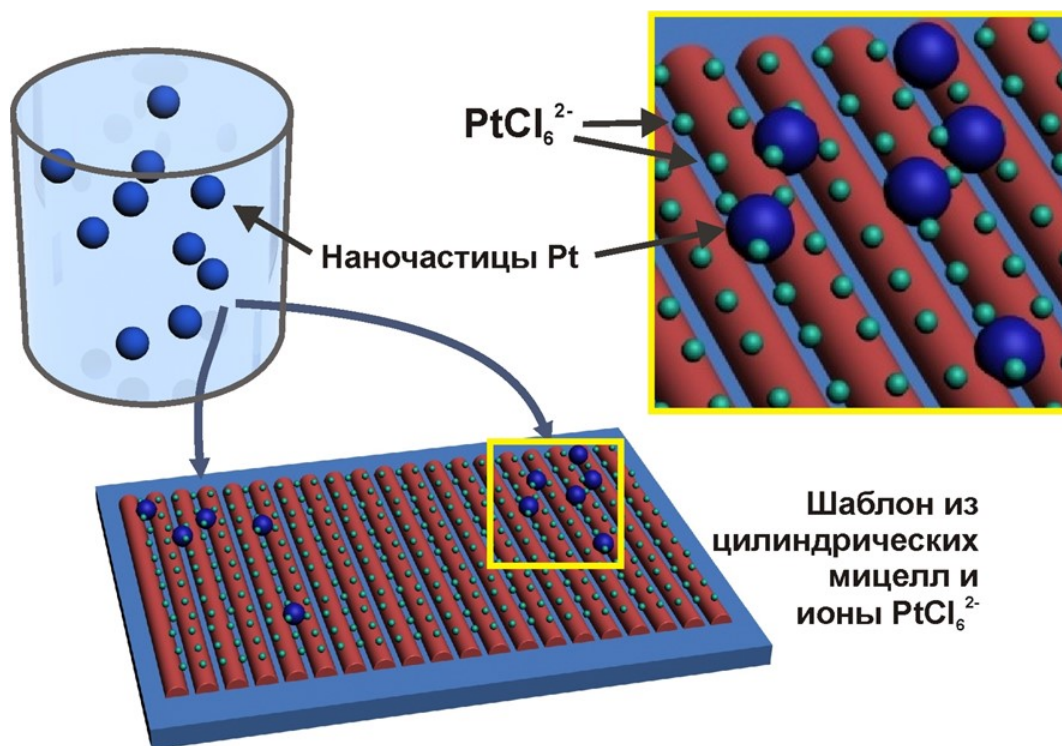


Рисунок 3.13.2 – Схематическая иллюстрация процесса формирования мягкого мицеллярного шаблона на границе раздела твердое тело-жидкость

На образовавшийся мицеллярный шаблон осаждаются наночастицы платины, синтезированные на первой стадии. В эту систему вводится восстановитель (гидразин-гидрат), и происходит дальнейшее восстановление металла. Рост осуществляется из центров кристаллизации, однако он ограничен в направлении благодаря «рядкам» мицеллярного шаблона (рисунок 3.13.3С).

Таким образом, в результате восстановления образуются линейные цепочки металла (рисунок 3.13.3D), слияние которых, после удаления шаблона, создает нанополосы платины (рисунок 3.13.3Е).

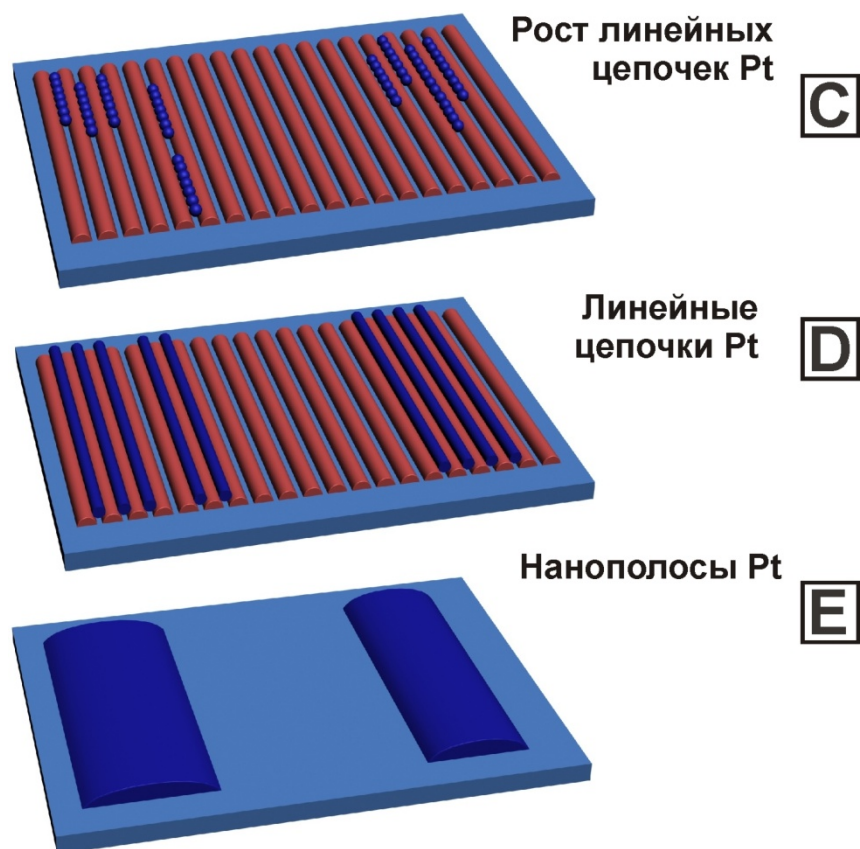


Рисунок 3.13.3 – Схематическая иллюстрация процесса формирования периодических платиновых нанопроводов с использованием химически мягкого мицеллярного шаблона

### 3.3 Исследования наносетей платины микроскопическими методами

#### 3.3.1 Атомно-силовая микроскопия

Для визуализации полученных нанопроводов платины на поверхности стекла была использована АСМ в прерывисто-контактном режиме. При изучении созданных наносетей методами АСМ было установлено образование ориентированных нанополос платины с расстоянием между ними 50-1800 нм, что удовлетворяет условию прохождения света. На рисунке 3.14А представлен характерный вид АСМ снимка участка стекла, покрытого нанопроводами платины. Нанопровода платины при высоте 3-6 нм имеют ширину 50-60 нм, что соответствует по форме ленте или полоске. Несмотря

на неоднородности в виде включений одиночных наночастиц, в целом, поверхность покрыта ориентированными нанопроводами металла. Образование отдельных наночастиц не ухудшает оптическую прозрачность и электропроводность покрытия в целом [279].

Профиль поперечного сечения вдоль черной линии на рисунке 3.14В показывает достаточно периодическую структуру полос металлической платины, сглаженную почти до синусоиды из-за сравнимого размера радиуса кривизны зонда (16 нм). Величина топографической модуляции вертикального движения зонда около 1.6 нм. Из-за шероховатости поверхности стекла мнимая базовая линия, проведенная по нижним вершинам периодической структуры поперечного профиля, является не прямой, она повторяет профиль неровной поверхности стеклянной подложки.

Следует отметить хорошую адгезию полос платины к стеклянной подложке. Если удовлетворительное изображение полос платины на поверхности пиролитического графита достигалось только прерывисто-контактным методом из-за скольжения первых по атомарно-гладкой поверхности графита, то устойчивое АСМ-изображение полос платины на стеклянной подложке получалось и в контактном режиме. Возможно, это связано с ростом адгезии платиновых полос к стеклу по отношению к адгезии к пиролитическому графиту из-за больших механических неровностей на поверхности стекла.

В прерывисто-контактном режиме также можно получить картину фазового контраста. Теоретически доказано, что сдвиг фазы колебания зонда на конце кантилевера от фазы колебания задающего генератора прямо пропорционально силе взаимодействия зонда с исследуемой поверхностью. Это дает возможность визуализировать фазовый состав поверхности. В нашем случае карта фазового контраста четко показывает области, покрытые металлом. На рисунке 3.15В представлен фазовый контраст. Темные участки в данном случае соответствуют платине. На картине хорошо прослеживаются как нанополосы, так и наночастицы (рисунок 3.15).



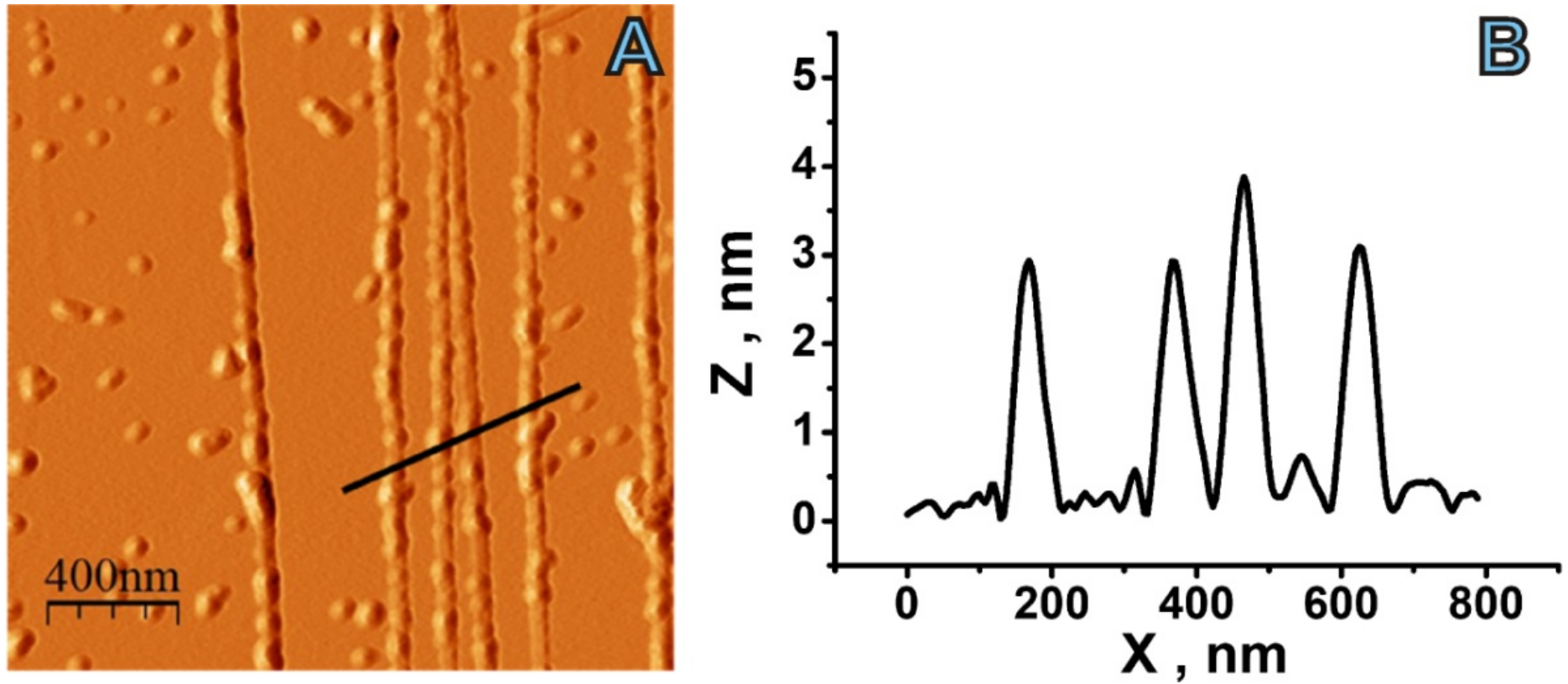


Рисунок 3.14 – АСМ изображение платиновых полос на поверхности стекла (А); профиль сечения вдоль указанной черной линии (В)

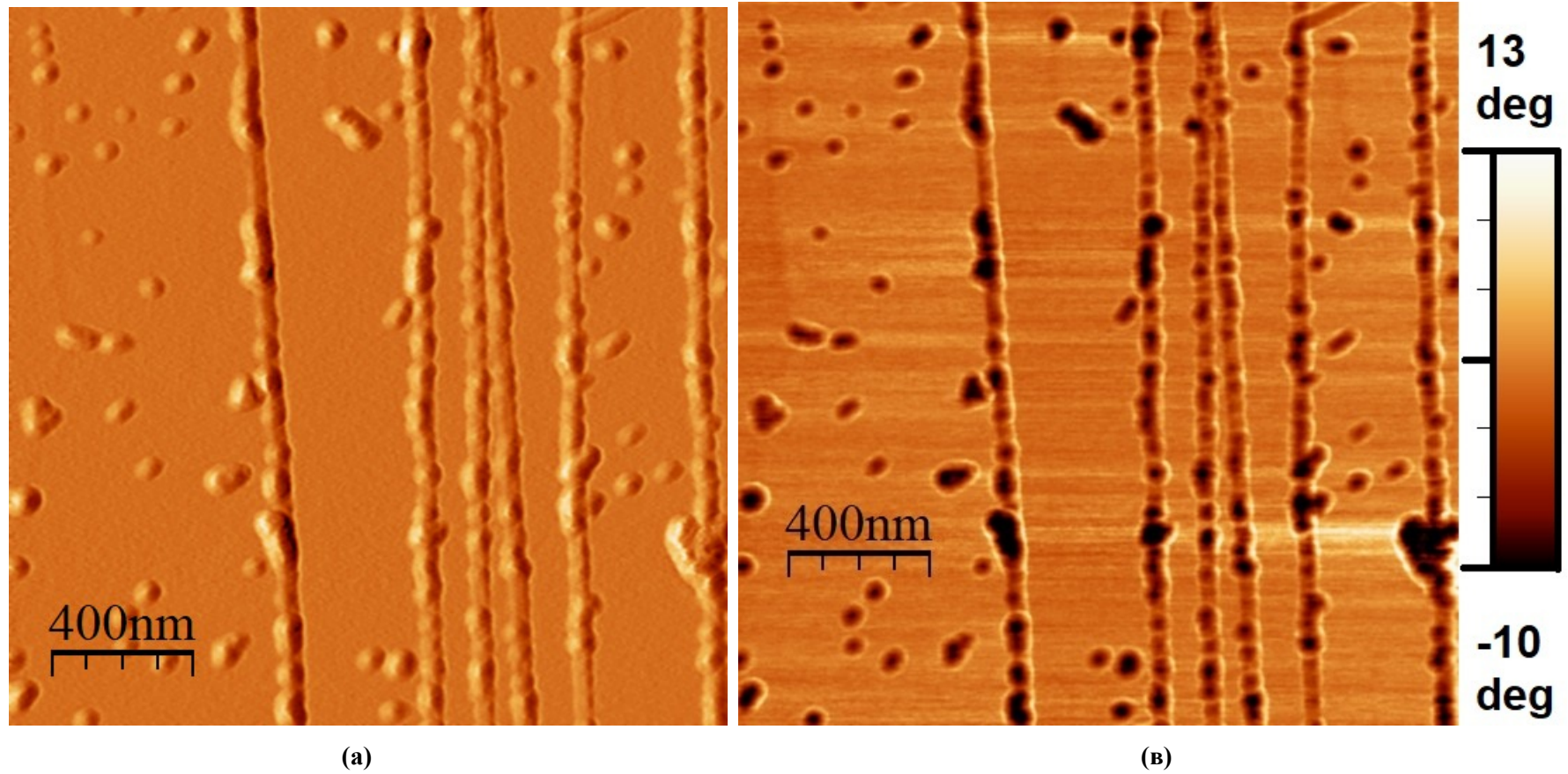


Рисунок 3.15 – (А) АСМ изображение платиновых нанополос на поверхности стекла; (В) АСМ изображение фазового контраста данного участка

### 3.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия

С целью подтверждения теории образования нанополос платины из наночастиц была сделана попытка визуализировать промежуточные этапы их формирования с помощью ПЭМ (рисунок 3.16). Для изучения методом ПЭМ сети платины были нанесены на полимерную пленку – поливинилформаль (формвар). Ориентированность сетей сохранить в этом случае не удалось из-за сильного влияния подложки [279].

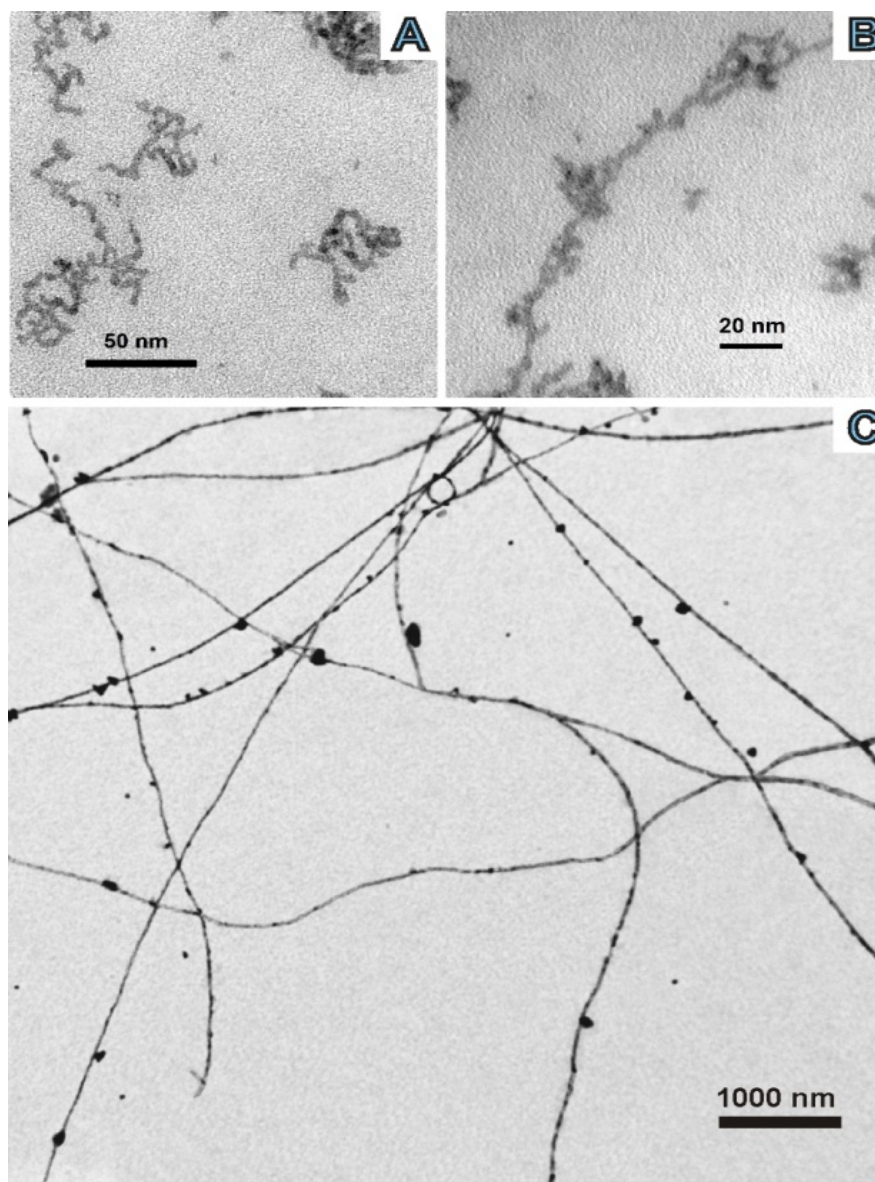


Рисунок 3.16 – Формирование цепочек наночастиц платины (А,В) и нанополос платины на поверхности полимерной пленки (С)

Однако, несмотря на это, на ПЭМ рисунках отчетливо видно образование на начальных стадиях цепочек из наночастиц платины (рисунок 3.16 А и 3.16 В). По мере увеличения концентрации платины отдельные цепочки объединяются и образуют наносеть из платиновых нанопроводов (рисунок 3.16 С).

Помимо высокого разрешения современный ПЭМ позволяет *in situ* изучать элементный состав образцов точечным РФА с помощью ЭДС приставки (рисунок 3.17).

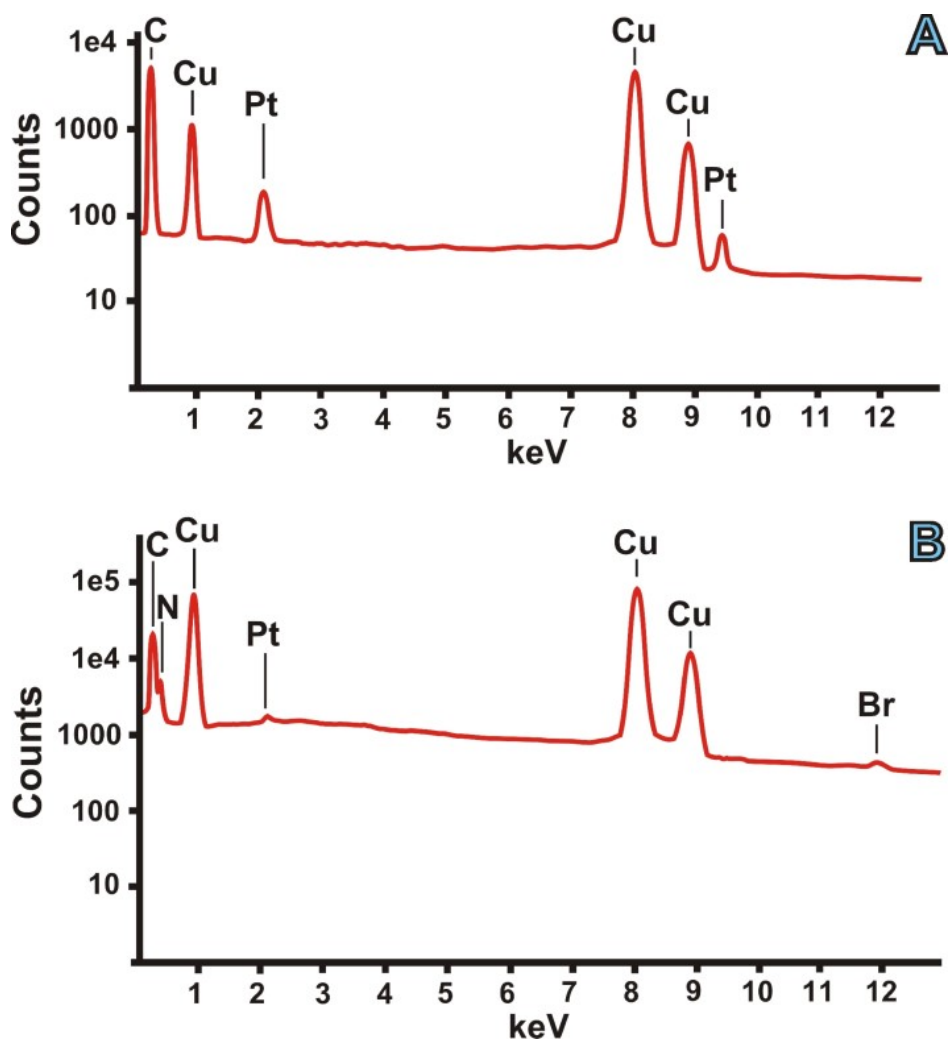


Рисунок 3.17 – ПЭМ-ЭДС спектры наносетей платины после удаления ПАВ (А) и до удаления ПАВ (В)

На рисунке 3.17 приложены спектры, соответствующие образцу без постобработки по удалению ПАВ (рисунок 3.17 В) и чистому образцу (линии

платины  $M\alpha_1 = 2.050$  кэВ,  $L\alpha_1 = 9.442$  кэВ) (рисунок 3.17 А). Оба спектра содержат линии меди и углерода, что соответствует подложке, на которую нанесены наносети платины. На нижнем спектре (рисунок 3.17 В) также присутствуют линии азота и брома, которые соответствуют ЦТАБ. На верхнем спектре (рисунок 3.17 А) эти линии отсутствуют. Отсюда можно заключить, что в процессе синтеза наносетей платины, мицеллярный шаблон полностью смывается, и полученные наносети действительно состоят из платины.

Кристаллическая структура наносети исследована методом микродифракции электронов от выбранной области. Картина микродифракции представлена на рисунке 3.18 А. Пересчет значений из обратного пространства хорошо согласуется с данными порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 3.18 В). Зарегистрированные отклики на картине микродифракции соответствуют гранецентрированной кристаллической решетке платины. По образованию концентрических окружностей можно однозначно судить о поликристаллическости структур, что предполагалось в заявленной модели процесса.

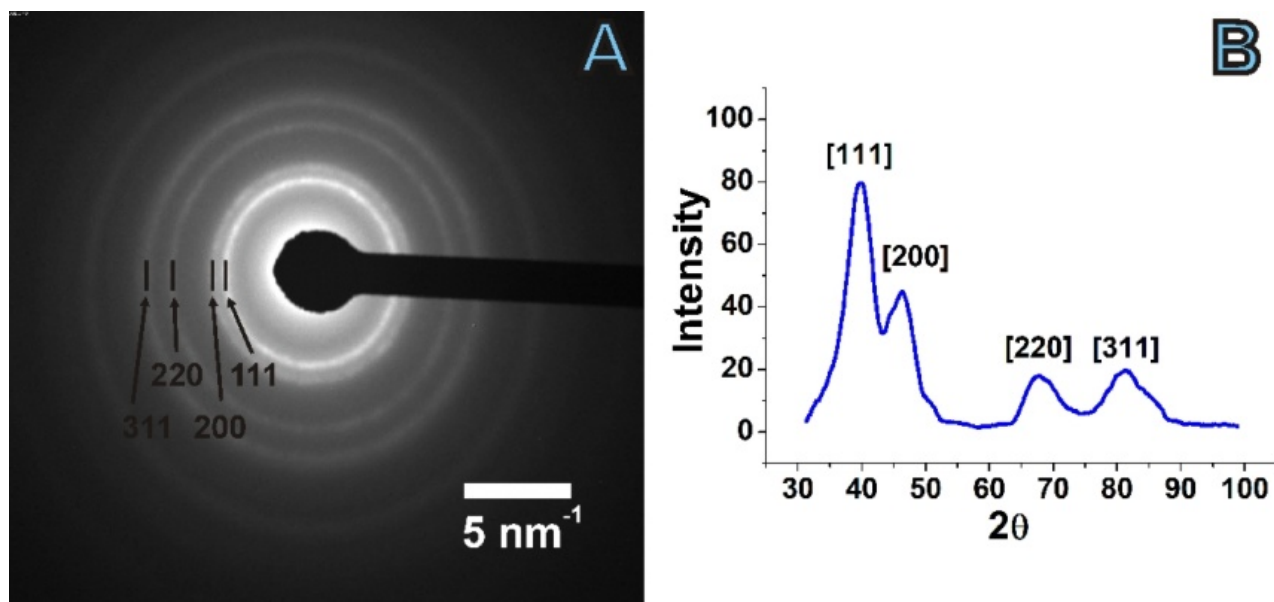


Рисунок 3.18 – Картина микродифракции от выбранной области платиновых сетей (А) и представление ее в виде дифрактограммы (В)

## ГЛАВА 4. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗРАБОТАННОГО ПОКРЫТИЯ

### 4.1 Внедрение наносетей платины в полимерную матрицу

Для увеличения механической прочности и контактной площади наносети на стекле были покрыты проводящим полимером. Наиболее известными на сегодняшний день являются такие проводящие полимеры, как полипиррол, полианилин, полиацетилен и их производные. Однако среди всего многообразия таких полимеров в данной работе в качестве полимерной матрицы был выбран поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат. Такой выбор объясняется хорошей растворимостью данного полимера в воде, что облегчает нанесение на поверхность подложки, стабильностью в воздухе и высокой электропроводностью, по сравнению с остальными проводящими полимерами. PEDOT:PSS методом центрифугирования был нанесен на стекло, покрытое ориентированными нанопроводами платины. На поверхности создавалась очень тонкий слой, прозрачность при этом не нарушалась. Топография полученного покрытия изучена методом АСМ (рисунок 4.1 А). Как видно из АСМ рисунков, PEDOT:PSS обладает зернистой структурой. Размеры зерен до 100 нм. АСМ изображения показывают, что слой полимера, нанесенный методом центрифугирования, имеет гладкую поверхность. Для изучаемого покрытия шероховатость  $R_a$  имеет значение 5.5 нм. После получения желаемого покрытия, можно заняться изучением его прозрачности и электропроводности. Интерес представляет макроскопическая проводимость покрытия. Для определения значения объемной проводимости слоя необходимо знать ее толщину. Толщина слоя определялась с использованием метода зондовой литографии: в режиме постоянной силы наносился локальный разрез, а область разреза изучалась в режиме АСМ. Снимок участка перехода и профиль вдоль указанной линии представлены на рисунке 4.2А и на рисунке 4.2В соответственно.

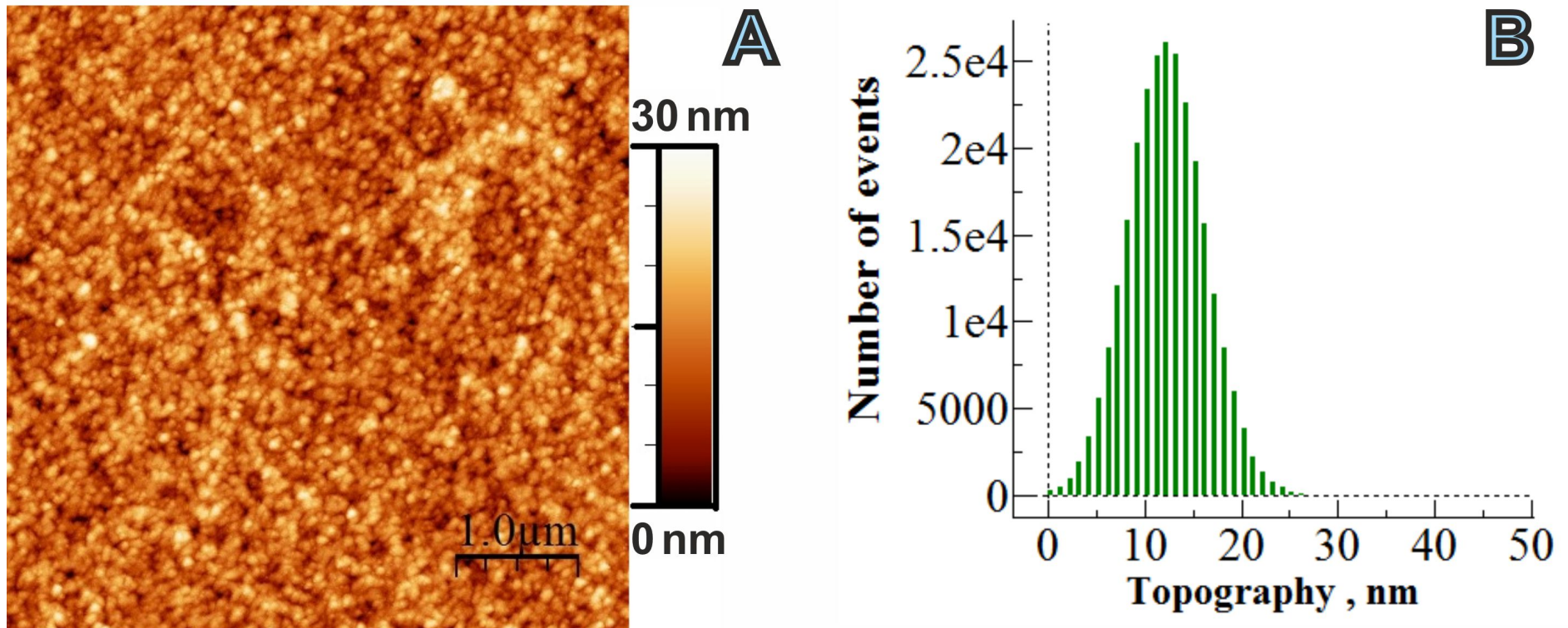


Рисунок 4.1 – АСМ изображение слоя {PEDOT: PSS + Pt-сети} на поверхности стекла (А), топографическая гистограмма изображения (В); АСМ изображение области сечения (С) и профиль этой области (D)

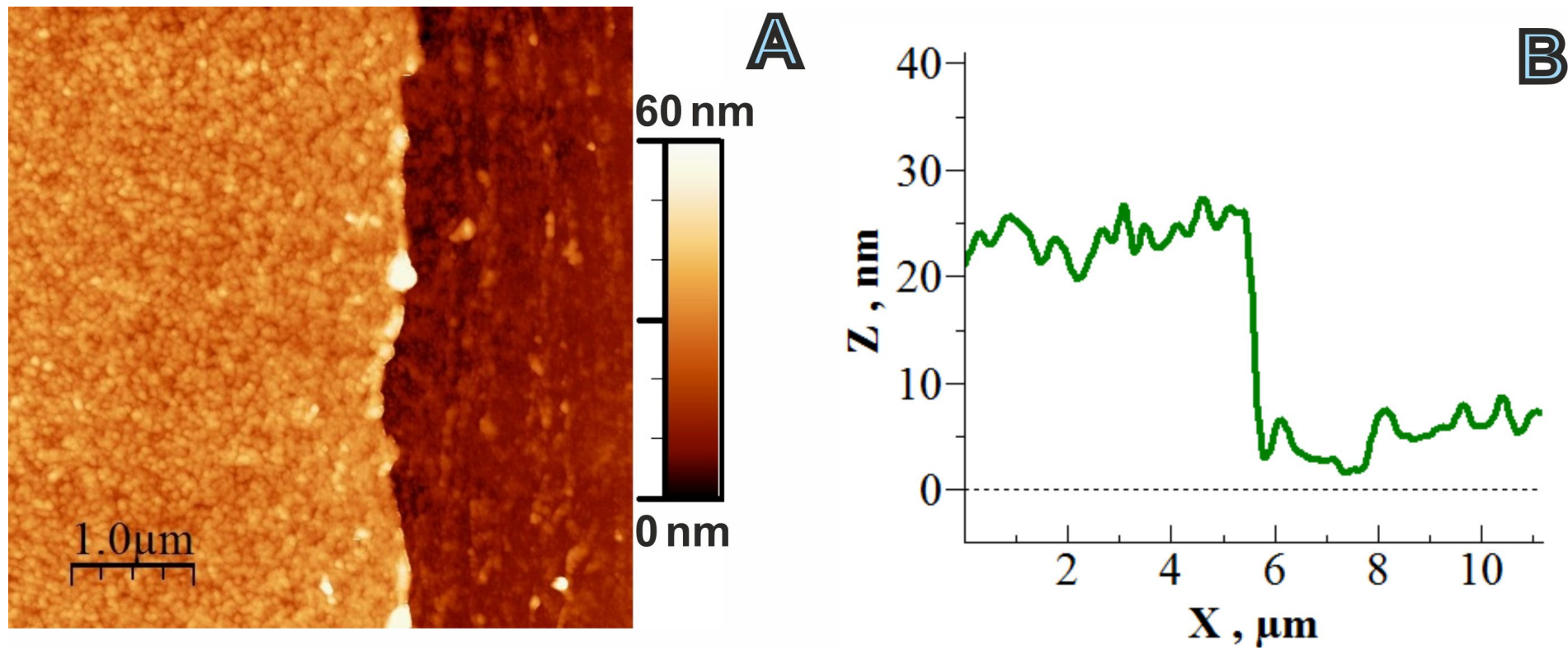


Рисунок 4.2– АСМ изображение области сечения (А) и профиль этой области (В)



В связи с тем, что величина  $R_a$  оказалась соизмерима с высотой ступени перехода, возникла необходимость определения эффективной толщины слоя. Для этого верхние и нижние уровни ступени были аппроксимированы прямыми линиями методом наименьших квадратов. При этом было обнаружено наличие наклона плоскости подложки, после вычитания которой, было установлено значение эффективной толщины слоя равной 22 нм (рисунок 4.3).

После определения толщины электропроводящего покрытия можно найти удельную проводимость композитного материала на основе наносетей платины и PEDOT:PSS. Для этого необходимо исследовать поверхностное сопротивление слоя. В данной работе поверхностное сопротивление полученного покрытия было измерено с использованием четырёхзондового метода Ван дер Пау. Данный метод является самым распространенным методом определения поверхностного сопротивления. Однако при таком подходе у нас возникли определенные сложности с измерением поверхностного сопротивления образцов. Оказалось, что стандартные коммерчески доступные установки рассчитаны на более крупные подложки, чем используемые нами и не подходят для определения поверхностного сопротивления наших образцов. Область исследования образцов в данной работе не превышает  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Поэтому нами самостоятельно была спроектирована и сконструирована установка подведения четырех электродов для измерения поверхностного сопротивления, подходящая под наши образцы (подробно рассматривается в Главе 2).

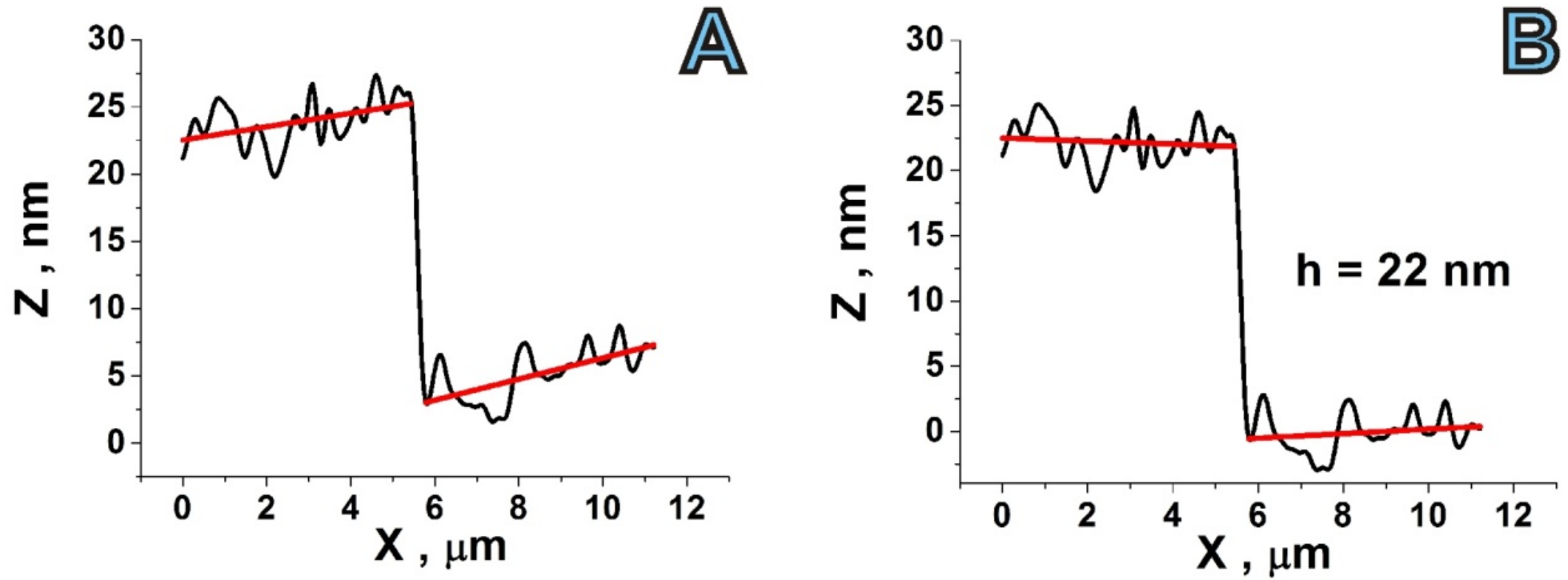


Рисунок 4.3 – Аппроксимация верхних и нижних уровней «ступени» профиля сечения прямыми линиями: до вычитания наклона поверхности (А) и после вычитания (В)

Вольтамперная характеристика (ВАХ) разработанного слоя представлена черной линией на рисунке 4.4. Значение поверхностного сопротивления в данном случае составило значение 873 Ом/квadrat. Для сравнения приводится ВАХ чистого слоя полимера (синяя линия на рисунке 4.4), поверхностное сопротивление для которого составило 5730 Ом/квadrat.

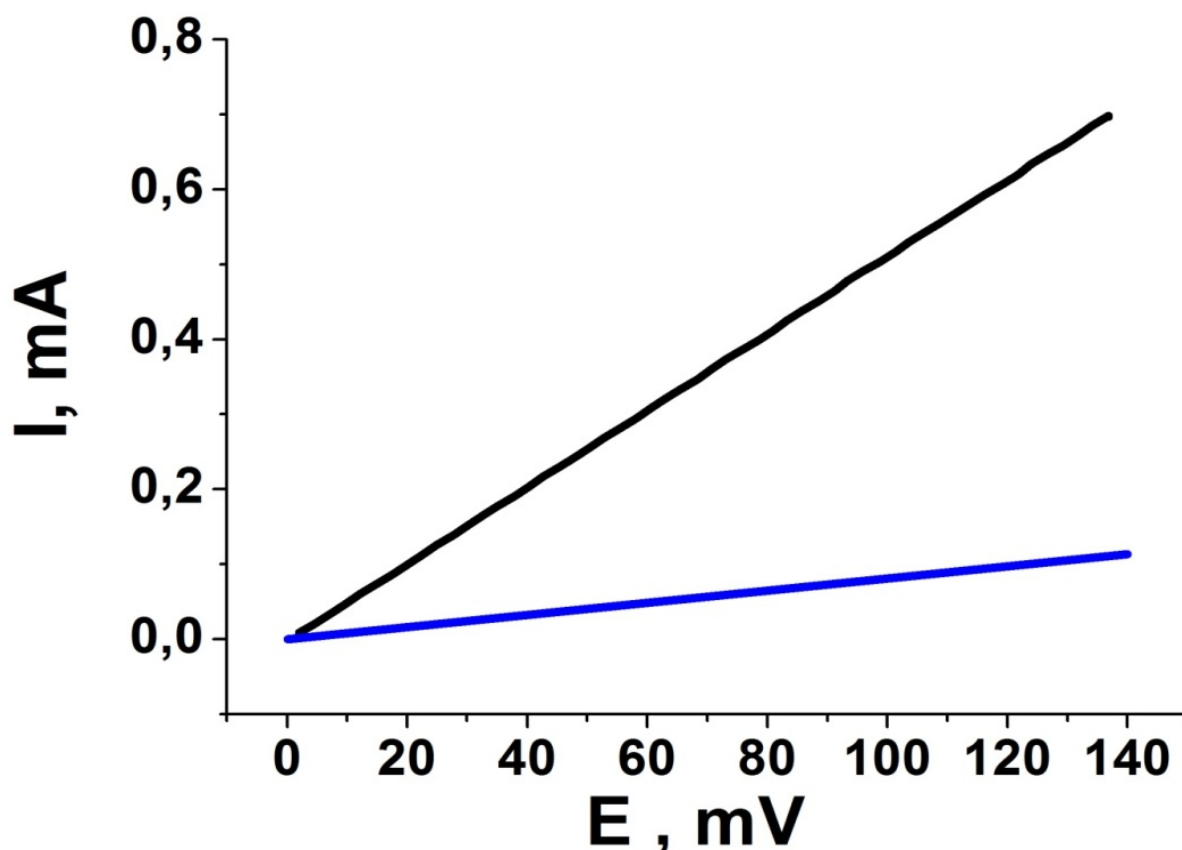


Рисунок 4.4 – ВАХ слоя с платиновыми наносетями (черная линия) и чистого слоя полимера (синяя линия)

Используя измеренное значение эффективной толщины, можно рассчитать удельную проводимость полученного покрытия по формуле 4.1.

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot h[cm]} = 521 \frac{S}{cm} \quad (4.1)$$

Для толщины покрытия 22 нм удельная проводимость составляет 521 См/см. Чистый слой полимера на стекле имеет проводимость 79 См/см, что хорошо согласуется со значением, которое было заявлено производителем.

Еще одной важной характеристикой прозрачных электродов является степень пропускания электромагнитного излучения в оптическом диапазоне. Прозрачность полученного покрытия на стеклянной подложке в области длин волн оптического излучения представлена на рисунке 4.5. Практически во всей области коэффициент прозрачности равен примерно 98%. Сильное поглощение излучения наблюдается в УФ области, что можно объяснить тем, что изучаемое покрытие было нанесено на стекло (стекло само по себе поглощает излучение в УФ области).

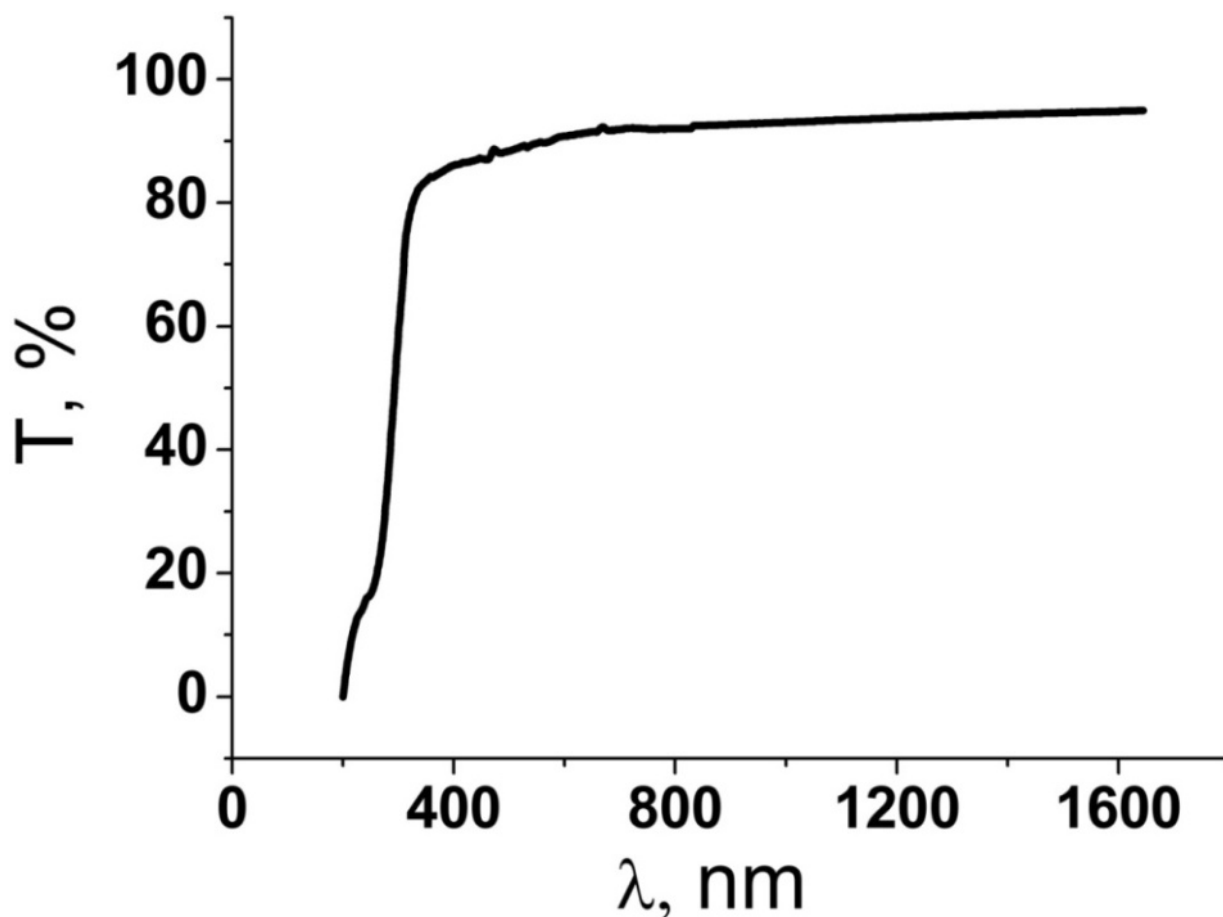


Рисунок 4.5 – Спектр пропускания слоя с платиновыми наночастицами в оптическом диапазоне и в ближнем ИК

## 4.2 Прозрачность и электропроводность покрытия на основе наносетей платины в зависимости от количества используемого металла

Далее были проведены исследования по оптимизации методики путем определения оптимальных параметров синтеза электропроводящего прозрачного покрытия на основе ориентированной наносети платины. В качестве критерия «оптимальности» (исходя из показателей прозрачности и поверхностного сопротивления материала) использовалась численная величина «показатель качества» (принятое название в литературе – the figure of merit (FoM)) [280]:

$$\text{FoM1} = \frac{(T_{550nm})^{10}}{R_s} \quad (4.2)$$

Помимо выражения (4.2), в современной литературе встречается и другое уравнение для определения FoM прозрачных электродов, основанное на соотношении между  $S_{dc}$  и  $S_{opt}$ , где  $S_{dc}$  и  $S_{opt}$  представляют проводимость при постоянном токе и оптическую проводимость на длине волны 550 нм соответственно [281]:

$$\text{FoM2} = \frac{S_{dc}}{S_{opt}} = \frac{188.5}{R_s (T_{550}^{-0.5} - 1)} \quad (4.3)$$

В данной работе будут использоваться оба выражения, т.к. значения этих показателей в некоторых случаях соответствуют не однозначному выводу.

Для определения величины «показателя качества», используя разработанную методику, были синтезированы образцы покрытия на стекле с разным количеством металлической платины. Изменение количества платины на поверхности стекла осуществлялось путем контроля концентрации гексахлороплатиновой кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) в реакционном

растворе. Концентрация гексахлороплатиновой кислоты в водном растворе варьировалась в диапазоне  $0.01 \cdot 10^{-3}$  -  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Все полученные образцы были исследованы на спектрофотометре в диапазоне длин волн 290-1100 нм. Усредненные спектры пропускания для разных значений исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты представлены на рисунке 4.6.

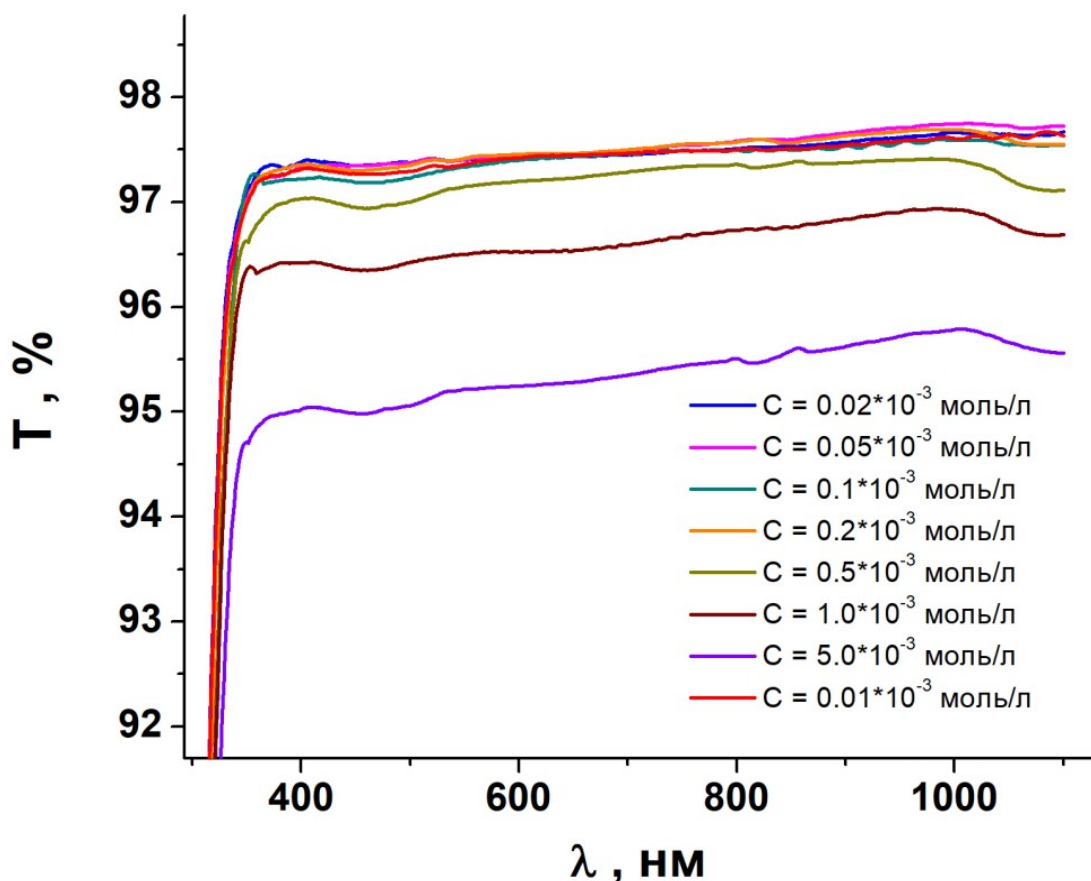


Рисунок 4.6 – Спектры пропускания ориентированных сетей платины на стеклянной подложке в УФ, видимой и ближней ИК областях, соответствующие разным значениям исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты

Максимальная прозрачность покрытия наблюдается при концентрациях гексахлороплатиновой кислоты в исходном растворе равной  $0.01 \cdot 10^{-3}$  и  $0.02 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Как и следовало ожидать, с повышением плотности нанесения металла на поверхность стекла, вызванное увеличением концентрации исходного соединения, наблюдается монотонное уменьшение

коэффициента прозрачности на всем оптическом диапазоне [282]. Это связано с тем, что участки, покрытые малым количеством наночастиц платины, с увеличением концентрации металла начинают сливаться, покрывая все большие участки подложки. Дальнейшее повышение концентрации гексахлороплатиновой кислоты приводит к увеличению площади покрытых металлом участков и прозрачность резко падает.

Известно, что чувствительность человеческого глаза к электромагнитному излучению зависит от длины волны излучения. Наибольшая чувствительность для человеческого глаза приходится на длину волны 550нм. Это зеленая часть спектра. Поэтому очень часто требуется определение коэффициента прозрачности материалов, особенно тех, которые используются в оптоэлектронике, именно на этой длине волны.

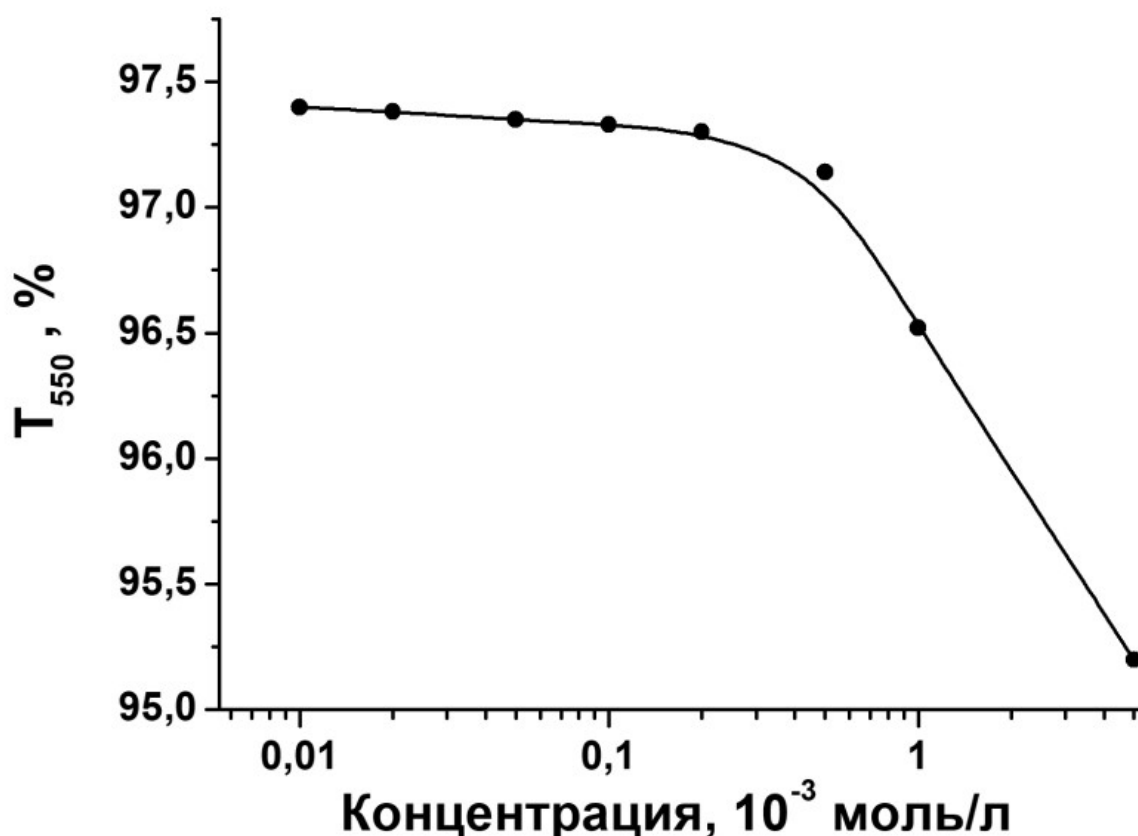


Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента прозрачности на длине волны 550 нм от значения исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты

Зависимость коэффициента прозрачности на длине волны 550 нм от значения исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты представлена на рисунке 4.7. Монотонное убывание  $T_{550}$  (С) имеет два линейных участка в логарифмическом масштабе (черная линия на рисунке 4.7). В спектре поглощения можно заметить, что коэффициент поглощения резко увеличивается в области ближнего УФ (рисунок 4.8). Это объясняется свойствами стеклянной подложки: оно сильно поглощает УФ излучение.

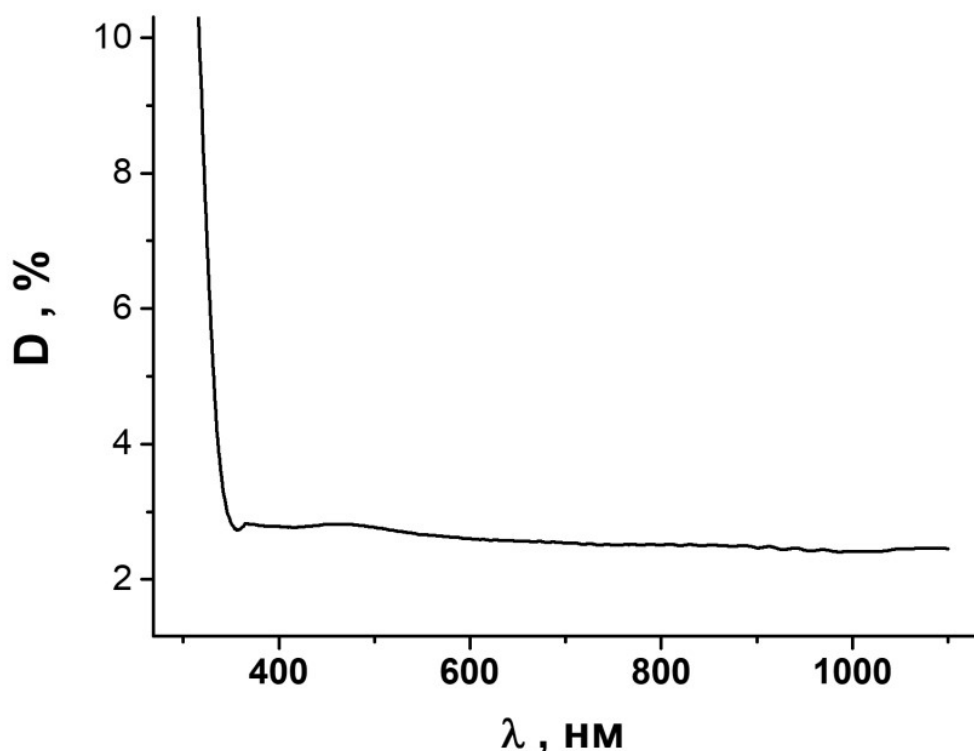


Рисунок 4.8 – Спектр поглощения ориентированных сетей платины на стеклянной подложке в УФ, видимой и ближней ИК областях, при исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты  $0.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л

В работе также исследована зависимость электропроводности покрытия от количества используемой платины [283, 284]. Различные значения концентрации платины на поверхности стеклянной подложки были использованы для синтеза покрытий в виде наносети. Покрытия были исследованы методом Ван-дер-Пау четырехзондовых измерений поверхностного сопротивления. Как было отмечено выше, для увеличения механической прочности и контактной площади наносети на стекле были



покрыты поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонатом. На поверхности создавался очень тонкий слой, прозрачность не нарушалась.

Результаты измерений поверхностного сопротивления для покрытий с разной плотностью платиновых представлены на рисунке 4.9.

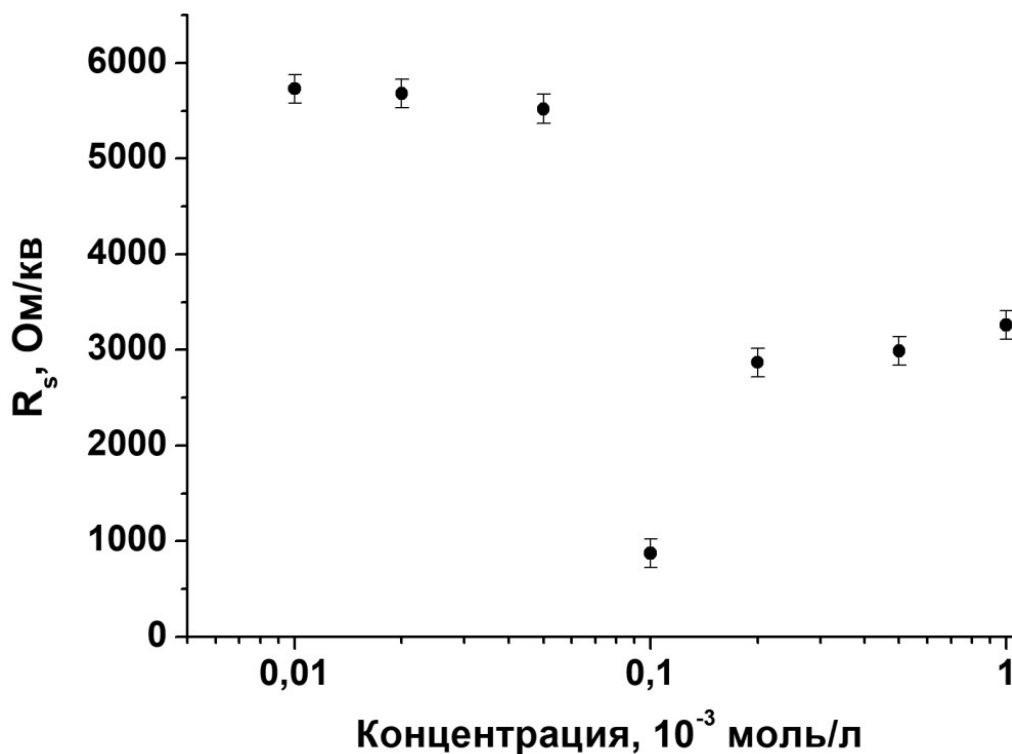


Рисунок 4.9 – Зависимость поверхностного сопротивления полученного слоя от значения исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты

Как видно из рисунка, перколяционная проводимость возникает только при концентрациях гексахлороплатиновой кислоты, равных 0.1 ммоль/л. Значение поверхностного сопротивления при данной концентрации  $R_s$  равняется 873 Ом/кв (Таблица 4.1). При малых концентрациях гексахлороплатиновой кислоты проводимость не возникает. Это можно объяснить следующим образом: при малых концентрациях в результате восстановления гексахлороплатиновой кислоты на поверхности стекла образуются отдельные наночастицы платины, которые имеют конечный размер и изолированы друг от друга. По мере увеличения концентрации количество наночастиц увеличивается и значительная часть изолированных наночастиц сливаются, и образуют цепи. При достижении определенной

концентрации (порога перколяции) возникает канал проводимости и наблюдается переход диэлектрик-металл – это фазовый переход второго рода (перколяционный переход). В данной работе такой переход наблюдается при концентрации гексахлороплатиновой кислоты равной  $0.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Концентрации соответствует концентрации кислоты, при которой на поверхности стекла образуются ориентированные сети платины. При дальнейшем увеличении концентрации, как видно из рисунка, проводимость уменьшается. Это объясняется тем, что теряется ориентированность нанопроводов, нарушается регулярная структура наносетей платины, но при этом проводимость не падает до нуля.

Таблица 4.1 Основные характеристики разработанного электропроводящего прозрачного покрытия при значениях исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты

<b>Концентрация платины (моль/л)</b>	$R_s$ , Ом/кв	$T_{550}$ , %	$FoM1$ , $10^{-4}$ Ом $^{-1}$	$FoM2$
$0.01 \cdot 10^{-3}$	5730	97.4	1.34	2.48
$0.02 \cdot 10^{-3}$	5680	97.38	1.35	2.48
$0.05 \cdot 10^{-3}$	5520	97.35	1.38	2.52
$0.1 \cdot 10^{-3}$	873	97.33	8.74	15.85
$0.2 \cdot 10^{-3}$	2870	97.3	2.65	4.77
$0.5 \cdot 10^{-3}$	2990	97.14	2.5	4.31
$1 \cdot 10^{-3}$	3260	96.52	2.15	3.24

Если сравнивать полученные данные по электропроводности с данными по оптической прозрачности, то можно заметить, что концентрация, при которой наблюдается максимальная прозрачность не соответствует концентрации платины, при которой возникает перколяционная проводимость. Как отмечалось выше, максимальная прозрачность покрытия

на основе металлических наносетей платины достигается при концентрациях гексахлороплатиновой кислоты в исходном растворе равной  $0.01 \cdot 10^{-3}$  и  $0.02 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Согласно рисунку 4.8 при данных концентрациях покрытие обладает максимальным поверхностным сопротивлением, то есть минимальной проводимостью. Однако оптимальным является получение покрытия, обладающего хорошей проводимостью и достаточной прозрачностью, то есть характеризующегося максимальным «показателем качества».

В таблице 4.1 приведены значения показателя качества FoM, рассчитанные по формуле (4.2) и (4.3) ( $FoM_1$  и  $FoM_2$ , соответственно) для ряда исследованных образцов. Как видно из таблицы, максимальные «показатели качества» соответствуют концентрации гексахлороплатиновой кислоты в исходном растворе равной  $0.01 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены зависимости коэффициента прозрачности  $T_{550}$  и поверхностного сопротивления  $R_s$  разрабатываемого электропроводящего покрытия от значений исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты. Установлены наиболее оптимальные значения условий синтеза, соответствующие максимальным значениям показателя качества FoM.

### **4.3 Тип электрической проводимости**

Разработанное покрытие является композитным материалом, состоящим из металлического каркаса и полимерной матрицы. Как известно, металл-полимерные нанокompозиты представляют особый интерес и считаются перспективным классом материалов, в которых сочетаются свойства и металла, и проводящего полимера. Проводящие полимеры сочетают в себе уникальные свойства, такие как гибкость, легкость, способность принимать заданную форму и электропроводность и могут самостоятельно использоваться в качестве проводящего покрытия. Однако

такие полимеры обладают значительно меньшей проводимостью, чем металлы, к тому же, они менее стабильны. Под воздействием факторов окружающей среды, особенно под действием УФ-излучения, они теряют функциональные характеристики [285]. Обычно, чтобы избежать этого, в полимерную матрицу внедряют наночастицы различных благородных металлов. В данной работе вместо наночастиц в полимерную матрицу были внедрены ориентированные наносети платины. Такое сочетание приводит к образованию однородного композиционного материала, так как полимер хорошо распределяется между нанопроводами платины, а нанопровода платины оказывают армирующее действие. Сам полимер служит в качестве защитного покрытия и увеличивает механическую прочность нанопроводов платины.

Как было отмечено в 2 главе, в качестве полимера был выбран PEDOT:PSS. Сам PEDOT (рисунок 4.10) плохо растворяется в воде.

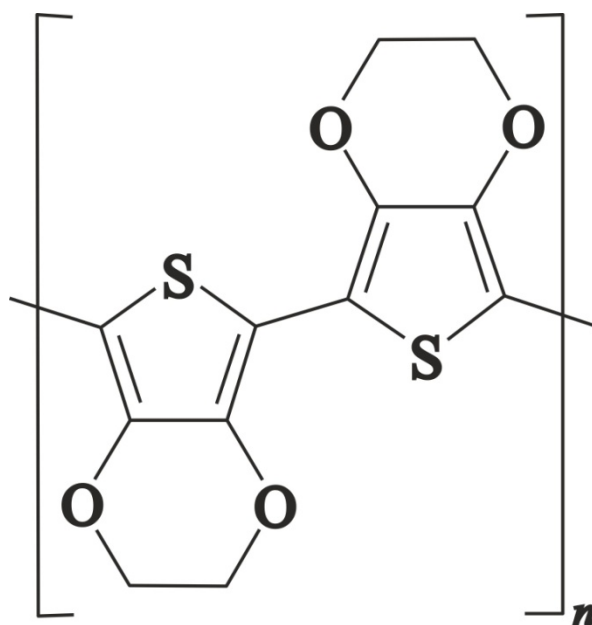


Рисунок 4.10 – Структурная формула PEDOT

Поэтому его синтезируют в присутствии полистирол-сульфоновой кислоты (PSS), которая приводит к образованию интерполимерного комплекса PEDOT:PSS. Схематическое изображение интерполимерного

комплекса PEDOT:PSS показано на рисунке 4.11. Полученный комплекс является стабильным, хорошо растворимым в воде и позволяет получать полимерные пленки и покрытия [286]. Оптические и электрические свойства PEDOT при этом сохраняются.

Важно отметить, что PSS играет роль не только дисперганта, но и допанта. Дело в том, что PEDOT является сопряженным полимером, то есть обладает делокализованным электронным облаком. За счет такого электронного облака и создается проводимость. Однако за счет того, что в невозбужденном состоянии электронная структура находится в равновесном состоянии, проводимость таких полимеров мала. Для увеличения проводимости их допируют, то есть внедряют компенсирующие заряд-ионы. В данном случае процесс введения PSS называется р-допированием.

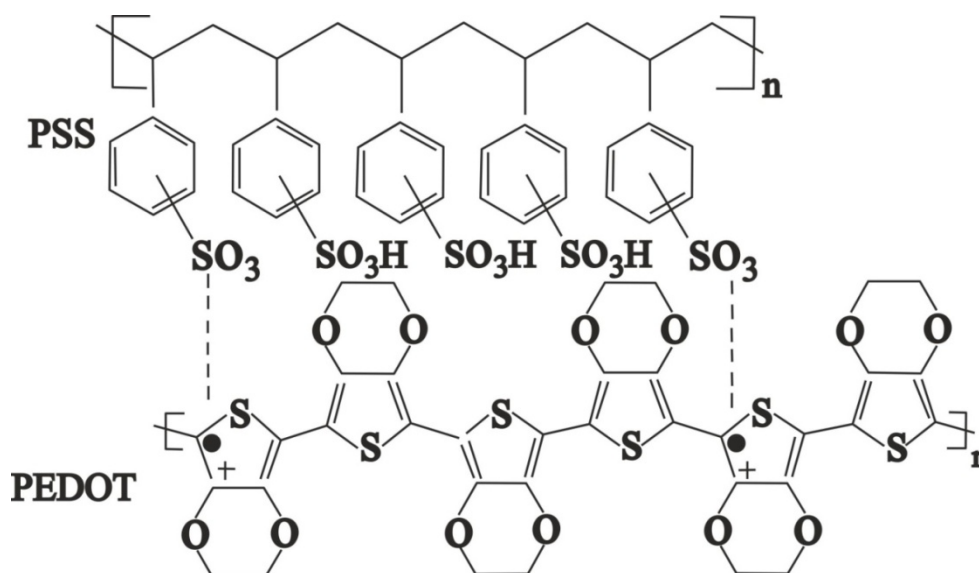


Рисунок 4.11 – Структурная формула интерполимерного комплекса PEDOT:PSS

При изучении композитных материалов на основе проводящих полимеров особый интерес представляет тип и механизм токопроводимости, которую можно определить, зная температурную зависимость сопротивления материала. Для чистых проводящих полимеров наблюдается отклонение экспериментальных данных от линейности и зависимость проводимости от температуры аппроксимируется следующим соотношением [287]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(-T_0 / T)^\alpha \quad (4.4)$$

Соотношение 4.4 называется законом Мотта и, зная степень  $\alpha$ , можно судить о механизмах токопроводимости в проводящих полимерах. Если  $\alpha=0,5$ , проводимость объясняется туннельным переходом между локализованными состояниями, если  $\alpha=0,4$  то механизм проводимости соответствует прыжковой модели с переменной длиной прыжка.

Однако нет точной модели, которая описывала бы механизм переноса заряда проводящих полимеров. Например, в работе [288] авторы исследовали температурную зависимость сопротивления пленок на основе PEDOT:PSS в диапазоне от 300К до 6К и получили зависимость:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(-T_0 / T)^{0.5} \quad (4.5)$$

Такую зависимость авторы объясняют (на основе закона Мотта) с помощью механизма туннелирования между отдельными токопроводящими островками для гранулированных металлов. В другой работе [289] авторы провели исследования температурной зависимости сопротивления чистых пленок на основе PEDOT:PSS в интервале температур 300-460К. Полученные зависимости сопротивления от температур получились также нелинейными. Для описания механизма переноса заряда авторы, полученные зависимости аппроксимировали методом наименьших квадратов и подбирали степень функции, для которой погрешность будет минимальной. Авторы установили, что при температурах выше 300К механизм проводимости в чистых пленках PEDOT:PSS больше подходит к прыжковой модели с переменной длиной прыжка. Несмотря на то, что экспериментальные данные различаются, считается, что для PEDOT:PSS доминирующей является прыжковая модель с переменной длиной [290, 291] и зависимость сопротивления от температуры является экспоненциальной. Это значит, что зная температурную зависимость сопротивления композиционных материалов на основе PEDOT:PSS и сравнивая полученные данные с данными для пленок из

чистого полимера можно определить тип проводимости конечного композиционного материала.

Как было отмечено выше, полученное оптически прозрачное токопроводящее покрытие является композиционным материалом, который состоит из металлического каркаса, внедренного в полимерную матрицу PEDOT:PSS. С целью определения типа проводимости в рамках данной работы были проведены исследования температурной зависимости сопротивления оптически прозрачного токопроводящего покрытия в температурном диапазоне от 240К до 300К. Ожидалось получение экспоненциальной зависимости, если в материале преобладает проводимость за счет полимера или прямой зависимости, если проводимость в основном создается за счет металлического каркаса. Как известно, у металлов с увеличением температуры сопротивление линейно увеличивается. Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования, приведены на рисунке 4.12.

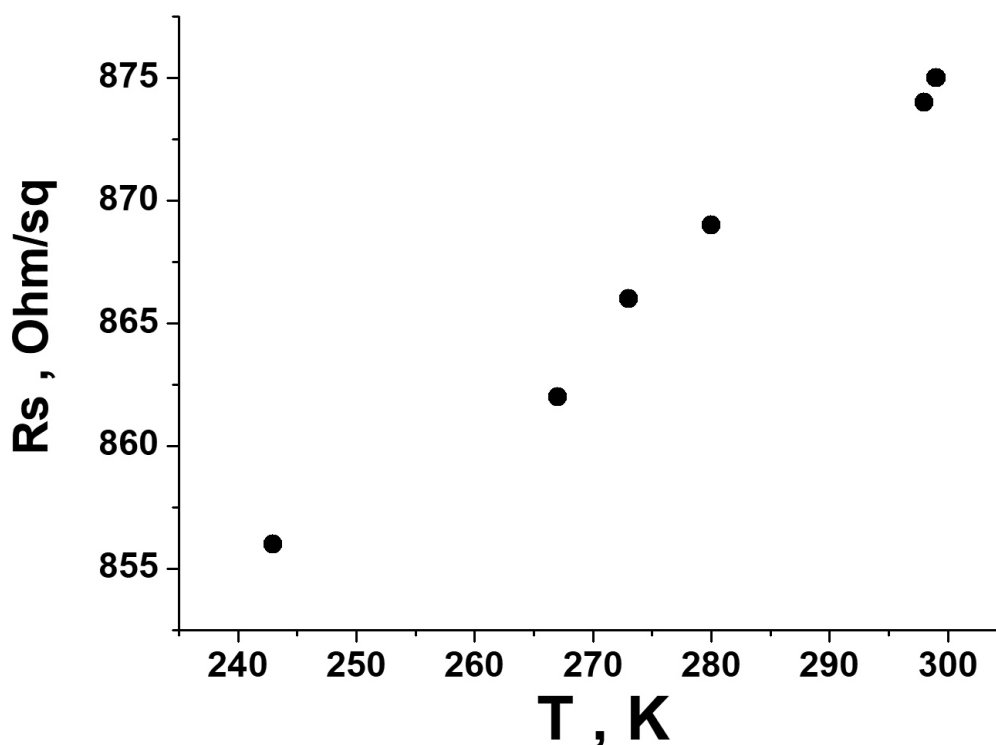


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость сопротивления покрытия на основе наносетей платины от температуры

Как видно из рисунка, с увеличением температуры сопротивление покрытия линейно увеличивается. Согласно полученным данным можно утверждать, что покрытие преимущественно обладает металлической проводимостью, то есть проводимость покрытия, в основном, возникает за счет металлического каркаса на основе наносетей платины.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработано оптически прозрачное электропроводящее покрытие в виде ориентированных наносетей платины на поверхности силикатного стекла методом химического осаждения металла из жидкой фазы при помощи мицеллярного шаблона. Установлены физико-химические основы процесса синтеза этого покрытия. Выявлено, что расстояние между нанополосами платины 50-1800 нм, при высоте 3-6 нм они имеют ширину 50-60 нм.

2. Установлено, что при нанесении раствора ЦТАБ с концентрацией 1 ммоль/л на поверхность силикатного стекла происходит формирование мицеллярного шаблона в виде повторяющихся цилиндрических полос, подходящего для дальнейшего осаждения ориентированных наносетей платины. Определено, что мицеллярный шаблон формируется через 10 минут после нанесения раствора ПАВ на поверхность стекла, период повторения полос в такой системе составляет 4.5-5 нм, свободная поверхностная энергия границы раздела стекло-жидкость составляет 32 мДж/м<sup>2</sup>.

3. Установлены количественные корреляции между максимальными значениями «показателя качества» FoM и оптимальными условиями синтеза. Получены зависимости коэффициента прозрачности  $T_{550}$  и поверхностного сопротивления  $R_s$  разработанного электропроводящего покрытия от значений исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты. При концентрации гексахлороплатиновой кислоты поверхностное сопротивление  $R_s$  равняется 873 Ом/кв, а коэффициент прозрачности покрытия  $T_{550}$  примерно 98%. Установлено, что электропроводимость синтезированного покрытия определяется наносетью платины.

4. Усовершенствована четырехзондовая установка для измерения поверхностного сопротивления синтезированного покрытия в рамках непрерывного процесса «синтез-диагностика».

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ITO (Indium Tin Oxide) – оксид индия-олова

ОУНТ - одностенные углеродные нанотрубки

ЦТАБ - цетилтриметиламмония бромида

ПАВ – поверхностно активное вещество

АСМ - атомно-силовая микроскопия

ППП – прозрачное проводящее покрытие

ППО – прозрачные проводящие оксиды

УНТ - углеродные нанотрубки

ПТЭ – прозрачный токопроводящий электрод

LPCVD (Low pressure chemical vapor deposition) - химического газофазного осаждения при пониженном давлении

CVD (chemical vapour deposition) – химическое осаждение из газовой фазы

ВОГ – восстановленный оксид графена

PEDOT:PSS - поли-3,4-этилендиокситиофенполистиролсульфонат

ПЭТ– полиэтилентерефталат

ПЭИ – полиэтиленимин

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

ВОУНТ - вертикально ориентированные углеродные нанотрубки

ПММА – полиметилметакрилат

ПВП – поливинилпирролидон

ЭГ – этиленгликоль

ГДА – гексадециламин

ОАм – олеиламин

Tween-60 - полиоксиэтилен (20) сорбитанмоностеарат

SDS - додецилсульфат натрия

DDAO - додецил диметиламин оксид

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

УФ – ультрафиолетовый

ВАХ – вольтамперная характеристика

PSS - полистирол-сульфоновая кислота

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ginley, D. S. Transparent conductors / D. S. Ginley, J. D.Perkins // Handbook of transparent conductors. – Boston : Springer. – 2011. – P.1-25.
2. Wager, J. F. Transparent electronics / J. F. Wager, D. A. Keszler, R. E. Presley. – New York : Springer. – 2008. – V.112.
3. Степанов, А. А. Структура, морфология и электрофизические свойства прозрачных наносетчатых пленок алюминия / А.А. Степанов, А. Г. Смирнов // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. – 2012. – №. 5 (67).
4. Hotovy, J. Sputtered ITO for application in thin-film silicon solar cells: Relationship between structural and electrical properties / J.Hotovy, J.Hüpkens, W.Böttler, E.Marins, L.Spiess, T.Kups, V.Smirnov, I.Hotovy, J.Kováč // Applied Surface Science. – 2013. – V.269. – P.81-87.
5. Lopez-Naranjo, E. J. Transparent electrodes: a review of the use of carbon-based nanomaterials / E. J. Lopez-Naranjo, L. J. Gonzalez-Ortiz, L. M. Apatiga, E. M. Rivera-Munoz, A. M. Ramirez // Journal of Nanomaterials. – 2016. – V.2016.
6. Yang, C. W. The cohesive crack and buckle delamination resistances of indium tin oxide (ITO) films on polymeric substrates with ductile metal interlayers / J. W. Park // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V.204. – №.16-17. – P.2761-2766.
7. Dodabalapur, A. Organic and polymer transistors for electronics / A. Dodabalapur // Materials Today. – 2006. – V.9. – №4. – P.24-30.
8. 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.
9. 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.

10. Novoselov, K. S. A roadmap for grapheme / K. S. Novoselov, V.I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab K. Kim // Nature. – 2012. – V.490. – P.192-200.
11. 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.
12. Badeker, K. Concerning the electricity conductivity and the thermoelectric energy of several heavy metal bonds / K. Badeker // Annalen der Physik. – 1907. – V.22. – P.749.
13. Rupprecht, G. Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten / G. Rupprecht // Zeitschrift für Physik. – 1954. – V.139. – №.5. – P.504-517.
14. McMaster, H. Conductive coating for glass and method of application // Патент U.S. № 2429420. 1947.
15. Mochel, J.M. Coated resistance // Патент U.S. №L25647061951. 1951
16. Zunick, M.J. Conductive coating on glass // Патент U.S. №775256. 1947.
17. Vosse, J. L. Transparent conducting films / J.L. Vosse // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1976. – V.13. – P.116.
18. Chopra, K. L. Transparent conductors—a status review / K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya // Thin solid films. – 1983. – V.102. – №.1. – P.1-46.
19. Fraser, D. B. Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$  / D.B. Fraser, H.D. Cook // Journal of the Electrochemical Society. – 1972. – V.119. – №.10. – P.1368.
20. Haacke, G. Transparent electrode properties of cadmium stannate / G. Haacke // Applied Physics Letters. – 1976. – V.28. – №.10. – P.622-623.
21. Haacke, G. Evaluation of cadmium stannate films for solar heat collectors / G. Haacke // Applied Physics Letters. – 1977. – V.30. – №.8. – P.380-381.
22. Krishnakumar, V. Preparation of cadmium stannate films by spray pyrolysis technique / V. Krishnakumar, K. Ramamurthi, R. Kumaravel, K. Santhakumar // Current Applied Physics. – 2009. – V.9. – №.2. – P.467-471.

23. Minami, T. New n-type transparent conducting oxides / T. Minami // MRS bulletin. – 2000. – V.25. – №.8. – P.38-44.
24. Aranovich, J. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications / J. Aranovich, A. Ortiz, R. H. Bube // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1979. – V.16. – №.4. – P.994-1003.
25. Minami, T. New n-type transparent conducting oxides / T. Minami // MRS bulletin. – 2000. – V.25. – №.8. – P.38-44.
26. Minami, T. Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering / T. Minami, H. Nanto, S. Takata // Jpn. J. Appl. Phys. – 1984. – V.2. – P.280.
27. Mattox, D. Mattox V. Review of transparent conductive oxides (TCO) / D. Mattox, V. Mattox // Society of Vacuum Coaters. – 2007.
28. Malochkin, O. Anisotropy in Electrical Conductivity of (ZnO)<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystal Grown by a Flux Method / O. Malochkin, W. Seo, Y. Ono, T. Kajitani, K. Kouvoto // Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue. – 2004. – P.S622-S625.
29. Kawazoe, H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub> / H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono // Nature. – 1997. – V.389. – №.6654. – P.939-942.
30. Banerjee, A. N. Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO<sub>2</sub> thin film by DC sputtering / A. N. Banerjee, S. Kundoo, K. K. Chattopadhyay // Thin Solid Films. – 2003. – V.440. – №.1-2. – P.5-10.
31. Kawazoe, H. Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of pn heterojunctions / H. Kawazoe // Mrs Bulletin. – 2000. – V.25. – №.8. – P.28-36.
32. Meng, Y. A new transparent conductive thin film In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mo / Y. Meng, X. Yang, H. Chen, J. Shen, Y. Jiang, Z. Zhang, Z. Hua // Thin Solid Films. – 2001. – V.394. – №.1-2. – P.218-222.

33. Meng, Y. Molybdenum-doped indium oxide transparent conductive thin films / Y. Meng, X. Yang, H. Chen, J. Shen, Y. Jiang, Z. Zhang, Z. Hua // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2002. – V.20. – №.1. – P.288-290.
34. Yoshida, Y. Development of radio-frequency magnetron sputtered indium molybdenum oxide / Y. Yoshida, T. A. Gessert, C. L. Perkins, T. J. Coutts // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2003. – V.21. – №.4. – C.1092-1097.
35. Yoshida, Y. High-mobility, sputtered films of indium oxide doped with molybdenum / Y. Yoshida, D. M. Wood, T. A. Gessert, T. J. Coutts // Applied Physics Letters. – 2004. – V.84. – №.12. – P.2097-2099.
36. Warmsingh, C. High-mobility transparent conducting Mo-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition / C. Warmsingh, Y. Yoshida, D. W. Readey, C. W. Teplin, J. D. Perkins, P. A. Parilla, L. M. Gedvilas, B. M. Keyes, D. S. Ginley // Journal of applied physics. – 2004. – V.95. – №.7. – P.3831-3833.
37. Sun, S. Y. Effects of oxygen contents on the electrical and optical properties of indium molybdenum oxide films fabricated by high density plasma evaporation / S. Y. Sun, J. L. Huang, D. F. Lii // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2004. – V.22. – №.4. – P.1235-1241.
38. Van Hest, M. Titanium-doped indium oxide: A high-mobility transparent conductor / M, Van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins, D. S. Ginley, M. P. Taylor // Applied Physics Letters. – 2005. – V.87. – №.3. – P.032111.
39. Yoshida, Y. Thin-Film Indium Oxide Doped with Refractory Metals / Y. Yoshida, C. Warmsingh, T. A. Gessert, J. D. Perkins, D. S. Ginley, T. J. Coutts // MRS Online Proceedings Library. – 2002. – V.747. – №.1. – P.1-6.
40. Lin, S. S. The properties of Ti-doped ZnO films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering / S. S. Lin, J. L. Huang, P. Sajgalik // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V.191. – № 2-3. – P.286-292.

41. Furubayashi, Y. Novel transparent conducting oxide: Anatase  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  / Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, Y. Hirose, G. Kinoda, K. Inaba, T. Shimada, T. Hasegawa // *Thin Solid Films*. – 2006. – V.496. – №.1. – P.157-159.
42. Cairns, D. R. Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates / D. R. Cairns, R. P. Witte, D. K. Sparacin, S. M. Sachsman, D. C. Paine, G. P. Crawford, R. R. Newton // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V.76. – №.11. – P.1425-1427.
43. Leterrier, Y. L. “Mechanical Properties of Transparent Functional Thin Films for Flexible Displays,” / Y. Leterrier, C. Fischer, L. Médico, F. Demarco, J. A. E. Manson, P. Bouten, J. DeGoede // *46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters*. – 2003. – P.169-174.
44. Bright, C. I. Deposition and Performance Challenges of Transparent Conductive Oxides on Plastic Substrates / C. I. Bright // *Transparent Electronics From Synthesis to Applications*, Soouthern Gate. – 2010. – P.103-140.
45. Khachatryan, H. Roll-to-Roll fabrication of ITO thin film for flexible optoelectronics applications: The role of post-annealing / H. Khachatryan, D. J. Kim, M. Kim, H. K. Kim // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2018. – V.88. – P.51-56.
46. Bright, C. I. Multilayer ITO Coatings with High Transparency and Low Sheet Resistance / C. I. Bright // *Optical Interference Coatings*. – Optical Society of America. – 2001. – P.FC4.
47. Freeman, A. J. Chemical and thin-film strategies for new transparent conducting oxides / A. J. Freeman, K. R. Poepelmeier, T. O. Mason, R. P. Chang, T. J. Marks // *Mrs Bulletin*. – 2000. – V.25. – №.8. – P.45-51.
48. Özgür, Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç // *Journal of applied physics*. – 2005. – V.98. – №.4. – P.11.



49. Choi, Y. J. A study on the optical and electrical properties of direct-patternable ZnO films incorporated various contents of Pt nanoparticles / Y. J. Choi, S. J. Wang, H. Kim, K. H. Koo, H. H. Park // *Applied surface science*. – 2009. – V.256. – №.4. – P.1010-1013.
50. Choi, Y. J. Characteristics of direct-patternable SnO<sub>2</sub>: Pt nanocomposite thin films fabricated by photochemical metal-organic deposition / Y. J. Choi, C. J. Kim, H. H. Park // *Journal of Materials Research*. – 2011. – V.26. – P.2860-2866.
51. Kim, H. One-step synthesis of Pt nanoparticles incorporated direct-patternable SnO<sub>2</sub> nanocomposite thin films / H. Kim, Y. J. Choi, Y. H. Kim, H. H. Park // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V.231. – P.385-388.
52. Gharibshahi, E. Size-Controlled and Optical Properties of Platinum Nanoparticles by Gamma Radiolytic Synthesis / E. Gharibshahi, E. Saion, A. Ashraf, L. Gharibshahi // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2017. – V.130. – P.211-217.
53. Gong, S. C. Aluminum-doped zinc oxide formed by atomic layer deposition for use as anodes in organic light emitting diodes / S. C. Gong, Y. J. Choi, H. Kim, C. S. Park, H. H. Park // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2013. – V.31.1. – P.01A101.
54. Geim, A. K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. – 2010. – P.11-19.
55. 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.
56. Avouris, P. Carbon-based electronics / P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos // *Nature Nanotechnology*. – 2007. – V.2. – №.10. – P.605–615.
57. Gruner, G. Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics / G. Gruner, // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – V.16. – №.35. – P.3533-3539.

58. Blackburn, J. L. Transparent conductive single-walled carbon nanotube networks with precisely tunable ratios of semiconducting and metallic nanotubes / J. L. Blackburn, T. M. Barnes, M. C. Beard, Y. H. Kim, R. C. Tenent, T. J. McDonald, B. To, T. J. Coutts, M. J. Heben // *ACS nano*. – 2008. – V.2. – №.6. – P.1266-1274.
59. Wu, Z. Transparent, conductive carbon nanotube films / Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, A. G. Rinzler // *Science*. – 2004. – V.305. – №.5688. – P.1273-1276.
60. Cai, C. Crackless transfer of large-area graphene films for superior-performance transparent electrodes / C. Cai, F. Jia, A. Li, F. Huang, Z. Xu, L. Qiu, Y. Chen, G. Fei, M. Wang // *Carbon*. – 2016. – V.98. – P.457-462.
61. Gee, C. M. Flexible transparent electrodes made of electrochemically exfoliated graphene sheets from low-cost graphite pieces / C. M. Gee, C. C. Tseng, F. Y. Wu, H. P. Chang, L. J. Li, Y. P. Hsieh, C. T. Lin, J. C. Chen // *Displays*. – 2013. – V.34. – №.4. – P.315-319.
62. Pang, S. Graphene as transparent electrode material for organic electronics / S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen // *Advanced Materials*. – 2011. – V.23. – №.25. – P.2779-2795.
63. Allen, M. J. Honeycomb carbon: a review of grapheme / M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner // *Chemical reviews*. – 2010. – V.110. – №.1. – C.132-145.
64. Rana, K. A graphene-based transparent electrode for use in flexible optoelectronic devices / K. Rana, J. Singh, J. H. Ahn // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – V.2. – №.15. – P.2646-2656.
65. Konatham, D. Molecular design of stable graphene nanosheets dispersions / D. Konatham, A. Striolo // *Nano Letters*. – 2008. – V.8. – №.12. – P.4630-4641.
66. 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.

67. 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. – №.7230. – P.706-710.
68. Cai, W. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes / W. Cai, Y. Zhu, X. Li, R. D. Piner, R. S. Ruoff, // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V.95. – №.12. – P.123115.
69. 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 letters*. – 2009. – V.9. – №.12. – P.4359-4363.
70. Wan, X. Graphene—a promising material for organic photovoltaic cells / X. Wan, G. Long, L. Huang, Y. Chen // *Advanced Materials*. – 2011. – V.23. – №.45. – P.5342-5358.
71. Jariwala, D. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing / D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V.42. – №.7. – P.2824-2860.
72. Huang, X. Graphene-based electrodes / X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, J. Liu, H. Zhang // *Advanced Materials*. – 2012. – V.24. – №.45. – P.5979-6004.
73. Choi, J. K. Growth of wrinkle-free graphene on texture-controlled platinum films and thermal-assisted transfer of large-scale patterned graphene / J. K. Choi, J. Kwak, S. D. Park, H. D. Yun, S. Y. Kim, M. Jung, S. Y. Kim, K. Park, S. Kang, S. D. Kim, D. Y. Park, D. S. Lee, S. K. Hong, H. J. Shin, S. Y. Kwon // *ACS Nano*. – 2015. – V.9. – №.1. – P.679-686.
74. Babenko, V. Rapid epitaxy-free graphene synthesis on silicidated polycrystalline platinum / V. Babenko, A. T. Murdock, A. A. Koós, J. Britton, A. Crossley, P. Holdway, J. Moffat, J. Huang, J. A. Alexander-Webber, R. J. Nicholas, N. Grobert // *Nature communications*. – 2015. – V.6. – №.1. – P.1-8.

75. Zhu, Y. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications / Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff // *Advanced materials*. – 2010. – V.22. – №.35. – P.3906-3924.
76. Dreyer, D. R. The chemistry of graphene oxide / D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V.39. – №.1. – P.228–240.
77. Jung, I. Effect of water vapor on electrical properties of individual reduced graphene oxide sheets / I. Jung, D. Dikin, S. Park, W. Cai, S. L. Mielke, R. S. Ruoff // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V.112. – №.51. – P.20264-20268.
78. Jung, I. Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures / I. Jung, D. A. Dikin, R. D. Piner, R. S. Ruoff // *Nano letters*. – 2008. – V.8. – №.12. – P.4283-4287.
79. Mattevi, C. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films / C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – V.19. – №.16. – P.2577-2583.
80. Stankovich, S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Binh, T. Nguyen, R. S. Ruoff // *Carbon*. – 2007. – V.45. – №.7. – P.1558-1565.
81. Chandrashekar, B. N. Roll-to-roll green transfer of CVD graphene onto plastic for a transparent and flexible triboelectric nanogenerator / B. N. Chandrashekar, B. Deng, A. S. Smitha, Y. Chen, C. Tan, H. Zhang, H. Peng, Z. Liu // *Advanced materials*. – 2015. – V.27. – №.35. – P.5210-5216.
82. Bae, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes / S. Bae // *Nature nanotechnology*. – 2010. – V.5. – №.8. – P. 574.

83. Hofmann, M. Controlling the properties of graphene produced by electrochemical exfoliation / M. Hofmann, W. Y. Chiang, T. D. Nguyễn, Y. P. Hsieh // *Nanotechnology*. – 2015. – V.26. – №.33. – P.335607.
84. Kim, S. H. Efficient modification of transparent graphene electrodes by electron beam irradiation for organic solar cells / S. H. Kim // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – V.26. – C.210-213.
85. Lee, K. Rapid fabrication of transparent conductive films with controllable sheet resistance on glass substrates by laser annealing of diamond-like carbon films / K. Lee, H. Ki // *Acta Materialia*. – 2016. – V.111. – P.315-320.
86. Chen, T. Transparent and stretchable high-performance supercapacitors based on wrinkled graphene electrodes / T. Chen, Y. Xue, A. K. Roy, L. Dai // *ACS Nano*. – 2014. – V.8. – №.1. – P.1039-1046.
87. Qiu, Y. Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications / Y. Qiu, F. Guo, R. Hurt, I. Külaots // *Carbon*. – 2014. – V.72. – P.215-223.
88. Kim, S. H. A hybrid reduction procedure for preparing flexible transparent graphene films with improved electrical properties / S. H. Kim, Y. Yu, Y. Z. Li, T. Xu, J. F. Zhi // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V.22. – №.35. – P.18306-18313.
89. Van, N. C. Effect of glass surface treatments on the deposition of highly transparent reduced graphene oxide films by dropcasting method / N. C. Van, R. Bartali, L. Crema, G. Speranza // *Colloids and Surfaces A.: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – V.498. – P.231-238.
90. Cote, L. J. Langmuir–Blodgett assembly of graphite oxide single layers / L. J. Cote, F. Kim, J. Huang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V.131. – №.3. – P.1043-1049.
91. Becerril, H. A. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors / H. A. Becerril // *ACS Nano*. – 2008. – V.2. – №.3. – P.463-470.

92. Yun, J. M. Morphological, optical, and electrical investigations of solution-processed reduced graphene oxide and its application to transparent electrodes in organic solar cells / J. M. Yun, C. H. Jung, Y. J. Noh, Y. J. Jeon, S. S. Kim, D. Y. Kim, S. I. Na // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – V.21. – P.877-883.
93. Eda, G. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material / G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla // *Nature nanotechnology*. – 2008. – V.3. – №.5. – P.270-274.
94. Wang, X. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells / X. Wang, L. Zhi, K. Müllen // *Nano letters*. – 2008. – V.8. – №.1. – P.323-327.
95. Liu, Z. The application of highly doped single-layer graphene as the top electrodes of semitransparent organic solar cells / Z. Liu, J. Li, Z. H. Sun, G. Tai, S. P. Lau, F. Yan // *ACS Nano*. – 2012. – V.6. – №.1. – P.810-818.
96. Li, X. Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films / X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai // *Nature nanotechnology*. – 2008. – V.3. – №.9. – P.538-542.
97. Zheng, Q. Langmuir-Blodgett assembly of ultra-large graphene oxide films for transparent electrodes / Q. Zheng, L. Shi, J. Yang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2012. – V.22. – №.10. – P.2504-2511.
98. Ji, T. Synergistic dispersible graphene: sulfonated carbon nanotubes integrated with PEDOT for large-scale transparent conductive electrodes / T. Ji, L. Tan, J. Bai, X. Hu, S. Xiao, Y. Chen // *Carbon*. – 2016. – V.98. – P.15-23.
99. Ma, J. Sugar-derived carbon/graphene composite materials as electrodes for supercapacitors / J. Ma, T. Xue, X. Qin // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V.115. – P.566-572.
100. Mahala, P. Graphene, conducting polymer and their composites as transparent and current spreading electrode in GaN solar cells / P. Mahala, A. Kumar, S. Nayak, S. Behura, C. Dhanavantri, O. Jan // *Superlattices and Microstructures*. – 2016. – V.92. – P.366-373.

101. 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. Khartovb // *Applied Surface Science*. – 2016. – V.364. – P.931-937.
102. Yu, D Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors / D. Yu, L. Dai // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – V.1. – №.2. – P.467-470.
103. Hu, L. Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications / L. Hu, D. S. Hecht, G. Gruner // *Chemical reviews*. – 2010. – V.110. – №.10. – P.5790-5844.
104. Aloui, W. Transparent and conductive multi walled carbon nanotubes flexible electrodes for optoelectronic applications / W. Aloui, A. Ltaief, A. Bouazizi // *Superlattices and Microstructures*. – 2013. – V.64. – P.581-589.
105. Han, S. H. Effects of the corona pretreatment of PET substrates on the properties of flexible transparent CNT electrodes / S. H. Han, B. J. Kim, J. S. Park // *Thin Solid Films*. – 2014. – V.572. – P.73-78.
106. Han, S. H. Surface modification of plastic substrates via corona-pretreatment and its effects on the properties of carbon nanotubes for use of flexible transparent electrodes / S. H. Han, B. J. Kim, J. S. Park // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – V.271. – P.100-105.
107. Barnes, T. M. Carbon nanotube network electrodes enabling efficient organic solar cells without a hole transport layer / T. M. Barnes, J. D. Bergeson, R. C. Tenent, B. A. Larsen, G. Teeter, K. M. Jones, J. L. Blackburn, J. Lagemaat // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V.96. – №.24. – P.118.
108. Scardaci, V. Very thin transparent, conductive carbon nanotube films on flexible substrates / V. Scardaci, R. Coull, J. N. Coleman // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V.97. – №.2. – P.023114.
109. Schindler, A. Solution-deposited carbon nanotube layers for flexible display applications / A. Schindler, J. Brill, N. Fruehauf, J. P. Novak, Z. Yaniv //

- Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2007. – V.37. – №.1-2. – P.119-123.
110. Garoz-Ruiz, J. Press-transfer optically transparent electrodes fabricated from commercial single-walled carbon nanotubes / J. Garoz-Ruiz, S. Palmero, D. Ibanez, A. Heras, A. Colina // *Electrochemistry communications*. – 2012. – V.25. – P.1-4.
111. Heras, A. Flexible optically transparent single-walled carbon nanotube electrodes for UV–Vis absorption spectroelectrochemistry / A. Heras, A. Colina, J. Lopez-Palacios, A. Kaskela, A. G. Nasibulin, V. Ruiz, E. I. Kauppinen, // *Electrochemistry communications*. – 2009. – V.11. – №.2. – P.442-445.
112. 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.5382-5388.
113. Zhang, J. Dispersion of single-walled carbon nanotubes by nafion in water/ethanol for preparing transparent conducting films / J.Zhang, L.Gao, J. Sun, Y. Liu, Y. Wang, J. Wang, H. Kajiura, Y. Li, K. Noda // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V.112. – №.42. – P.16370-16376.
114. Jung, H. A scalable fabrication of highly transparent and conductive thin films using fluorosurfactant-assisted single-walled carbon nanotube dispersions / H. Jung, J.S. Yu, H.P. Lee, J.M. Kim, J.Y. Park, D. Kim // *Carbon*. – 2013. – V.52. – P.259-266.
115. Ferrer-Anglada, N. Flexible, transparent electrodes using carbon nanotubes / N.F. Anglada, J.P. Puigdemont, J. Figueras, M.Z. Iqbal, S. Roth // *Nanoscale research letters*. – 2012. – V.7. – №.1. – P.1-4.
116. Jung, H.Y. Transparent, flexible supercapacitors from nano-engineered carbon films / H.Y. Jung, M.B. Karimi, M.G. Hahm, P.M. Ajayan, Y.J. Jung // *Scientific reports*. – 2012. – V.2. – №.1. – P.1-5.
117. Rowell, M.W. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes / M.W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGehee, H.J. Prall, G. Dennler, N.S.



- Sariciftci, G. Gruner // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V.88. – №.23. – P.233506.
118. Kim, Y.H. Semi-transparent small molecule organic solar cells with laminated free-standing carbon nanotube top electrodes / Y.H. Kim, L.M. Meskamp, A.A. Zakhidov, C.S. Jan, M.J. Bikova, A.Cook, A.A. Zakhidov, K. Leo // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2012. – V.96. – P.244-250.
119. Williams, C.D. Multiwalled carbon nanotube sheets as transparent electrodes in high brightness organic light-emitting diodes / C.D. Williams, R.O. Robles, M. Zhang, S. Li, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov // *Applied physics letters*. – 2008. – V.93. – №.18. – P.183506.
120. Miao, M. Yarn spun from carbon nanotube forests: production, structure, properties and applications / M. Miao // *Particuology*. – 2013. – V.11. – №.4. – P.378-393.
121. Jiang, K. Superaligned carbon nanotube arrays, films, and yarns: a road to applications / K. Jiang, J. Wang, Q. Li, L. Liu, C. Liu, S. Fan // *Advanced Materials*. – 2011. – V.23. – №.9. – P.1154-1161.
122. Jiang, K. Spinning continuous carbon nanotube yarns / K. Jiang Q. Li, S. Fan // *Nature*. – 2002. – V.419. – №.6909. – P.801-801.
123. Lima, M.D. Biscrolling nanotube sheets and functional guests into yarns / M.D. Lima, S. Fang, X. Lepro, C. Lewis, R. Ovalle-Robles, J. Carretero-Gonzalez, E. Castillo-Martinez, M.E. Kozlov, J. Oh, N. Rawat, C.S. Haines, M.H. Haque, V. Aare, S. Stoughton, A.A. Zakhidov, R.H. Baughman // *Science*. – 2011. – V.331. – №.6013. – P.51-55.
124. Anwar, H. Vertically-aligned carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells / H. Anwar, A.E. George, I.G. Hill // *Solar Energy*. – 2013. – V.88. – P.129-136.
125. Choi, H. Dye-sensitized solar cells using graphene-based carbon nano composite as counter electrode / H. Choi, H. Kim, S. Hwang, W. Choi, M. Jeon // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2011. – V.95. – №.1. – P.323-325.

126. Park, C. Spray coating of carbon nanotube on polyethylene terephthalate film for touch panel application / C. Park, S.W. Kim, Y.S. Lee, S.H. Lee, K.H. Song, L.S. Park // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2012. – V.12. – №.7. – P.5351-5355.
127. Geng, H.Z. Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films / H.Z. Geng, K.K. Kim, K.P. So, Y.S. Lee, Y. Chang, Y.H. Lee // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V.129. – №.25. – P.7758-7759.
128. Tung, V.C. Low-temperature solution processing of graphene– carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors / V.C. Tung, L.M. Chen, M.J. Allen, J.K. Wassei, K. Nelson, R.B. Kaner, Y. Yang // *Nano letters*. – 2009. – V.9. – №.5. – P.1949-1955.
129. Souza, V.H.R. Flexible, transparent and thin films of carbon nanomaterials as electrodes for electrochemical applications / V.H.R. Souza, S. Husmann, E.G.C. Neiva, F.S. Lisboa, L.C. Lopes, R.V. Salvatierra, A.J.G. Zarbin // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V.197. – P.200-209.
130. Yadav, S. Fabrication of ultrathin, free-standing, transparent and conductive graphene/multiwalled carbon nanotube film with superior optoelectronic properties / S. Yadav, V. Kumar, S. Arora, S. Singh, D. Bhatnagar, I. Kaur // *Thin Solid Films*. – 2015. – V.595. – P.193-199.
131. 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.
132. Li, C. Graphene nano-“patches” on a carbon nanotube network for highly transparent/conductive thin film applications / C. Li, Z. Li, H. Zhu, K. Wang, J. Wei, X. Li, P. Sun, H. Zhang, D. Wu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V.114. – №.33. – P.14008-14012.
133. Battumur, T. Graphene/carbon nanotubes composites as a counter electrode for dye-sensitized solar cells / T. Battumur, S.H. Mujawar, Q.T. Truong, S.B.

- Ambade, W. Lee, S.H. Han, S.H. Lee // *Current Applied Physics*. – 2012. – V.12. – P.49-53.
134. Yun, H.D. High performance all-carbon composite transparent electrodes containing uniform carbon nanotube networks / H.D. Yun, J.Kwak, S.Y. Kim, H. Seo, I.C. Bang, S.Y. Kim, S. Kang, S.Y. Kwon // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V.675. – P.37-45.
135. Gemeiner, P. Polypyrrole-coated multi-walled carbon nanotubes for the simple preparation of counter electrodes in dye-sensitized solar cells / P. Gemeiner, J. Kulicek, M. Mikula, M. Hatala, L. Svorc, L. Hlavata, M. Micusik, M. Omastova // *Synthetic Metals*. – 2015. – V.210. – P.323-331.
136. Ge, J. Transparent and flexible electrodes and supercapacitors using polyaniline/single-walled carbon nanotube composite thin films / J. Ge, G. Cheng, L. Chen // *Nanoscale*. – 2011. – V.3. – №.8. – P.3084-3088.
137. Jakubowska, M. Printed transparent electrodes containing carbon nanotubes for elastic circuits applications with enhanced electrical durability under severe conditions / M. Jakubowska, M. Sloma, A. Mlozniak // *Materials Science and Engineering: B*. – 2011. – V.176. – №.4. – P.358-362.
138. Kim, B. Sheet resistance, transmittance, and chromatic property of CNTs coated with PEDOT: PSS films for transparent electrodes of touch screen panels / B.J. Kim, S.H. Han, J.S. Park // *Thin Solid Films*. – 2014. – V.572. – P.68-72.
139. Kim, B. Properties of CNTs coated by PEDOT: PSS films via spin-coating and electrophoretic deposition methods for flexible transparent electrodes / B.J. Kim, S.H. Han, J.S. Park // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – V.271. – P.22-26.
140. Park, J.G. Application of single walled carbon nanotubes as counter electrode for dye sensitized solar cells / J.G. Park, M.S. Akhtar, Z.Y. Li, D.S. Cho, W. Lee, O.B. Yang // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V.85. – P.600-604.
141. Ulbricht, R. Transparent carbon nanotube sheets as 3-D charge collectors in organic solar cells / R. Ulbricht, S.B. Lee, X. Jiang, K. Inoue, M. Zhang, S.

- Fang, A. A. Zakhidov // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2007. – V.91. – №.5. – P.416-419.
142. Tung, V.C. High-throughput solution processing of large-scale grapheme / V.C. Tung, M.J. Allen, Y. Yang, R.B. Kaner // *Nature nanotechnology*. – 2009. – V.4. – №.1. – P.25.
143. Zhang, D. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes / D. Zhang, K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M.E. Tompson, C. Zhou // *Nano letters*. – 2006. – V.6. – №.9. – P.1880-1886.
144. Pham, V.H. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating / V.H. Pham, T.V. Cuong, S.H. Hur, E.W. Shin, J.S. Kim, J.S. Chung, E.J. Kim // *Carbon*. – 2010. – V.48. – №.7. – P.1945-1951.
145. Ramasamy, E. Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide (I<sup>3-</sup>) reduction in dye-sensitized solar cells / E. Ramasamy, W.J. Lee, D.Y. Lee, J.S. Song // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – V.10. – №.7. – P.1087-1089.
146. Murakami, Y. Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy / Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V.385. – №.3-4. – P.298-303.
147. Feng, L. Functionalization of carbon nanotubes with amphiphilic molecules and their Langmuir–Blodgett films / L. Feng, H. Li, F. Li, Z. Shi, Z. Gu // *Carbon*. – 2003. – V.41. – №.12. – P.2385-2391.
148. Singh C., Shaffer M. S. P., Windle A. H. Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method / C. Singh, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle // *Carbon*. – 2003. – V.41. – №.2. – P.359-368.
149. Shi, Z. Fabrication of Superstrong Ultrathin Free-Standing Single-Walled Carbon Nanotube Films via a Wet Process / Z. Shi, X. Chen, X. Wang, T.

- Zhang, J. Jin // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – V.21. – №.22. – P.4358-4363.
150. Chen, J. Controllable fabrication of ultrathin free-standing graphene films / J. Chen, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue, D. Geng, H. Liu, B. Wu, G. Yu, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2014. – V.372. – №.2013. – P.20130017.
151. 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.
152. 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.
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. – №4. – 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. 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. Lee, H.B. Flexible transparent conducting electrodes based on metal meshes for organic optoelectronic device applications: a review / H.B. Lee, W.Y. Jin, M.M. Ovhall, N.Kumar, J.W. Kang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V.7. – №.5. – P.1087-1110.
159. Wiley, B. Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties / B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia // *Accounts of chemical research*. – 2007. – V.40. – №.10. – P.1067-1076.
160. Li, N. Infrared-Responsive Colloidal Silver Nanorods for Surface-Enhanced Infrared Absorption / N. Li, H. Yin, X. Zhuo, B. Yang, X.M. Zhu, J. Wang // *Advanced Optical Materials*. – 2018. – V.6. – №.17. – P.1800436.
161. Sun, Y. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process / Y. Sun, Y. Xia // *Advanced Materials*. – 2002. – V.14. – №.11. – P.833-837.
162. Sun, Y. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO<sub>3</sub> with ethylene glycol in the presence of seeds and poly (vinyl pyrrolidone) / Y. Sun, Y. Yin, B.T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V.14. – №.11. – P.4736-4745.
163. 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.
164. Da Silva, R.R. Facile synthesis of sub-20 nm silver nanowires through a bromide-mediated polyol method / R.R. Silva, M. Yang, S. Choi, M. Chi, M.Luo, C. Zhang, Z. Li, P.H.C. Camargo, S.J.L. Ribeiro, Y. Xia // *ACS Nano*. – 2016. – V.10. – №.8. – P.7892-7900.
165. Sun, Y. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence / Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia // *Nano letters*. – 2003. – V.3. – №.7. – P.955-960.
166. Koczur, K.M. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis / K. M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak // *Dalton Transactions*. – 2015. – V.44. – №.41. – P.17883-17905.

167. Cheng, T. High-performance stretchable transparent electrodes based on silver nanowires synthesized via an eco-friendly halogen-free method / T. Cheng, Y.Z. Zhang, W.Y. Lai, Y. Chen, W.J. Zeng, W. Huang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – V.2. – №.48. – P.10369-10376.
168. Niu, Z. Synthesis of silver nanowires with reduced diameters using benzoin-derived radicals to make transparent conductors with high transparency and low haze / Z. Niu, F. Cui, E. Kuttner, C. Xie, H. Chen, Y. Sun, A. Dehestani, K. Schierl-Arndt, P. Yang // *Nano letters*. – 2018. – V.18. – №.8. – P.5329-5334.
169. Tsuji, M. Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution / M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji // *Chemistry—A European Journal*. – 2005. – V.11. – №.2. – P.440-452.
170. Gou, L. Convenient, rapid synthesis of Ag nanowires / L. Gou, M. Chipara, J.M. Zaleski // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V.19. – №.7. – P.1755-1760.
171. Tsuji, M. Rapid preparation of silver nanorods and nanowires by a microwave-polyol method in the presence of Pt catalyst and polyvinylpyrrolidone / M. Tsuji, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, X. Zhang // *Crystal growth & design*. – 2007. – V.7. – №.2. – P.311-320.
172. Hashimi, A.S. Fast microwave-assisted synthesis of copper nanowires as reusable high-performance transparent conductive electrode / A.S. Hashimi, R.T. Ginting, S.X. Chin, K.S. Lau, M.A. Nohan, S. Zakaria, C.H. Chia // *Current Applied Physics*. – 2020. – V.20. – №.1. – P.205-211.
173. Zhang, S.H. Growth of Silver Nanowires from Solutions: A Cyclic Penta-Twinned-Crystal Growth Mechanism / S.H. Zhang, Z.Y. Jiang, Z.X. Xie, X. Xu, R.B. Huang, L.S. Zheng // *J.Phys. Chem.* – 2005. – V.109. – P.9416-9421.
174. Jana, N.R. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio Electronic supplementary information (ESI) available: UV–VIS spectra of silver nanorods / N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy // *Chemical Communications*. – 2001. – №.7. – P.617-618.

175. Sun, Y. Growth of silver nanowires on GaAs wafers / Y. Sun // *Nanoscale*. – 2011. – V.3. – №.5. – P.2247-2255.
176. Hu, J.Q. A simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nanorods and nanowires / J.Q. Hu, Q. Chen, Z.X. Xie, G.B. Han, R.H. Wang, B. Ren, Z.Q. Tian // *Advanced Functional Materials*. – 2004. – V.14. – №.2. – P.183-189.
177. Jiu, J. Ag nanowires: large-scale synthesis via a trace-salt-assisted solvothermal process and application in transparent electrodes / J. Jiu, T. Sugahara, M. Nogi, K. Sugauma // *Journal of nanoparticle research*. – 2013. – V.15. – №.4. – P.1-13.
178. Zhang, Y. One-pot synthesis and purification of ultralong silver nanowires for flexible transparent conductive electrodes / Y. Zhang, J. Guo, D. Xu, Y. Sun, F. Yan // *ACS applied materials & interfaces*. – 2017. – V.9. – №.30. – P.25465-25473.
179. Cui, F. Synthesis of ultrathin copper nanowires using tris (trimethylsilyl) silane for high-performance and low-haze transparent conductors / F. Cui, Y. Yu, L. Dou, J. Sun, Q. Yang, C. Schildknecht, K. Schierle-Arndt, P. Yang // *Nano letters*. – 2015. – V.15. – №.11. – P.7610-7615.
180. Zhang, T. Solution-processable oxidation-resistant copper nanowires decorated with alkyl ligands / T. Zhang, M. Zhao, F. Daneshvar, F. Xia, H. J. Sue // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – V.2. – №.12. – P.7775-7784.
181. Huo, D. One-dimensional metal nanostructures: from colloidal syntheses to applications / D. Huo, M.J. Kim, Z. Lyu, Y. Shi, B.J. Wiley, Y. Xia // *Chemical reviews*. – 2019. – V.119. – №.15. – P.8972-9073.
182. Ranjana, M. Sophorolipid induced hydrothermal synthesis of Cu nanowires and its modulating effect on Cu nanostructures / M. Ranjana, V.V. Ramesh, T.S. Babu, D.V.R. Kumar // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2019. – V.18. – P.100285.
183. Zhao, S. Advancements in copper nanowires: synthesis, purification, assemblies, surface modification, and applications / S. Zhao, F. Han, J. Li, X.



- Meng, W. Huang, D. Cao, G. Zhang, R. Sun, C.P. Wong // *Small*. – 2018. – V.14. – №.26. – P.1800047.
184. Kumar, D.V.R. Cu (II)–alkyl amine complex mediated hydrothermal synthesis of Cu nanowires: exploring the dual role of alkyl amines / D.R. Kumar, I. Kim, Z. Zhong, K. Kim, D. Lee, J. Moon // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V.16. – №.40. – P.22107-22115.
185. Jin, M. Shape- Controlled Synthesis of Copper Nanocrystals in an Aqueous Solution with Glucose as a Reducing Agent and Hexadecylamine as a Capping Agent / M. Jin, G. He, H. Zhang, J. Zeng, Z. Xie, Y. Xia // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V.50. – P.10560-10564.
186. Kim, M.J. Single-crystal electrochemistry reveals why metal nanowires grow / M.J. Kim, S. Alvarez, Z. Chen, K.A. Fichtorn, B.J. Wiley // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – V.140. – №.44. – P.14740-14746.
187. Yang, H.J. Self-seeded growth of five-fold twinned copper nanowires: mechanistic study, characterization, and SERS applications / H.J. Yang, S.Y. He, H.Y. Tuan // *Langmuir*. – 2014. – V.30. – № 2. – P.602-610.
188. Guo, H. Facile synthesis of Cu and Cu@ Cu–Ni nanocubes and nanowires in hydrophobic solution in the presence of nickel and chloride ions / H. Guo, Y. Chen, H. Ping, J. Jin, D.L. Peng // *Nanoscale*. – 2013. – V.5. – №.6. – P.2394-2402.
189. Huang, X. A versatile strategy to the selective synthesis of Cu nanocrystals and the in situ conversion to CuRu nanotubes / X. Huang, Y. Chen, C.Y. Chiu, H. Zhang, Y. Xu, X. Duan, Y. Huang // *Nanoscale*. – 2013. – V.5. – №.14. – P.6284-6290.
190. Cui, F. Benzoin radicals as reducing agent for synthesizing ultrathin copper nanowires / F. Cui, L. Dou, Q. Yang, Y. Yu, Z. Niu, Y. Sun, P. Yang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – V.139. – №.8. – P.3027-3032.
191. 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 // *Advanced materials*. – 2010. – V.22. – №.32. – P.3558-3563.
192. Ye, S. The Role of Cuprous Oxide Seeds in the One-Pot and Seeded Syntheses of Copper Nanowires / S. Ye, A.R. Rathmell, Y.C. Ha, A.R. Wilson, B.J. Wiley // *Small*. – 2014. – V.10. – №.9. – P.1771-1778.
193. Schouten, K.J.P. Structure sensitivity of the electrochemical reduction of carbon monoxide on copper single crystals / K.J.P. Schouten E.P. Gallent, M.T.M. Koper // *ACS Catalysis*. – 2013. – V.3. – №.6. – P.1292-1295.
194. Cho, Y.S. Synthesis of ultralong copper nanowires by reduction of copper-amine complexes / Y.S. Cho, Y.D. Huh // *Materials Letters*. – 2009. – V.63. – №.2. – P.227-229.
195. Wen, X. Copper-based nanowire materials: templated syntheses, characterizations, and applications / X. Wen, Y. Xie, C.L. Choi, K.C. Wan, X.Y. Li, S. Yang // *Langmuir*. – 2005. – V.21. – №.10. – P.4729-4737.
196. Balci, S. Copper nanowires within the central channel of tobacco mosaic virus particles / S. Balci, A.M. Bittner, K. Hahn, C. Scheu, M. Knez, A. Kadri, K. Kern // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V.51. – №.28. – P.6251-6257.
197. 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 research*. – 2011. – V.4. – №.12. – P.1215-1222.
198. Jiu, J. The effect of light and humidity on the stability of silver nanowire transparent electrodes / J. Jiu, J. Wang, T. Sugahara, S. Nagao, M. Nogi, H. Koga, H. Uchida // *RSC Advances*. – 2015. – V.5. – №.35. – P.27657-27664.
199. Luo, R. A simple strategy for high stretchable, flexible and conductive polymer films based on PEDOT: PSS-PDMS blends / R. Luo, H. Li, B. Du, S. Zhou, Y. Zhu // *Organic Electronics*. – 2020. – V.76. – P.105451.
200. Wang, T. Fabrication of architectural structured polydopamine-functionalized reduced graphene oxide/carbon nanotube/PEDOT:PSS nanocomposites as flexible transparent electrodes for OLEDs / T. Wang, L.C.

- Jing, Q. Zhu, A.S. Ethiraj, Y. Tian, H. Zhao, H.Z. Geng // *Applied Surface Science*. – 2020. – V.500. – P.143997.
201. Hau, S.K. Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes / S.K. Hau, H.L. Yip, J. Zou, A.K.Y. Jen // *Organic Electronics*. – 2009. – V.10. – №.7. – P.1401-1407.
202. Jørgensen, M. Stability/degradation of polymer solar cells / M. Jørgensen, K. Norrman, F.C. Krebs // *Solar energy materials and solar cells*. – 2008. – V.92. – №.7. – P.686-714.
203. 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.
204. Huang, Q. Highly thermostable, flexible, transparent, and conductive films on polyimide substrate with an AZO/AgNW/AZO structure / Q. Huang, W. Shen, X. Fang, G. Chen, Y. Yang, J. Huang, W. Song // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – V.7. – №.7. – P.4299-4305.
205. Zilberberg, K. Highly robust indium-free transparent conductive electrodes based on composites of silver nanowires and conductive metal oxides / K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Polywka, A. Behrendt, S. Trost, T. Riedl // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V.24. – №.12. – P.1671-1678.
206. Su, D.Y. Fabrication, Mechanisms, and Properties of High-Performance Flexible Transparent Conductive Gas-Barrier Films Based on Ag Nanowires and Atomic Layer Deposition / D.Y. Su, C.C. Hsu, W.H. Lai, F.Y. Tsai, // *ACS applied materials & interfaces*. – 2019. – V.11. – №.37. – P.34212-34221.
207. Song, T.B. Highly robust silver nanowire network for transparent electrode / T.B. Song, Y.S. Rim, F. Liu, B. Bob, S. Ye, Y.T. Hsieh, Y. Yang // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – V.7. – №.44. – P.24601-24607.
208. Chen, T.L. Hybrid transparent conductive film on flexible glass formed by hot-pressing graphene on a silver nanowire mesh / T.L. Chen, D.S. Ghosh, V.

- Mkhitaryan, V. Pruneri // ACS applied materials & interfaces. – 2013. – V.5. – №.22. – P.11756-11761.
209. Singh, M. Silver and copper nanowire films as cost-effective and robust transparent electrode in energy harvesting through photovoltaic: A review / M. Singh, S. Rana // Materials Today Communications. – 2020. – V.24. – P.101317.
210. Zhou, Z. Optimization of molecules via deep reinforcement learning / Z. Zhou, S. Kearnes, L. Li, R.N. Zare, P. Riley // Scientific reports. – 2019. – V.9. – №.1. – P.1-10.
211. Mallikarjuna, K. Highly transparent conductive reduced graphene oxide/silver nanowires/silver grid electrodes for low-voltage electrochromic smart windows / K. Mallikarjuna, H. Kim // ACS applied materials & interfaces. – 2018. – V.11. – №.2. – P.1969-1978.
212. Zhang, R. A facile and economical process for high-performance and flexible transparent conductive film based on reduced graphene oxides and silver nanowires / R. Zhang, Y. Liao, Y. Zhou, J. Qian // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V.22. – №.2. – P.1-11.
213. Martinez, P.M. Silver Nanowires on Carbon Nanotube Aerogel Sheets for Flexible, Transparent Electrodes / P.M. Martinez, A. Ishteev, A. Fahimi, J. Velten, I. Jurewicz, A.B. Dalton, A.A. Zakhidov // ACS applied materials & interfaces. – 2019. – V.11. – №.35. – P.32235-32243.
214. Nguyen, D.T. Facile Fabrication of Highly Conductive, Ultrasmooth, and Flexible Silver Nanowire Electrode for Organic Optoelectronic Devices / D.T. Nguyen, H. Youn // ACS applied materials & interfaces. – 2019. – V.11. – №.45. – P.42469-42478.
215. Wang, K. One-step aqueous fabrication of a silver nanowire composite transparent conductive film with high uniformity and stability / K. Wang, Y. Jin, B. J. Qian, F. Wang // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V.8. – №.13. – P.4372-4384.

216. Wang, J. Superstable copper nanowire network electrodes by single-crystal graphene covering and their applications in flexible nanogenerator and light-emitting diode / J. Wang, Z. Zhang, S. Wang, R. Zhang, Y. Guo, G. Cheng, K. Chen // *Nano Energy*. – 2020. – V.71. – P.104638.
217. Won, Y. A highly stretchable, helical copper nanowire conductor exhibiting a stretchability of 700% / Y. Won, A. Kim, W. Yang, S. Jeong, J. Moon // *NPG Asia Materials*. – 2014. – V.6. – №.9. – P.132-132.
218. Stewart, I.E. Solution-processed copper–nickel nanowire anodes for organic solar cells / I.E. Stewart, A.R. Rathmell, L. Yan, S. Ye, P.F. Flowers, W. You, B.J.Wiley // *Nanoscale*. – 2014. – V.6. – №.11. – P.5980-5988.
219. Chen, J. Enhanced oxidation-resistant Cu–Ni core–shell nanowires: controllable one-pot synthesis and solution processing to transparent flexible heaters / J. Chen, J. Chen, Y. Li, W. Zhou, X. Feng, Q. Huang, W. Huang, // *Nanoscale*. – 2015. – V.7. – №.40. – P.16874-16879.
220. Ding, S. Fast fabrication of copper nanowire transparent electrodes by a high intensity pulsed light sintering technique in air / S. Ding, J. Jiu, Y. Tian, T. Sugahara, S. Nagao, K. Suganuma // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V.17. – №.46. – P.31110-31116.
221. Zhong Z. Roll-to-roll-compatible, flexible, transparent electrodes based on self-nanoembedded Cu nanowires using intense pulsed light irradiation / Z. Zhong, K. Woo, I. Kim, H. Hwang, S. Kwon, Y.M. Choi, J. Moon // *Nanoscale*. – 2016. – V.8. – №.16. – P.8995-9003.
222. Kim, W.K. Cu Mesh for Flexible Transparent Conductive Electrodes / W.K. Kim, S. Lee, H.D. Lee, I.H. Park, J.S. Bae, W.T. Lee, J.Y. Kim, J.H. Park, Y.C. Cho, C.R. Cho, S. Y. Jeong // *Sci. Rep.* –2015. – V.5 – P.10715
223. 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, R.S. Ruoff, // *ACS nano*. – 2013. – V.7. – №.2. – P.1811-1816.

224. Zhu, Z. Ultrahigh aspect ratio copper-nanowire-based hybrid transparent conductive electrodes with PEDOT: PSS and reduced graphene oxide exhibiting reduced surface roughness and improved stability / Z. Zhu, T. Mankowski, K. Balakrishnan, A.S. Shikoh, F. Touati, M.A. Benammar, C.M. Falco // ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V.7. – №30. – P.16223-16230.
225. Chen, J. Solution-processed copper nanowire flexible transparent electrodes with PEDOT: PSS as binder, protector and oxide-layer scavenger for polymer solar cells / J. Chen, W. Zhou, J. Chen, Y. Fan, Z. Zhang, Z. Huang, W. Huang, // Nano Research. – 2015. – V.8. – №.3. – P.1017-1025.
226. Dou, L. Solution-processed copper/reduced-graphene-oxide core/shell nanowire transparent conductors / L. Dou, F. Cui, Y. Yu, G. Khanarian, S.W. Eaton, Q. Yang, P. Yang // ACS nano. – 2016. – V.10. – №.2. – P.2600-2606.
227. Halder, A. Ultrafine single-crystalline gold nanowire arrays by oriented attachment / A. Halder, N. Ravishankar //Advanced Materials. – 2007. – V.19. – №.14. – P.1854-1858.
228. Huo, Z. Sub-two nanometer single crystal Au nanowires / Z. Huo, C.K. Tsung, W. Huang, X. Zhang, P. Yang //Nano letters. – 2008. – V.8. – №.7. – P.2041-2044.
229. Lu, X. Ultrathin gold nanowires can be obtained by reducing polymeric strands of oleylamine– AuCl complexes formed via aurophilic interaction / X. Lu, M.S. Yavuz, H.Y. Tuan, B.A. Korgel, Y. Xia // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – V.130. – №.28. – P.8900-8901.
230. Pazos-Pérez, N. Synthesis of flexible, ultrathin gold nanowires in organic media / N. Pazos-Pérez, D. Baranov, S. Irsen, M. Hilgendorff, L.M. Liz-Marzán, M. Giersig // Langmuir. – 2008. – V.24. – №.17. – P.9855-9860.
231. Feng, H. Simple and rapid synthesis of ultrathin gold nanowires, their self-assembly and application in surface-enhanced Raman scattering / H. Feng, Y. Yang, Y. You, G. Li, J. Guo, T. Yu, B. Xing // Chemical Communications. – 2009. – №.15. – P.1984-1986.

232. Qian, Z. Silver seeds and aromatic surfactants facilitate the growth of anisotropic metal nanoparticles: gold triangular nanoprisms and ultrathin nanowires / Z. Qian, S.J. Park // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V.26. – №.21. – P.6172-6177.
233. Imura, Y. Water-dispersible ultrathin Au nanowires prepared using a lamellar template of a long-chain amidoamine derivative / Y. Imura, H. Tanuma, H. Sugimoto, R. Ito, S. Hojo, H. Endo, T. Kawai // *Chemical Communications*. – 2011. – V.47. – №.22. – P.6380-6382.
234. 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.
235. Sun, Y. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process / Y. Sun, Y. Xia // *Advanced Materials*. – 2002. – V.14. – №.11. – P.833-837.
236. Nikoobakht, B. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method / B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed // *Chemistry of Materials*. – 2003. – V.15. – №.10. – P.1957-1962.
237. Jana, N.R. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template / N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy // *Advanced Materials*. – 2001. – V.13. – №.18. – P.1389-1393.
238. Pérez-Juste, J. Gold nanorods: synthesis, characterization and applications / J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney // *Coordination chemistry reviews*. – 2005. – V.249. – №.17-18. – P.1870-1901.
239. Gonzalez-Garcia, L. Ultrathin gold nanowires for transparent electronics: breaking barriers / L. Gonzalez-Garcia, J. H. Maurer, B. Reiser, I. Kanelidis, T. Kraus // *Procedia Engineering*. – 2016. – V.141. – P.152-156.
240. Azulai, D. Transparent metal nanowire thin films prepared in mesostructured templates / D. Azulai, T. Belenkova, H. Gilon, Z. Barkay, G. Markovich // *Nano letters*. – 2009. – V.9. – №.12. – P.4246-4249.

241. Chen, Y. Mechanically strong, optically transparent, giant metal superlattice nanomembranes from ultrathin gold nanowires / Y. Chen, Z. Ouyang, M. Gu, W. Cheng // *Advanced Materials*. – 2013. – V.25. – №.1. – P.80-85.
242. 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 letters*. – 2012. – V.12. – №.12. – P.6066-6070.
243. Maurer, J.H. Sintering of ultrathin gold nanowires for transparent electronics / J.H. Maurer, L. González-García, B. Reiser, I. Kanelidis, T. Kraus // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – V.7. – №.15. – P.7838-7842.
244. Gong, S. Self-assembled ultrathin gold nanowires as highly transparent, conductive and stretchable supercapacitor / S. Gong, Y. Zhao, Q. Shi, Y. Wang, L.W. Yap, W. Cheng // *Electroanalysis*. – 2016. – V.28. – № 6. – P.1298-1304.
245. Maurer, J.H.M. Templated self-assembly of ultrathin gold nanowires by nanoimprinting for transparent flexible electronics / J.H. Maurer, L. González-García, B. Reiser, I. Kanelidis, T. Kraus // *Nano letters*. – 2016. – V.16. – №.5. – P.2921-2925.
246. He, Y. Assembly of ultrathin gold nanowires into honeycomb macroporous pattern films with high transparency and conductivity / Y. He, Y. Chen, Q. Xu, J. Xu, J. Weng // *ACS applied materials & interfaces*. – 2017. – V.9. – №.8. – P.7826-7833.
247. Oo, T.Z. Ultrafine gold nanowire networks as plasmonic antennae in organic photovoltaics / T.Z. Oo, N. Mathews, G. Xing, B. Wu, B. Xing, L. H. Wong, S.G. Mhaisalkar // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V.116. – №.10. – P.6453-6458.
248. Воробьева Т. Н. Химическое и электрохимическое осаждение из растворов тонких пленок меди, никеля и композитов на их основе: дис. ... док. хим. наук: 02.00.01 / Воробьева Татьяна Николаевна. – Минск, 1999.



249. Azulai, D. Transparent metal nanowire thin films prepared in mesostructured templates / D. Azulai, T. Belenkova, H. Gilon, Z. Barkay, G. Markovich // Nano letters. – 2009. – V.9. – №.12. – P.4246-4249.
250. Hu, J. Q. et al. A simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nanorods and nanowires //Advanced Functional Materials. – 2004. – V. 14. – №. 2. – P. 183-189.
251. Jana, N. R. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods / N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – №. 19. – P. 4065-4067.
252. Li, B. et al. Unconventional seed-mediated growth of ultrathin Au nanowires in aqueous solution // Chemical science. – 2015. – V. 6. – №. 11. – P. 6349-6354.
253. Song, Y. et al. Synthesis of platinum nanowire networks using a soft template // Nano letters. – 2007. – V. 7. – №. 12. – P. 3650-3655.
254. Kawasaki, H. Single-crystalline platinum nanosheets from nonionic surfactant 2-D self-assemblies at solid/aqueous solution interfaces / H. Kawasaki, M. Uota, T. Yoshimura, D. Fujikawa, G. Sakai, M. Annaka, T. Kijima // Langmuir. – 2005. – V.21. – №.24. – P.11468-11473.
255. Низамеев, И.Р. Формирование наноразмерных кластеров металлической платины мицеллярными агрегатами амфифильных соединений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Низамеев Ирек Рашатович. – Казань, 2012. – 130 с.
256. Zakharova, L.Y. Novel membrane mimetic systems based on amphiphilic oxyethylated calix[4]arene: Aggregative and liquid crystalline behavior / L.Y. Zakharova, Y.R. Kudryashova, N.M. Selivanova, M.A. Voronin, A.R. Ibragimova, S.E. Solovieva, A.T. Gubaidullin, A.I. Litvinov, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, Y.G. Galyametdinov, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // Journal of Membrane Science. – 2010. – V. 364. – P.90-101.
257. Kadirov, M.K. Platinum nanoscale lattice on a graphite surface using cetyltrimethylammonium bromide hemi- and precylindrical micelle templates /

- М.К. Kadirov, I.R. Nizameev, L.Ya. Zakharova // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116. – P.11326–11335.
258. Гришин, М.В. Изотопический эффект в колебательных спектрах воды, измеренных в экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом / М.В. Гришин, Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, Н.Н. Колченко, Б.Р. Шуб // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т.66. – №1. – С.37-39.
259. Гришин, М. В. и др. Морфология и адсорбционные свойства биметаллических наноструктурированных покрытий на пиролитическом графите // Химическая физика. – 2020. – Т. 39. – №. 7. – С. 63-71.
260. Методы диагностики в нанотехнологиях: учебное пособие / И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров, Г.Р. Низамеева, К.В. Холин, Е.С. Нефедьев. – Казань: ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2019. – 88 с.
261. Литвинов, А.И. Предмицеллярная ассоциация амфифильных соединений и ее влияние на образование и морфологию кластеров платины на поверхности стекла: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Литвинов Алексей Игоревич. – Казань, 2013. – 124 с.
262. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава; перевод с английского С.А. Иванова. – М. : Техносфера, 2006. – 256 с.
263. Spelt, J.K. The equation of state approach to interfacial tensions / J.K. Spelt, D. Li, A.W. Neumann // Modern approaches to wettability. – Springer, Boston, MA, 1992. – P.101-142.
264. Мотякин, М.В. Локальная динамика мицелл новых длинноцепочечных поверхностно-активных веществ в водных средах / М.В. Мотякин, Л.Л. Ясина, А.М. Вассерман, Л.З. Роговина, В.Н. Матвеев // Коллоидный журнал. – 2010. – Т.72. – №1. – С.1-10.
265. Szymczyk, K. Adsorption and wetting properties of cationic, anionic and nonionic surfactants in the glass-aqueous solution of surfactant-air system / K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – V. 162. – P. 166-176.

266. Janczuk, B. Interpretation of a contact angle in the systems glass-liquid-air and glass-liquid-liquid / B. Janczuk, A. Zdziennicka // Indian journal of technology. – 1993. – V. 31. – №. 3. – P. 136-142.
267. Chibowski, E. Surface free energy components of glass from ellipsometry and zeta potential measurements / E. Chibowski, L. Hołysz, G. A. Kip, A. van Silfhout, H. J. Busscher // Journal of colloid and interface science. – 1989. – V. 132. – №. 1. – P. 54-61.
268. Hejda, F. WDS'10 Proceedings of Contributed Papers / F. Hejda, P. Solar, J. Kousal // Part III. – 2010. – V. 25.
269. Nizameev, I.R. Surfactant templated oriented 1-D nanoscale platinum and palladium systems on a modified silicon surface / I.R. Nizameev, A.J. Muscat, M.V. Motyakin, M.V. Grishin, L.Ya. Zakharova, G.R. Nizameeva, M.K. Kadirov // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2019. – V.17. – P.1-6.
270. Григоров, О. Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина, К. П. Тихомолова, Д. А. Фридрихсберг, Ю. М. Чернобережский // Химия. – 1964. – С. 126.
271. Kadirov, M.K. Adsorption and premicellar aggregation of CTAB molecules and fabrication of nanosized platinum lattice on the glass surface / M.K. Kadirov, A.I. Litvinov, I.R. Nizameev, L.Y. Zakharova // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V.118. – P.19785-19794.
272. Atkin, R. The influence of chain length and electrolyte on the adsorption kinetics of cationic surfactants at the silica–aqueous solution interface / R. Atkin, V.S.J. Craig, E.J. Wanless, S. Biggs // Adv. Colloid Interface Sci. – 2003. – V.266. – P.236-244.
273. Manne, S. Direct visualization of surfactant hemimicelles by force microscopy of the electrical double layer / S. Manne, J.P. Cleveland, H.E. Gaub, G.D. Stucky, P.K. Hansma // Langmuir. – 1994. – V.10. – P.4409-441.
274. Jagota, M. Conductivity of nanowire arrays under random and ordered orientation configurations / M. Jagota, N.Tansu // Scientific reports. – 2015. – V.5. – №.1. – P.1-5.

275. Yoo, J. H. Silver nanowire–conducting polymer–ITO hybrids for flexible and transparent conductive electrodes with excellent durability / J. H. Yoo, Y. Kim, M. K. Han, S. Choi, K. Y. Song, K. C. Chung, J. M. Kim, J. Kwak // ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V.7. – №.29. – P.15928-15934.
276. Xu, Q. Solution-processed highly conductive PEDOT: PSS/AgNW/GO transparent film for efficient organic-Si hybrid solar cells / Q. Xu, T. Song, W. Cui, Y. Liu, W. Xu, S.T. Lee, B. Sun // ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V.7. – №.5. – P.3272-3279.
277. Nizameev, I.R. Optically transparent conductive layer based on oriented metal networks / I.R. Nizameev, G.R. Nizameeva, M.K. Kadirov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V.1409. – P.012038.
278. 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, H. Peng // Nano letters. – 2015. – V.15. – No.6. – P.4206-4213.
279. Nizameev, I.R. Transparent Conductive Layer Based on Oriented Platinum Networks / I. Nizameev, G. Nizameeva, M. Kadirov // Chemistry Select. – 2019. – V.4. – P.13564-13568.
280. Haacke, G. New figure of merit for transparent conductors / G. Haacke // Journal of Applied Physics. – 1976. – V. 47. – №. 9. – P. 4086-4089.
281. Lee, H. B. Flexible transparent conducting electrodes based on metal meshes for organic optoelectronic device applications: a review / H. B. Lee, W. Y. Jin, M. M. Ovhal, N. Kumar, J. W. Kang // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – V.7. – №.5. – P.1087-1110.
282. Nizameeva, G.R. Optical transparency and conductivity of oriented platinum nanonetworks on a glass surface / G.R. Nizameeva, I.R. Nizameev, E.S. Nefedev, M.K. Kadirov // Journal of Physics: Conference Series. - 2020.
283. Низамеева, Г.Р. Зависимость поверхностного сопротивления и оптической прозрачности покрытия на основе ориентированной сетки платиновых нанопроводов от количества используемого металла / Г.Р.

- Низамеева, И.Р. Низамеев, Н.А. Кузина, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадилов // Вестник технологического университета. – 2021. – Т.24. – №5. – С.9-13.
284. Низамеев, И.Р. Зависимость электрической проводимости слоя наносети платины на поверхности стекла от количества используемого металла / И.Р. Низамеев, Г.Р. Низамеева // Евразийское Научное Объединение. 2020. – №7. – Т.65. – С.137-138.
285. Кухто, А. В. Оптические и электрофизические свойства нанокompозитов на основе PEDOT: PSS и наночастиц золота/серебра / А. В. Кухто, А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич, И. Н. Кухто, Е. М. Семенова, С. А. Воробьева, // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – №. 4. – С. 794-801.
286. Kirchmeyer, S. Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) / S. Kirchmeyer, K. Reuter // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – Т. 15. – №. 21. – С. 2077-2088.
287. Почтенный, А. Е. Особенности температурной зависимости проводимости композитных пленок PEDOT: PSS-металлические наночастицы / А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич, В. К. Долгий // Труды БГТУ. Серия 3: Физико-математические науки и информатика. – 2011. – №. 6.
288. Aleshin, A. N. Transport properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) / A. N., Aleshin, S. R. Williams, A. J. Heeger // Synthetic Metals. – 1998. – V. 94. – №. 2. – P. 173-177.
289. Olivares, A. Study of electrical conductivity of PEDOT: PSS at temperatures > 300 K for hybrid photovoltaic applications / A. Olivares, I. Cosme, S. Mansurova, A. Kosarev, H. E. Martinez // 2015 12th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE). – IEEE, 2015. – P. 1-3.
290. Peng, Y. Manipulating hybrid structures of polymer/a-Si for thin film solar cells / Y.тPeng, Z. He, A. Diyaf, A. Ivaturi, Z. Zhang, C. Liang, J. I. Wilson // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – №. 10. – P. 103903.

291. Hwan, J. H. Organic-inorganic hybrid thin film solar cells using conducting polymer and gold nanoparticles / J. H. Hwan, K. D. Ho, S. C. Kim, T. S. Bae, C. K. Bum, R. S. Yoon // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 102. – №. 18. – P. 183902.