

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2021

Работа выполнена на кафедре физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: Доктор химических наук, доцент
Кадиров Марсил Кахирович

Официальные оппоненты: **Куропатов Вячеслав Александрович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории металлокомплексов с редокс-активными
лигандами, Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН

Димиев Айрат Маратович
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
НИЛ «Перспективные углеродные наноматериалы»,
Химический Институт им. А.М.Бутлерова, Казанский
(Приволжский) федеральный университет

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки **Федеральный исследовательский центр**
химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской
академии наук, г. Москва

Защита состоится «9» февраля 2022 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при ФИЦ КазНЦ РАН по адресу: г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, учёному секретарю диссертационного совета, e-mail: toropchina@iopc.ru.

Автореферат разослан «17» декабря 2021 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.В. Торопчина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оксид индия-олова (ITO) – (смесь окиси олова SnO_2 с окисью индия In_2O_3 в соотношении 1:9) является главным материалом, который используется для разработки прозрачных токопроводящих покрытий, применяющихся в производстве жидкокристаллических дисплеев, тонкослойных фотопреобразователей, полупроводниковых фотоприемников, изготовлении органических светодиодов. Этот материал до сих пор вне конкуренции по совокупности высоких значений оптической прозрачности (во всем видимом спектре) и электрической проводимости. Однако, его недостатки – высокая стоимость и снижение электропроводности при изгибе – являются главной причиной десятилетиями проводимых в научно-исследовательских лабораториях мира исследований по поиску эффективной и недорогой альтернативы. В последние годы эти исследования приобретают все большую актуальность в связи ещё и с приближающимся истощением разведанных мировых запасов индия. Создание нового материала, который по своим оптическим и электрическим свойствам приближается к ITO, но существенно ниже по цене, позволило бы решить эту проблему. Поэтому его заменяют ванадатом кальция или стронция, оксидом олова, слабелегированным сурьмой или фтором, токопроводящими полимерами. Разрабатываются также и углеродные наноматериалы, которые могут применяться для создания прозрачных проводников.

Однако среди всего многообразия материалов, которые могут стать заменой ITO, наиболее перспективными для создания прозрачных проводников считаются наносети металлов, благодаря высокой электрической проводимости и механической прочности. Наносети металлов можно синтезировать различными методами. Например, методом фотолитографии, наноимпринтинг литографии, полиольным методом и т.д. Нос точки зрения экономичности и масштабируемости целесообразным является синтез металлических наносетей химическим осаждением из жидкой фазы с использованием «мягкого» мицеллярного шаблона. В качестве такого шаблона выступают молекулы поверхностно активных веществ (ПАВ), которые в результате самоорганизации образуют на границе раздела «твердое тело-жидкость» мицеллы в виде цилиндров. В настоящее время весьма подробно изучены процессы самоорганизации адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость - воздух». Однако работы, где исследуются поверхностные явления и особенности самоорганизации молекул ПАВ на межфазной границе «водный раствор – силикатное стекло», интересные с точки зрения создания прозрачных наносетей металлов, практически отсутствуют. Между тем, эти работы позволили бы эффективнее использовать процесс самоорганизации и

адсорбции ПАВ на границе раздела «твердое тело-жидкость» для управления химическим осаждением ориентированных сетей металлов.

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 ПАВ. В качестве ПАВ использовался цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ). 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 LeicaDCM 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 (AnalytikJena 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 молекул цетилтриметиламмония 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 mM.

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 выполнении; 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 библиографическую ссылку. 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 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и в лаборатории электрохимического синтеза ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. Работа проведена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-2264.2019.3) «Разработка методики получения оптически прозрачного электропроводящего покрытия на основе наносетей платины»

Автор выражает искреннюю благодарность профессору кафедры физики ФГБОУ ВО «КНИТУ», д.х.н. М.К. Кадирову, под руководством которого выполнялась данная работа, за неоценимую помощь в инициировании, координации и развитии исследований в рамках работы; н.с. И.Р. Низамееву (лаборатория электрохимического синтеза, ИОФХ им. А.Е.Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН) за помощь в

реализации ряда научных экспериментов и обсуждении результатов; профессору кафедры физики ФГБОУ ВО «КНИТУ» Е.С. Нефедьеву за предоставленную возможность использования высокотехнологичного научного оборудования кафедры физики; в.н.с. А.М. Димиеву (НИЛ «Перспективные углеродные наноматериалы», Химический Институт им. А.М.Бутлерова, ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»), г.н.с. Л.Я. Захаровой (лаборатория высокоорганизованных сред, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН), г.н.с. А.Р. Мустафиной (лаборатория физико-химии супрамолекулярных систем, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН), г.н.с. Ю.Г. Будниковой (лаборатория электрохимического синтеза, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН), г.н.с. Ш.К. Латыпову (лаборатория радиоспектроскопии, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН), г.н.с. М.Ю. Балакиной (лаборатория функциональных материалов, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН) за консультации при подготовке диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Растворы поверхностно-активных веществ (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 анионоактивные, так и катионоактивные ПАВ. Выбор конкретного ПАВ определяется природой твердого тела, на котором происходит адсорбция молекул ПАВ и образование мицеллярного шаблона. Известно, что такие соединения, как полиоксиэтилен (20) сорбитанмоностеарат (Tween-60), додецилсульфат натрия (SDS), додецилдиметиламин оксид (DDAO) и цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) (рисунок 1) при определенных условиях способны образовывать цилиндрические агрегаты на межфазной границе графит-жидкость.

В данной работе в качестве подложки использовалось покрывное стекло круглой формы марки Levenhuk G 100, толщиной 0.13-0.17 мм и диаметром 11 мм. То есть, необходимо правильно подобрать ПАВ, который образует на межфазной границе «стекло – раствор ПАВ» мицеллярный шаблон для синтеза наносетей металлов. 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. И действительно, в ходе исследований для соединений полиоксиэтилен (20) сорбитанмоностеарат (Tween-60), додецилсульфат натрия (SDS), додецил диметиламин оксид (DDAO) образование цилиндрических структур на стеклянной подложке обнаружить не удалось. Исходя из этих соображений, в качестве ПАВ было выбрано катионактивное поверхностно-активное вещество - цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ). После выбора ПАВ необходимо определить концентрацию, при которой на границе раздела «стекло – жидкость» образуются цилиндрические агрегаты. Для определения подходящей концентрации применили два метода: косвенный и прямой. В качестве косвенного использовался метод исследования концентрационной зависимости краевого угла смачивания водными растворами ЦТАБ выбранной марки стекла. Второй метод – это непосредственное наблюдение формируемых структур на границе раздела «стекло – жидкость» в жидкостной ячейке атомно-силового микроскопа (АСМ).

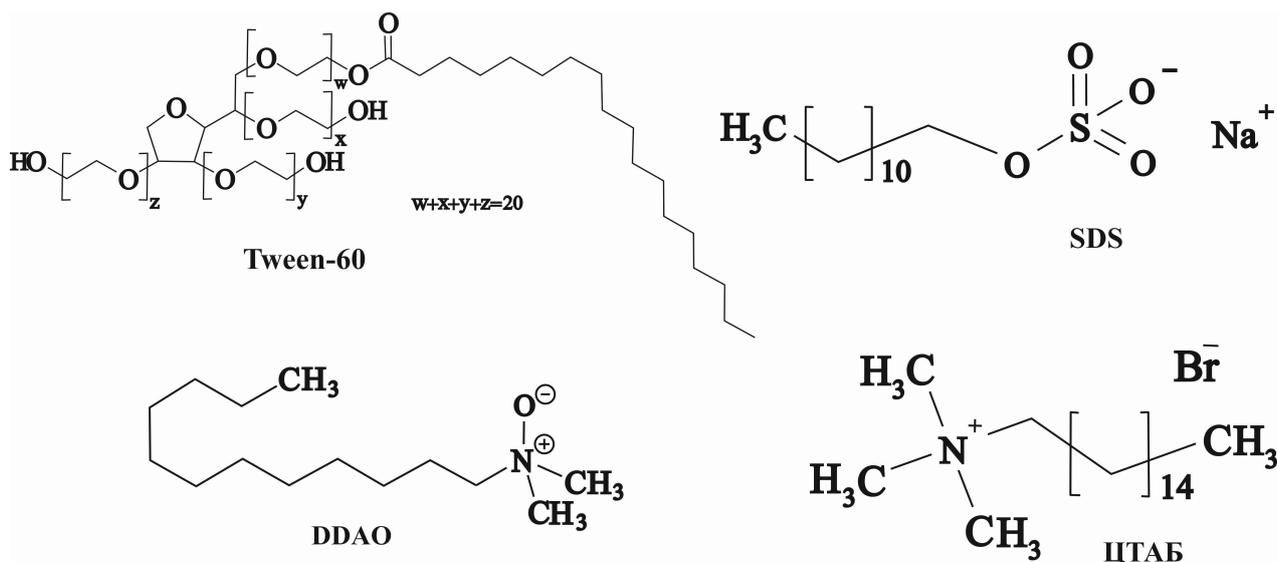


Рисунок 1 – Химические формулы рассмотренных ПАВ

Результаты, полученные в ходе исследований краевого угла смачивания стекла водными растворами ЦТАБ при концентрациях 0.1-5 ммоль/л, показаны на рисунке 2. Для поверхности изучаемого стекла наблюдается инверсия смачивания. При малых значениях концентрации ЦТАБ (до 1 ммоль/л) наблюдается рост краевого угла с увеличением концентрации. Это говорит о росте степени гидрофобизации стеклянной поверхности. На поверхности стекла образуется адсорбционный слой из ориентированных молекул ЦТАБ. Максимальная степень гидрофобизации достигается при концентрации ЦТАБ равной 1 ммоль/л.

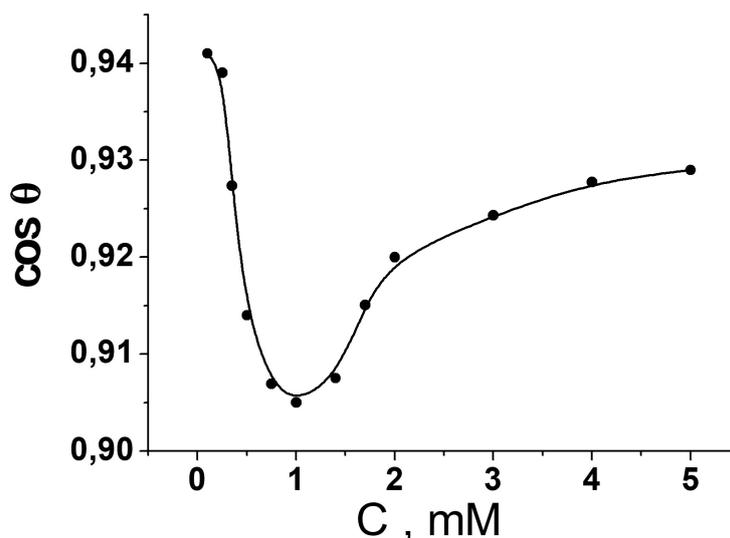


Рисунок 2 – График зависимости краевого угла смачивания стекла водными растворами ЦТАБ от его концентрации

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 ЦТАБ. Далее начинается формирование полислоев, которые обращены в воду своей полярной группой, либо самоорганизация молекул ПАВ и образование периодической системы цилиндрических мицелл (мицеллярного шаблона). Для проверки данной гипотезы были проведены исследования методами микроскопии на межфазной границе «стекло – жидкость» в жидкостной ячейке атомно-силового микроскопа при различных концентрациях водного раствора ЦТАБ.

На рисунке 3 представлены АСМ изображения межфазной границы «стекло – раствор ЦТАБ» для некоторых значений концентраций.

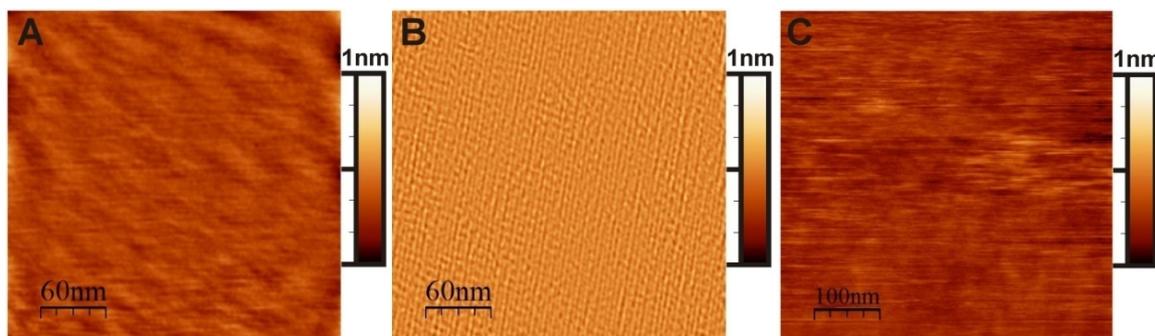


Рисунок 3 – АСМ - изображение поверхностной структуры адсорбированного поверхностно активного вещества в растворе на межфазной границе стекло/раствор при концентрациях ЦТАБ в воде: А – 0,5 ммоль/л; В – 1 ммоль/л; С – 5 ммоль/л

При концентрациях 0.5 ммоль/л и 5 ммоль/л образование каких-либо агрегатов на межфазной границе не наблюдается, либо они являются не стабильными. Особый интерес представляет раствор ЦТАБ с концентрацией 1 ммоль/л, при которой происходит инверсия смачивания. Действительно, как видно из рисунка 3, 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 4), 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.

В ходе эксперимента было обнаружено, что цилиндрические агрегаты на границе раздела «стекло – раствор ПАВ» образуются не сразу, а спустя 10 минут после нанесения соответствующего раствора на поверхность стекла. Вероятнее всего, за это время происходит установление равновесного состояния.

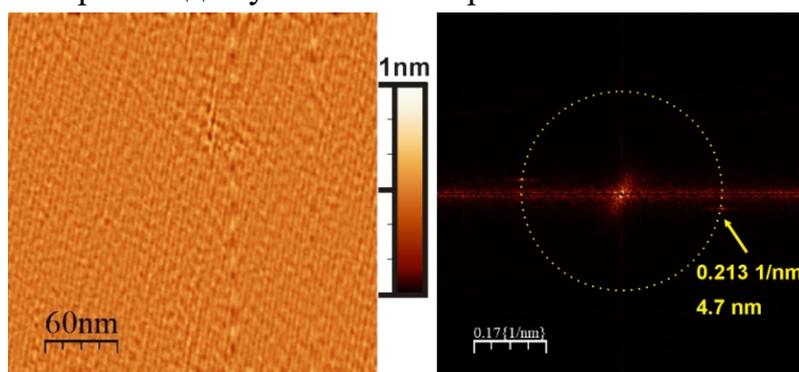


Рисунок 4 – АСМ - изображение поверхностной структуры адсорбированного поверхностно активного вещества в растворе 1 ммоль/л ЦТАБ в воде на межфазной границе стекло/раствор

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:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{LW} + \gamma_{SV}^{AB}, \quad (1)$$

где γ_{SV} – свободная поверхностная энергия твердого тела, γ_{SV}^{LW} – компонента Лифшица – Ван-дер-Ваальса, γ_{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.¹ В этих работах для расчета значения γ_{SV} используется соотношение:

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

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

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

$$\gamma_{SV} = 69.1 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}.$$

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

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

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

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

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

Имея информацию о значении концентрации ЦТАБ, при котором стабильно образуется мицеллярный шаблон на границе стекло-жидкость, можно перейти к формированию ориентированных сетей платины. Для получения

¹ 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.

ориентированных сетей платины использовался метод химического осаждения из жидкой фазы. В качестве восстановителя использовался гидразин-гидрат:



Процесс синтеза можно разделить на несколько стадий. Вначале подготавливаются наночастицы платины, которые в дальнейшем будут использоваться в качестве центров кристаллизации. Для получения наночастиц платины используется химическое восстановление платинохлористо-водородной кислоты в водном растворе с использованием ЦТАБ (рисунок 5). При диссоциации платинохлористоводородной кислоты в воде образуются ионы $PtCl_6^{2-}$. Эти ионы за счет электростатического притяжения ассоциируются с головными группами молекул ЦТАБ. После введения гидразин-гидрата происходит восстановление ионов до металлической платины. Рост наночастиц стабилизируется объемными сферическими мицеллами ЦТАБ, который добавляется в раствор при концентрации чуть выше ККМ1.



Рисунок 5 – Схематическая иллюстрация процесса синтеза наночастиц платины

На следующей стадии, на границе раздела стекло-раствор формируется мицеллярный шаблон ЦТАБ в виде цилиндрических агрегатов (рисунок 6). Для этого на стеклянную подложку наносится раствор, содержащий ЦТАБ и $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ с выбранной концентрацией. 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 «грядкам» мицеллярного шаблона. Таким образом, в результате восстановления образуются линейные цепочки металла, слияние которых, после удаления шаблона, создает нанополосы платины (рисунок 7).

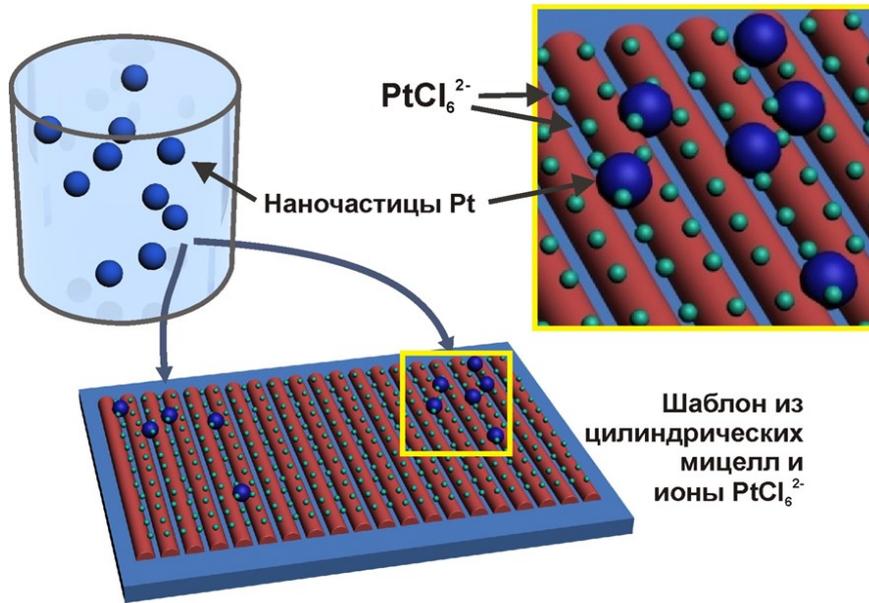


Рисунок 6 – Схематическая иллюстрация процесса формирования мягкого мицеллярного шаблона на границе раздела твердое тело-жидкость

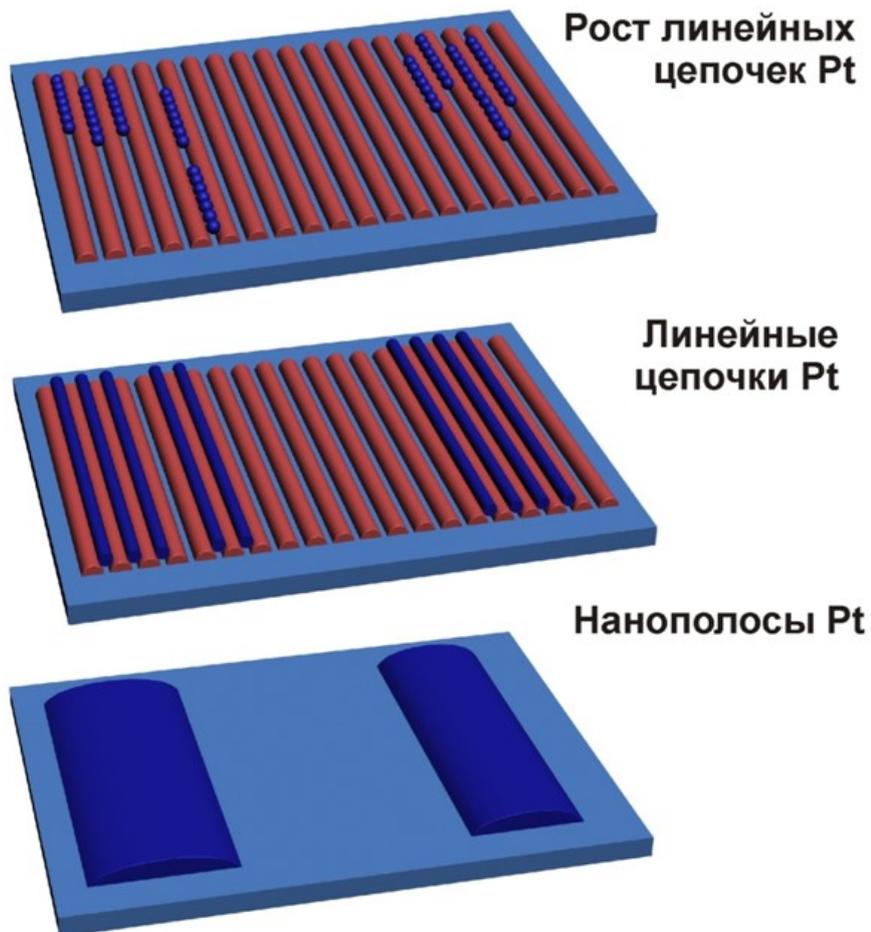


Рисунок 7 – Схематическая иллюстрация процесса формирования периодических платиновых нанопроводов с использованием мицеллярного шаблона

Для визуализации полученных нанопроводов платины на поверхности стекла была использована АСМ в прерывисто-контактном режиме. При изучении созданных наносетей методом АСМ было установлено образование ориентированных нанополос платины с расстоянием между ними 50-1800 нм, что удовлетворяет условию прохождения света. На рисунке 8А 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.

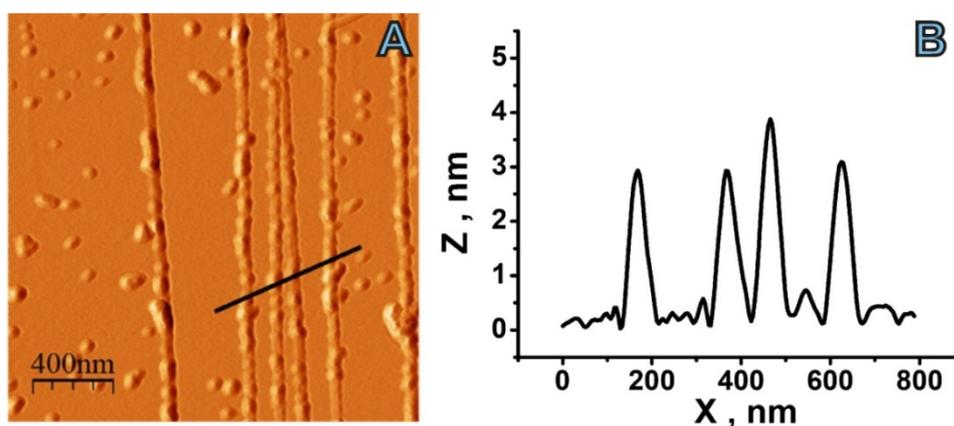


Рисунок 8 – АСМ изображение платиновых полос на поверхности стекла (А); профиль сечения вдоль указанной черной линии (В)

Далее была сделана попытка визуализировать промежуточные этапы формирования нанопроводов платины с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (рисунок 9). Для изучения методом ПЭМ нанопровода платины были нанесены на полимерную пленку – поливинилформаль (формвар) – это требование методики исследования. Ориентированность сетей сохранить в этом случае не удалось из-за сильного влияния подложки. Однако, несмотря на это, на ПЭМ рисунках отчетливо видно образование цепочек из наночастиц платины (рисунок 9А и 9В). По мере увеличения концентрации платины отдельные цепочки объединяются и образуют наносеть из платиновых нанопроводов (рисунок 9С).

Помимо высокого разрешения современный ПЭМ позволяет *in situ* изучать элементный состав образцов точечным рентгенофлуоресцентным анализом (РФА).

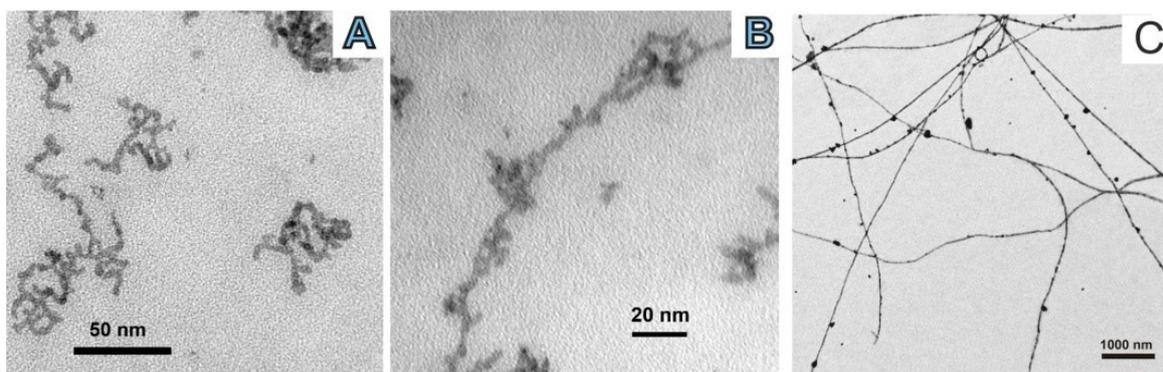


Рисунок 9 – Формирование цепочек наночастиц платины (А,В) и нанополос платины на поверхности полимерной пленки (С)

На рисунке 10 представлены спектры образца без постобработки по удалению ПАВ (рисунок 10 В) и чистого образца (линии платины $M_{\alpha 1} = 2.050$ кэВ, $L_{\alpha 1} = 9.442$ кэВ) (рисунок 10 А).

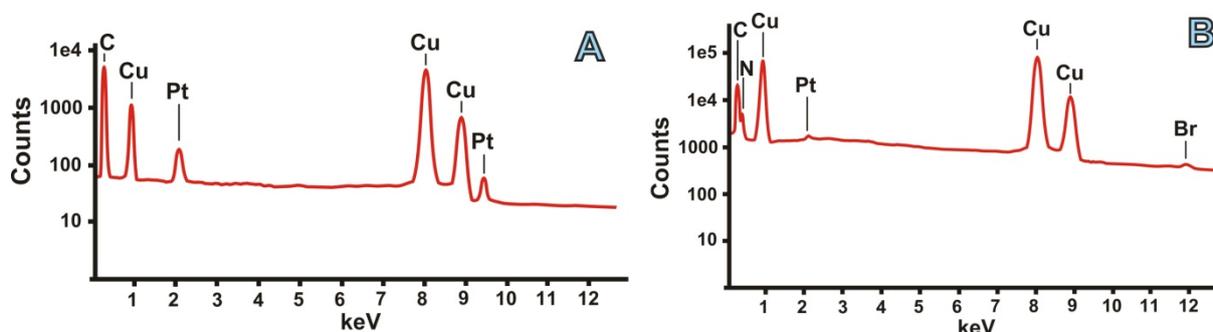


Рисунок 10 – Спектры РФА наносетей платины после удаления ПАВ (А) и до удаления ПАВ (В)

Оба спектра содержат линии меди и углерода, что соответствует подложке, на которую нанесены наносети платины. На рисунке 10В также присутствуют линии азота и брома, которые соответствуют ЦТАБ. По двум приведенным спектрам можно заключить, что полученные наносети действительно состоят из платины.

Кристаллическая структура наносети исследована методом микродифракции электронов от выбранной области (рисунок 11А). Пересчет значений дифракционных откликов из картины обратного пространства хорошо согласуется с данными порошковой рентгеновской дифракции (XRD) (рисунок 11В). Зарегистрированные отклики на картине микродифракции соответствуют гранцентрированной кристаллической решетке платины. По образованию концентрических окружностей можно судить о поликристаллическости структур.

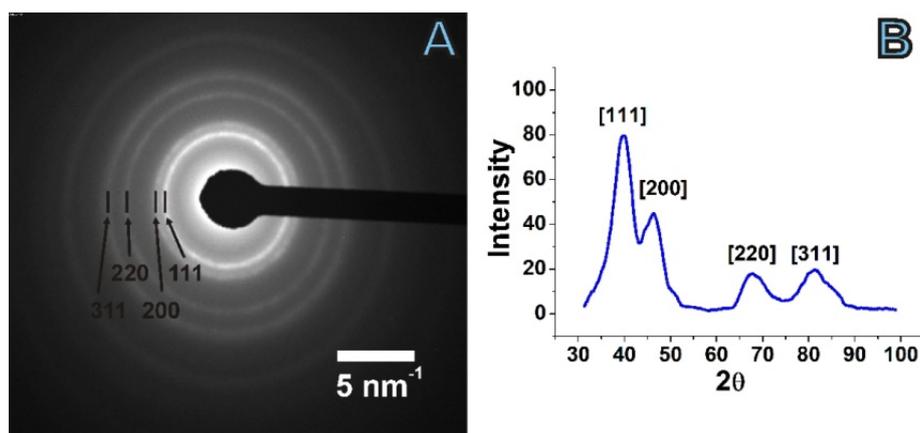


Рисунок 11 – Картина микродифракции от выбранной области платиновых сетей (А) и представление ее в виде дифрактограммы (В)

Исследования оптической прозрачности и электропроводности разработанного покрытия

Следующим этапом работы является исследование свойств полученного покрытия. Для увеличения механической прочности и адгезии металлические нанопровода были внедрены в полимерную матрицу. В настоящее время это довольно распространенная методика создания композиционного материала «полимер+металлический каркас». 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 (PEDOT:PSS). 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 ориентированных нанопроводов платины создавался тонкий слой из полимера, прозрачность при этом не нарушалась. Согласно АСМ данным, PEDOT:PSS обладает зернистой структурой с размерами зерен до 100 нм (рисунок 12А). Обнаружено, что слой полимера, нанесенный методом центрифугирования, имеет гладкую поверхность с шероховатостью R_a около 5.5 нм. Далее была определена толщина слоя полимера. 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 12С и на рисунке 12D соответственно. В ходе

исследований было установлено значение эффективной толщины слоя PEDOT:PSS, равной 22 нм.

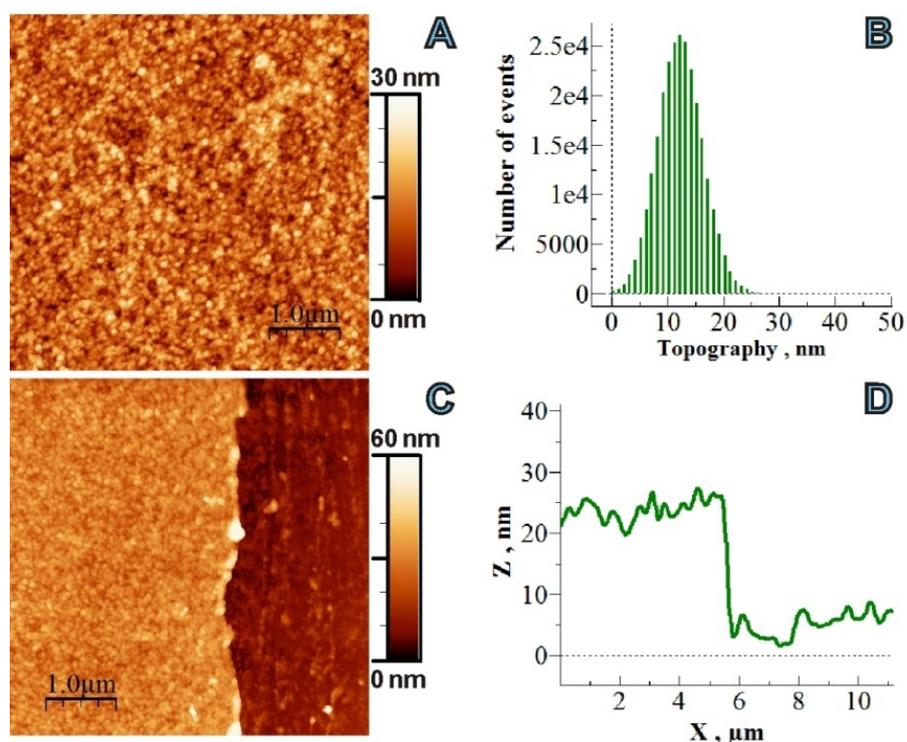


Рисунок 12 – АСМ изображение слоя {PEDOT:PSS + Pt-сети} на поверхности стекла (А), топографическая гистограмма изображения (В); АСМ изображение области сечения (С) и профиль этой области (D)

Прозрачность полученного покрытия в оптическом диапазоне исследовалась на спектрофотометре в диапазоне длин волн 290-1100 нм. Исследования проводились для разных значений металлической платины для определения оптимального значения. 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 исходном растворе. Концентрация гексахлороплатиновой кислоты в водном растворе варьировалась в диапазоне $0.01 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Прозрачность полученного покрытия на стеклянной подложке в области длин волн оптического излучения, ближнего ИК и УФ представлена на рисунке 13, а коэффициент прозрачности на длине волны 550 нм в зависимости от значения исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты представлена на рисунке 14. 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. При данных концентрациях прозрачность покрытия 98%. 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.

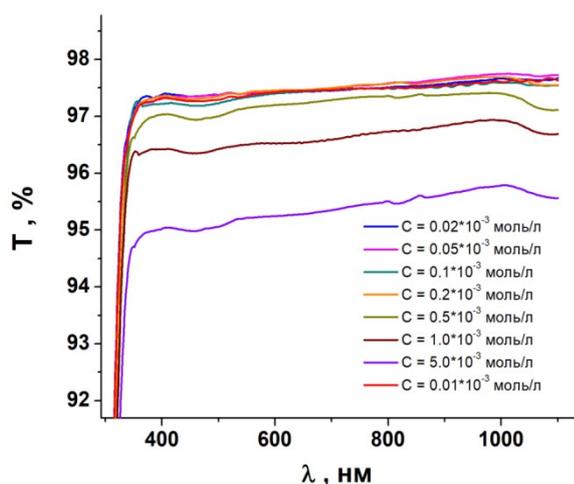


Рисунок 13 – Спектры пропускания ориентированных сетей платины на стеклянной подложке от значения исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты

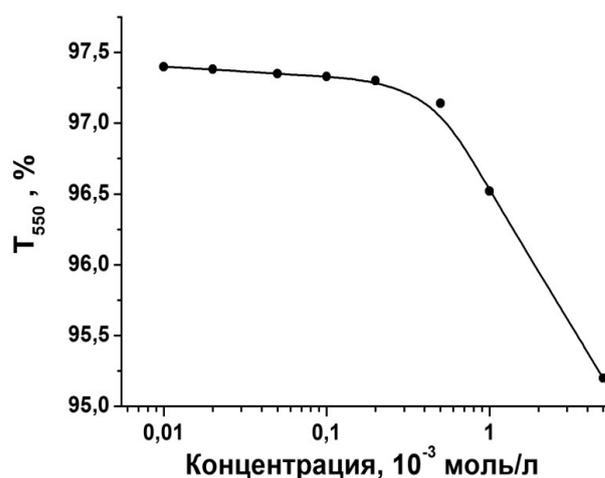


Рисунок 14 – Зависимость коэффициента прозрачности на длине волны 550 нм от значения исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты

Поверхностное сопротивление покрытия при различных концентрациях гексахлороплатиновой кислоты в исходном растворе определялось стандартным методом Ван дер Пау четырехзондовым измерением. Данная методика была нами модифицирована путем модернизации системы подвода электродов и их конфигурации. Это требовалось для возможности проведения непрерывного процесса «синтез материала и его диагностика». В ходе исследований было установлено, что перколяционная проводимость покрытия возникает при концентрации гексахлороплатиновой кислоты, равной 0.1 ммоль/л и выше. Значение поверхностного сопротивления при концентрации 0.1 ммоль/л R_s равняется 873 Ом/кв, а удельная проводимость составляет 521 См/см.

Зная значения прозрачности и проводимости можно определить оптимальное значение концентрации платины, при котором достигаются наилучшее сочетание характеристик прозрачного электрода. 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)):

$$FoM_1 = \frac{(T_{550nm})^{10}}{R_s} \quad (3)$$

Помимо выражения (3), 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:

$$FoM_2 = \frac{S_{dc}}{S_{opt}} = \frac{188.5}{R_s (T_{550}^{-0.5} - 1)} \quad (4)$$

В данной работе использованы оба выражения, т.к. значения этих показателей в некоторых случаях приводят к не однозначному выводу.

В таблице 1 приведены значения показателя качества FoM, рассчитанные по формулам (3) и (4) (FoM_1 и FoM_2 соответственно) для ряда исследованных образцов. Как видно из таблицы, максимальные значения показателя качества достигаются при концентрации гексахлороплатиновой кислоты в исходном растворе равной $0.1 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).

Таблица 1 – Основные характеристики разработанного электропроводящего прозрачного покрытия при значениях исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты

Концентрация платины (моль/л)	R_s , Ом/кв	T_{550} , %	FoM_1 , 10^{-4} Ом ⁻¹	FoM_2
$0.01 \cdot 10^{-3}$	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

Разработанное покрытие является композиционным материалом, состоящим из металлического каркаса и полимерной матрицы. Поэтому возникает интерес к определению типа проводимости материала в целом. Как известно, тип проводимости можно определить зная температурную зависимость сопротивления материала от температуры. Полученные данные в ходе эксперимента представлены на рисунке 15. Как видно из рисунка, с увеличением температуры сопротивление покрытия растет. Согласно полученным данным можно утверждать, что покрытие преимущественно обладает металлической проводимостью (у полупроводников с увеличением температуры сопротивление уменьшается), то есть проводимость покрытия, в основном, возникает за счет наносетей платины.

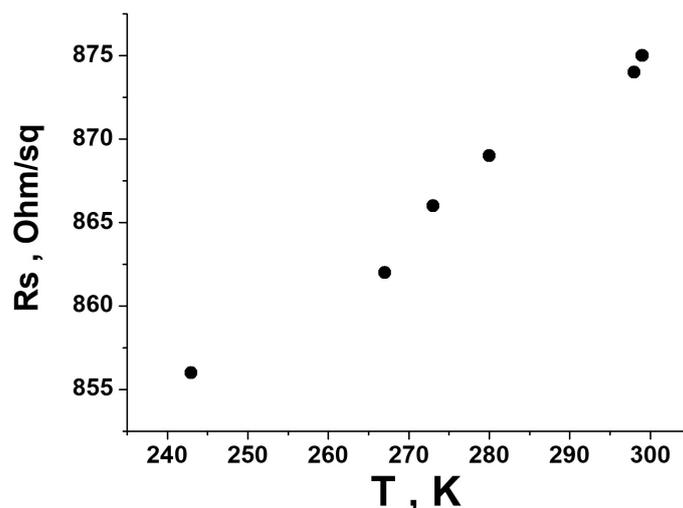


Рисунок 15 – Температурная зависимость сопротивления покрытия на основе наносетей платины от температуры

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/м².

3. Установлены количественные корреляции между максимальными значениями «показателя качества» FoM и оптимальными условиями синтеза. Определены 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».

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1) Nizameev, I.R. TransparentConductiveLayerBasedonOriented Platinum Networks / I. Nizameev, G. Nizameeva, M. Kadirov // Chemistry Select. – 2019. – V.4. – P.13564-13568.

2) 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.

3) 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.

4) 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. – V.1695. – P.012007.

5) 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.

6) 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.

7) Низамеева, Г.Р. Токопроводящее оптически прозрачное покрытие на основе ориентированных металлических систем / Г.Р. Низамеева, И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов // Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли: Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием. Материалы конференции. Материалы докладов. Казань: Том 2. – Казань: Изд-во Казан.гос. техн. ун-та, 2018. – С.64-67.

8) Nizameev, I. Optically transparent conductive layer based on oriented metal networks / I. Nizameev, G. Nizameeva, M. Kadirov // 6th International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2019” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures carries on the tradition of annual conferences and schools organized at St Petersburg Academic University for students, PhD students and young scientists. TheBookofAbstracts. – 2019. – P.111-112.

9) Низамеева, Г.Р. Оптически прозрачное электропроводящее покрытие на основе наносетей платины / Г.Р. Низамеева, И.Р. Низамеев, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадиров // XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 23–25 апреля 2019 г.): тезисы докладов. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2019. - С.507.

10) Nizameeva, G. Optical transparency and conductivity of oriented platinum nanonetworks on a glass surface / G. Nizameeva, I. Nizameev, E. Nefedev, M. Kadirov // 7th International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2020” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures carries on the tradition of annual conferences and schools organized at St Petersburg Academic University for students, PhD students and young scientists. TheBookofAbstracts. – 2020. – P.34-35.

11) Низамеева Г.Р. Формирование и исследование композитных прозрачных электродов на основе системы поли (3,4 – этилендиокситиофен) полистиролсульфонат / ориентированные нанопровода платины / Г.Р. Низамеева, И.Р. Низамеев, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадиров // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Сборник тезисов докладов. Том 1. – Казан: ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2021. – С. 253–254.