

УДК 620.3

## **Increase Transparency of Single Walled Carbon Nanotubes Films by Structuring Using Self-Organized Silica Template**

**Anton S. Voronin<sup>\*a,b,c</sup>, Fedor S. Ivanchenko<sup>a,b</sup>,  
Michael M. Simunin<sup>b,d</sup>, Aleksey V. Shiverskiy<sup>a,b</sup>,  
Yurij V. Fadeev<sup>b</sup> and Stanislav V. Khartov<sup>b,c</sup>**

<sup>a</sup>*Siberian Federal University*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

<sup>b</sup>*Ltd. "FunNano*

*50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

<sup>c</sup>*Molecular Electronic Department KSC SB RAS*

*50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

<sup>d</sup>*National Research University "MIET"*

*5 Zelenograd, travel 4806, Moscow, 124498, Russia*

Received 24.04.2015, received in revised form 12.05.2015, accepted 16.10.2015

---

*The possibility of filling the cracks of self-organized pattern based on the silica films colloidal dispersion of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), the method allows to increase the ratio between transparency and surface resistance of the SWCNT films through their structure and capillary packing. The possibility of controlling the cracking of the template to create an optimum geometry that provides high-quality reproducible structured SWCNTs films. Obtaining a sample of structured SWCNT films have transparency on 4-5 % higher relative to continuous films of SWCNTs in a close surface resistance.*

*Keywords: transparent conductive coatings, single-walled carbon nanotubes, self-organized silica template.*

*DOI: 10.17516/1999-494X-2015-8-8-1063-1069.*

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: a.voronin1988@mail.ru

## **Повышение прозрачности пленок однослойных углеродных нанотрубок структурированием посредством самоорганизованного кремнеземного шаблона**

**А.С. Воронин<sup>а,б,в</sup>, Ф.С. Иванченко<sup>а,б</sup>, М.М. Симунин<sup>б,г</sup>,  
А.В. Шиверский<sup>а,б</sup>, Ю.В. Фадеев<sup>б</sup>, С.В. Хартов<sup>б,в</sup>**  
*<sup>а</sup>Сибирский федеральный университет  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79  
<sup>б</sup>ООО «ФанНано»,  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50  
<sup>в</sup>Отдел молекулярной электроники КНЦ СО РАН  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50  
<sup>г</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ»  
Россия, 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, 5*

---

*Продемонстрирована возможность заполнения трещин самоорганизованного шаблона на основе пленок кремнезема коллоидной дисперсией одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Методика позволяет увеличить соотношение прозрачность – поверхностное сопротивление пленок ОУНТ посредством их структурирования и капиллярного уплотнения. Показана возможность управления растрескиванием шаблона для получения оптимальной геометрии, позволяющей иметь качественные воспроизводимые структурированные пленки ОУНТ. Полученные образцы структурированных пленок ОУНТ имеют прозрачность на 4-5 % выше, чем у сплошных пленок ОУНТ, при близком поверхностном сопротивлении.*

*Ключевые слова: прозрачные проводящие покрытия, однослойные углеродные нанотрубки, самоорганизованный кремнеземный шаблон.*

---

### **Введение**

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают большим потенциалом применения в электронике [1, 2]. Одной из наиболее перспективных областей, где ОУНТ могут раскрыть свои преимущества, является изготовление оптически прозрачных проводящих пленок [3, 4]. На данный момент наилучшие показатели составляют 110-250 Ом/кв при оптической прозрачности 80-85 % [3], а для широкого практического применения поверхностное сопротивление необходимо снизить до 50-100 Ом/кв. Высокое значение сопротивления пленки ОУНТ связано с наличием контактных сопротивлений нанотрубка – нанотрубка, которое можно уменьшить либо введением дополнительного полимерного связывающего «агента», в качестве которых наиболее часто используют поли(3,4-этилендиокситиофен) поли(стиролсульфонат) (ПЭДОТ:ПСС) или полианилин (ПАНИ) [5, 6], либо капиллярным прессованием [3]. Также предлагалась попытка увеличить соотношение прозрачность–проводимость наноструктурированием [7] пленки ОУНТ при взаимодействии с коллоидным кристаллом. Данный метод интересен с методологической стороны и является сложномасштабируемым для образцов приемлемой площади.

В настоящей работе предлагается методика формирования структурированных пленок ОУНТ посредством ультразвукового распыления водного коллоида ОУНТ на шаблон, полученный в результате самоорганизованного растрескивания пленки кремнезема.

### Синтез образцов и методика эксперимента

Процесс формирования структурированной пленки ОУНТ состоит из нескольких этапов: первый – нанесение золя на подложку. Золь наносился на стеклянные подложки при помощи стержня Мейера [8]. В качестве материала шаблона использовался золь кремнезема. Для получения золя кремнезема смешивались 3 мл тетраэтоксисилана (ТЭОС), 1,5 мл этанола, 1,5 мл воды и 0,1 мл соляной кислоты. Полученный прекурсор имел pH, равный 1. Расчетные толщины жидких пленок составляли 36,6 и 25,2 мкм. Второй этап – образование трехмерного геля с резким увеличением вязкости системы и квазиупорядоченное растрескивание пленки геля [9]. На данной стадии происходит формирование пространственной сетки геля. На рис. 1 показаны шаблоны с толщиной жидкой пленки золя 36,6 мкм (а) и 25,2 мкм (б). Статистической обработкой определены основные параметры шаблонов: шаблон А имеет средний размер кремнеземного кластера ( $97,5 \pm 49,5$ ) мкм и среднюю ширину трещины ( $18,8 \pm 5,1$ ) мкм, шаблон Б соответственно ( $70,1 \pm 25,3$ ) мкм и ( $8,4 \pm 3,6$ ) мкм. Третий этап – ультразвуковое распыление коллоида ОУНТ на самоорганизованные шаблоны. Пленки ОУНТ формировались ультразвуковым распылением коллоидной системы вода–ОУНТ–цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), подробно методика описана в работе [10]. Использована нанотрубная паста, полученная методом электродугового испарения на катализаторе Ni/Ус содержание ОУНТ порядка 90 % (ИПХФ РАН, ООО «Углерод ЧГ»). На подложках из щелочного стекла площадью 1,5-2,5 см<sup>2</sup> формировались пленки ОУНТ четырех толщин (50, 100, 150 и 200 итераций). Четвертый этап – селективное удаление кремнеземных кластеров с избытком ОУНТ липкой лентой.

Для удаления следов ЦТАБ готовые пленки ОУНТ отжигались на воздухе при 400 °С в течение 5 мин. Затем они подвергались дырочному допированию обработкой в парах азотной кислоты в течение 1 ч. Допирование позволяет увеличить проводимость пленок в 7–8 раз, что согласуется с работой [10].

Макроструктура структурированных пленок ОУНТ и шаблонов изучалась при помощи оптического микроскопа. Для исследования микроструктуры пленок ОУНТ использовался

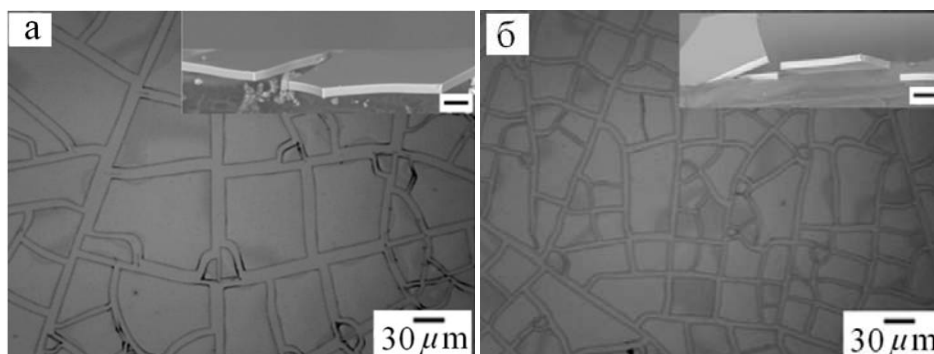


Рис. 1. Микроизображения шаблонов и их сколов: а – шаблон А; б – шаблон Б

сканирующий электронный микроскоп Hitachi S 5500. Поверхностное сопротивление пленок измерялось двухконтактным методом. Измерения оптического пропускания пленок в диапазоне 400–2000 нм производились при помощи спектрофотометра Shimadzu UV 3600.

### Результаты и обсуждение

После удаления кремнеземных кластеров, покрытых ОУНТ, и отжига системы на стеклянной подложке остаётся перколированная сетка из нанотрубных дорожек. На рис. 3 показаны микроструктурированные пленки ОУНТ толщиной 200 итераций на шаблонах двух типов.

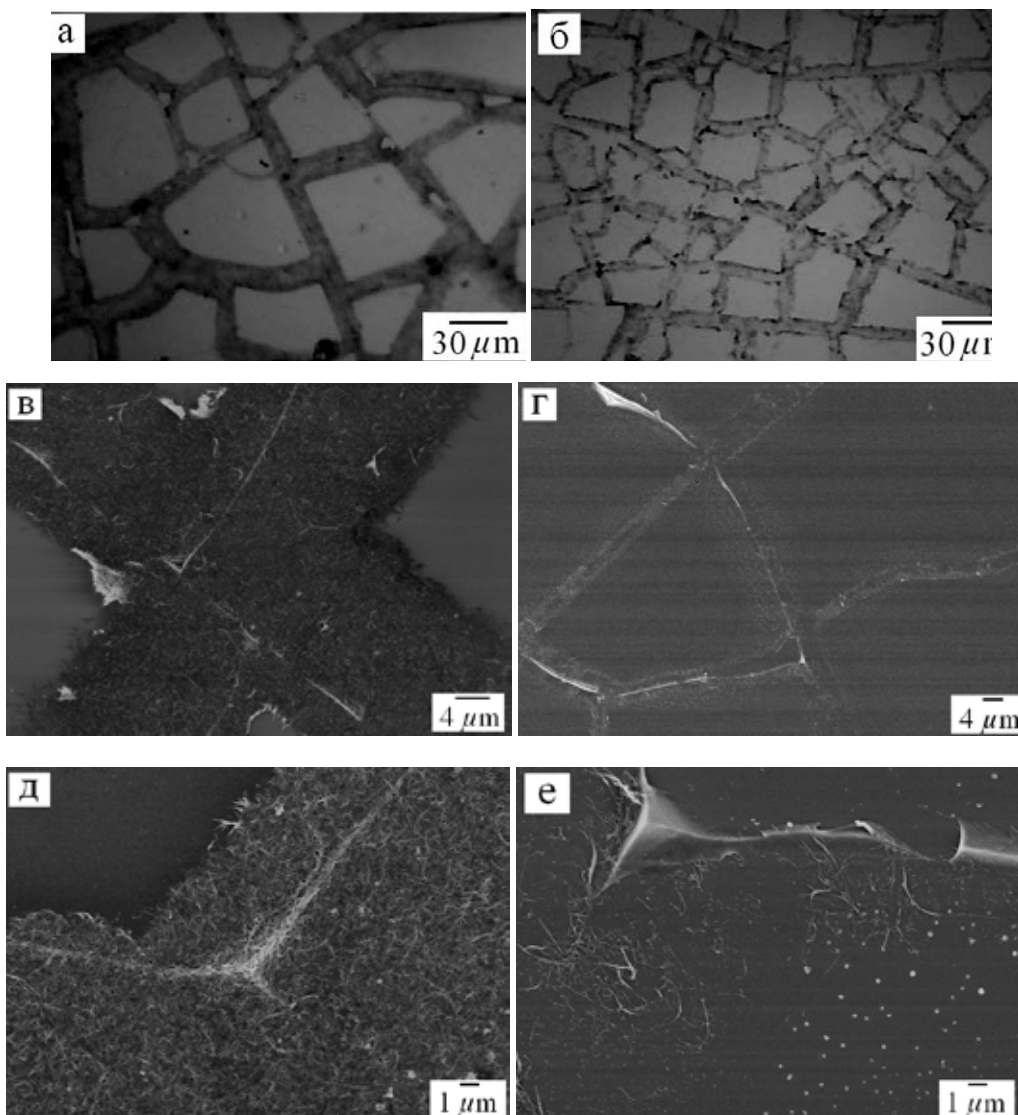


Рис. 2. Результаты удаления кремнеземных кластеров с образцов толщиной 200 итераций: а, в, д – микроизображения структурированной пленки ОУНТ при различных увеличениях на основе шаблона А; б, г, е – микроизображения структурированной пленки ОУНТ при различных увеличениях на основе шаблона Б

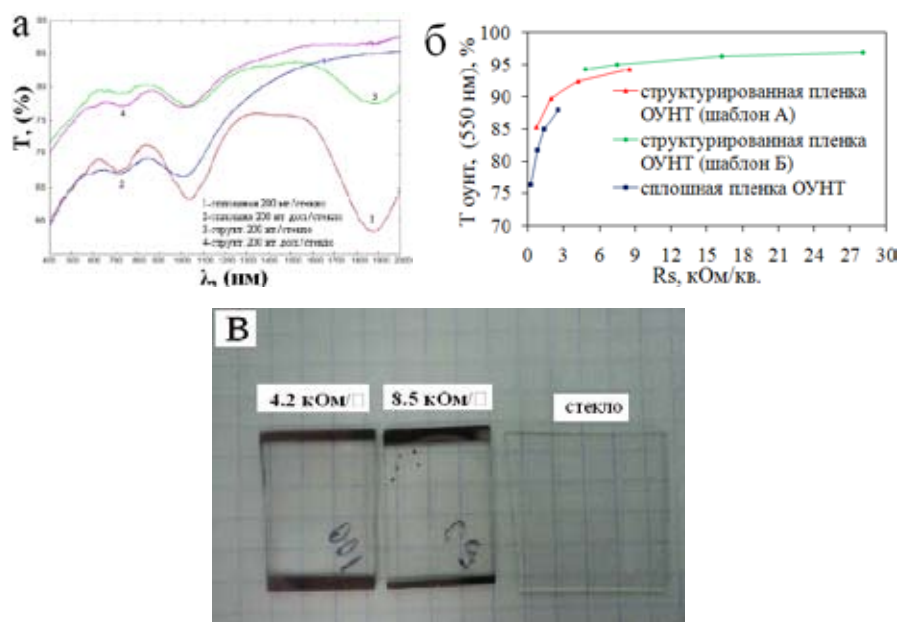


Рис. 3. Спектральная зависимость оптического пропускания сплошной пленки ОУНТ и структурированной при помощи шаблона А толщиной 200 итераций (а); зависимость оптического пропускания от величины поверхностного сопротивления для пленок трех типов (б); сравнение пленок ОУНТ толщиной 50 и 100 итераций, структурированных при помощи шаблона А с подложкой из щелочного стекла (в)

Шаблон А толщиной 7,8 мкм при средней длине нанотрубок 5 мкм позволяет получать качественные структурированные пленки ОУНТ за счет того, что нанотрубкам сложнее образоваться на его боковых гранях сплошные пленки. Толщина 4,6 мкм (шаблон Б) приводит к формированию сплошных тяжей ОУНТ на некоторых гранях. Полученные структурированные пленки имеют частые разрывы, что мешает достигать значений поверхностного сопротивления менее 1 кОм/кв.

Преимуществом методики является капиллярное уплотнение ОУНТ в трещинах шаблона при испарении воды. На рис. 2в, д показана микроструктура дорожки из ОУНТ. Структурированные пленки ОУНТ более уплотнены, чем сплошные. В результате контактное сопротивление между нанотрубками понижается.

На рис. 3а представлены спектральные зависимости оптического пропускания пленок ОУНТ, структурированных шаблоном А, и сплошных пленок с толщинами 200 итераций до экспонирования парами азотной кислоты (кривые 1 и 3) и после (кривые 2 и 4). Электронным переходам между особенностями ван Хофа в плотности состояний одномерных систем соответствуют пики поглощения  $\lambda(S_{11}) = 1873$  нм и  $\lambda(S_{22}) = 1036$  нм для полупроводниковых и  $\lambda(M_{11}) = 712$  нм для металлических нанотрубок. Допирование пленок приводит к изменению спектральных зависимостей оптического пропускания: полностью пропадает пик  $S_{11}$  и значительно снижается интенсивность пика  $S_{22}$ . Причиной изменения спектров является сдвиг уровня Ферми в валентную зону, который оказывается ниже первой сингулярности ван Хофа для полупроводниковых нанотрубок. В результате происходит опустошение энергетических уровней и электронные переходы между сингулярностями ван Хофа становятся невозможны-

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

Поверхностное сопротивление пленки ОУНТ толщиной 200 итераций, структурированной шаблоном А, составляет 490 Ом/кв. В случае сплошной пленки такой же толщины поверхностное сопротивление равно 210 Ом/кв. Общая площадь, занимаемая дорожками, около 30 %, из чего можно сделать вывод, что дополнительный выигрыш порядка 100 Ом/кв для структурированной пленки ОУНТ, вероятнее всего, связан с капиллярным уплотнением ОУНТ в трещинах шаблона.

На рис. 3б представлена зависимость оптической прозрачности от величины поверхностного сопротивления. Для структурированных пленок на основе шаблона Б толщиной 200 итераций удалось добиться наименьшего поверхностного сопротивления 4,8 кОм/кв при прозрачности 94 %, высокое поверхностное сопротивление объясняется большим количеством дефектов, связанных с разрывом дорожек. Преимущество структурированных пленок проявляется при сравнении пленки ОУНТ (шаблон А) толщиной 200 итераций, имеющей поверхностное сопротивление 494 Ом/кв при прозрачности 85,4 %, и сплошной пленки ОУНТ толщиной 150 итераций, имеющей поверхностное сопротивление 648 Ом/кв при прозрачности 81,2 %.

Для демонстрации работоспособности полученных пленок была собрана электрохромная ячейка на основе коммерческой полимерной электрохромной композиции толщиной 1520 мкм (ООО «iGlass», Новосибирск). Структурированные пленки ОУНТ (шаблон А) толщиной 200 итераций, имеющие поверхностное сопротивление 494 и 537 Ом/кв соответственно, тестировались в качестве электродных материалов в электрохромном сэндвиче. Исходная прозрачность электрохромной ячейки на длине волны 550 нм составила 60 %.

При подаче напряжения 4,5 В ячейка окрашивается в насыщенный синий цвет в течение 35 с. Полярность первичного импульса значения не имеет, так как электрохромный эффект протекает во всем объеме сэндвича, а не на одном из электродов, как в слоистых электрохромных ячейках [11]. При смене полярности происходит обесцвечивание ячейки за 40 с. На рис. 4а показано обесцвеченное и окрашенное состояния электрохромной ячейки. Важным фактом является то, что в процессе окрашивания ячейки нет градиентной цветовой структуры, связанной с сетчатостью электродов. На рис. 4б изображены спектральные зависимости оптического пропускания электрохромной ячейки в обесцвеченном и окрашенном состояниях, разность оптического пропускания наблюдается на длине волны 550 нм и составляет 56 %.

### Заключение

В статье предложена методика повышения прозрачности пленок ОУНТ путем структурирования при помощи самоорганизованного кремнеземного шаблона. Показана возможность управления геометрией шаблона, позволяющая получать качественные воспроизводимые структурированные пленки ОУНТ. Полученные образцы структурированных пленок ОУНТ при близком поверхностном сопротивлении имеют прозрачность на 45 % выше относительно сплошных пленок. Лучшие образцы имеют поверхностное сопротивление 494 Ом/кв при прозрачности 85,4 %. Продемонстрирована работоспособность структурированных пленок ОУНТ в качестве электродов в полимерной электрохромной ячейке. Электроды позволяют получать

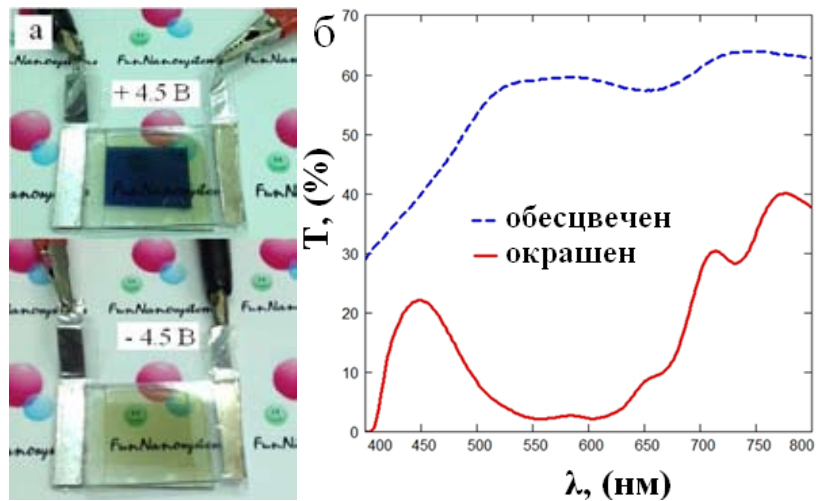


Рис. 4. Окрашенное и обесцвеченное состояние электрохромного сэндвича с электродами на основе структурированных пленок ОУНТ, сформированных при помощи шаблона А (а); спектральные зависимости окрашенного и обесцвеченного состояний электрохромного сэндвича (б)

однородное окрашивание электрохромной композиции и показывают высокую стабильность в агрессивных условиях окислительно-восстановительных процессов.

#### Список литературы

- [1] Jeong M., Lee K., Choi E., Kim A. etc. *Nanotechnology*, 2012, 23, 505203.
- [2] Svensson J. and Campbell E.E.B. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110, 111101.
- [3] Kaskela A., Nasibulin A.G., Timmermans M.Y. etc. *Nano Lett.*, 2010, 10, 4349.
- [4] Wang Y., Di C., Liu Y. etc. *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4442.
- [5] Alshammari A. S., Shkunov M., Silva S. Ravi P. *Colloid Polym. Sci.*, 2014, 292, 661.
- [6] Емельянов А.В., Ахмадишина К.Ф., Ромашкин А.В. и др. *Письма в ЖТФ*, 2015, 41(2), 87 [Emel'ianov A.V., Akhmadishina K.F., Romashkin A.V. etc. *Technical Physics Letters*, 2015, 41(2), 87]
- [7] Kim M.H., Choi J.-Y., Choi H. K. etc. *Adv. Mater.*, 2008, 20, 457.
- [8] Jeong S., Hu L., Lee H.R. etc. *Nano Lett.*, 2010, 10, 2989.
- [9] Яхно Т.А., Яхно В.Г. *Журн. техн. физики*, 2009, 79(8), 133 [Iakhno T.A., Iakhno V.G. *Technical Physics*, 2009, 79(8), 133]
- [10] Воронин А.С., Иванченко Ф.С., Симунин М.М. и др. *Журнал СФУ. Техника и технология*, 2015, 8(2), 146 [Voronin A.S., Ivanchenko F.S., Simunin M.M. etc. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 2015, 8(2), 146]
- [11] Liao C.-C., Chen F.-R., Kai J.-J. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91.