

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.47:544.018:544.3.032.7

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.23-36

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОГО ПРОВОДЯЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ СЕТЕЙ ПЛАТИНЫ

*Г.Р. Низамеева<sup>1,2</sup>, И.Р. Низамеев<sup>1</sup>, М.К. Кадилов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, 420088, Россия*

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
г. Казань, 420015, Россия*

### Аннотация

В работе рассмотрен способ определения типа электропроводности ранее разработанного композиционного оптически прозрачного проводящего покрытия на основе ориентированных сетей платины, внедренных в полимерную матрицу. Электропроводящие прозрачные покрытия для устройств с сенсорными экранами представляют огромный интерес, и эта область в настоящее время активно развивается. Главная тенденция – поиск альтернативы для массово используемого оксида индия-олова (ИТО), который имеет ряд недостатков: в первую очередь, это отсутствие гибкости покрытия. Решение этой проблемы в современных научных работах видится в использовании различных композиционных материалов металл – полимер. Такой материал должен обладать хорошей прозрачностью в оптическом диапазоне и низким значением поверхностного сопротивления. Однако тип проводимости материала может определяться как полимерной матрицей, так и металлическим каркасом. Тип проводимости будет определять электрофизические свойства композиционного материала, поэтому важно корректно его идентифицировать. В работе представлена система для проведения таких исследований. В основе методики лежит исследование температурной зависимости поверхностного сопротивления материала.

**Ключевые слова:** токопроводящее покрытие, оптическая прозрачность, металлические сети, ориентированные системы, платина, поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат, полимерная матрица, проводимость

### Введение

В 2010-х годах из-за возможности применения во многих приложениях сети металлических нанопроводов вызвали особый интерес исследователей [1-3]. Эти наноструктуры состоят из ориентированных или случайно ориентированных взаимосвязанных металлических нанопроводов, нанесенных на различные подложки, например стеклянные, полимерные, текстильные или бумажные [4]. Диаметр металлических нанопроводов обычно находится в диапазоне от 10 до 200 нм, длина – в диапазоне от 5 до 100 мкм, а соотношение сторон больше чем 10 [5].

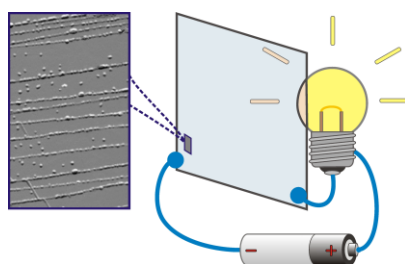


Рис. 1. Ориентированные сети на стекле – оптически прозрачное проводящее покрытие

На сегодняшний день известны металлические нанопровода на основе серебра Ag [6–8], меди Cu [9, 10], золота Au [11–13], платины Pt, никеля Ni [14, 15] и цинка Zn [16]. Эти металлы сохраняют свою высокую электропроводность даже при переходе из объемного материала в наноразмерные структуры. Металлические нанопровода можно разделить на две основные категории: случайно расположенные и упорядоченные (ориентированные). Первые получают растворными методами, которые обеспечивают высокую производительность. Однако полученные таким образом случайные нанопровода во многих устройствах приводят к утечке тока, что снижает производительность устройств [17–19]. По сравнению со случайными, упорядоченные металлические нанопровода за счет ориентированности и периодичности обеспечивают однородный перенос заряда. Однако для получения ориентированных нанопроводов металлов используются такие сложные технологии, как самоорганизация [20], литография [21, 22], прямое лазерное письмо [23] и электрохимическое осаждение [24, 25], которые пока не являются масштабируемыми.

В настоящей работе для синтеза ориентированных нанопроводов металлов предлагается использовать метод химического осаждения металла из жидкой фазы. По сравнению с вышеупомянутыми способами данный метод имеет существенные преимущества. Он является простым, доступным и масштабируемым, позволяющим получать высокочистые продукты с хорошей воспроизводимостью. Ранее на основе данного метода нами были синтезированы ориентированные нанопровода платины [26–28] и разработана методика создания оптически прозрачного токопроводящего покрытия на основе синтезированных нанопроводов. Как известно, оптически прозрачные токопроводящие покрытия являются важной составляющей оптоэлектронных приборов и применяются в качестве прозрачных электродов в таких устройствах, как солнечные батареи, органические светодиоды и др. Для синтеза ориентированных нанопроводов платины в качестве исходного реагента использовали водный раствор гексахлороплатиновой кислоты при определенной концентрации. В качестве подложки использовали стекло. Мицеллярный шаблон поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ), который формируется на границе раздела вода – стекло за счет процессов самоорганизации в реакционной смеси [29–31], использовали для конструирования платиновых нанопроводов из наночастиц, образовавшихся в ходе реакции восстановления металла из раствора кислоты. В результате синтеза на поверхности стеклянной подложки была получена сеть из ориентированных нанопроводов платины. Основная концепция работы схематически представлена на рис. 1.

В ходе исследований было установлено, что платиновый слой на стеклянной подложке обладает хорошей оптической прозрачностью (под прозрачностью подразумевается коэффициент пропускания света на длине волны 550 нм) и токопроводимостью. Нанопровода на стекле были покрыты тонким слоем проводящего полимера – поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната (PEDOT:PSS). Это делалось для увеличения механической прочности нанопроводов, улучшения адгезии к поверхности и формирования единого равномерного слоя на стекле. В результате был получен композиционный материал, который состоит из металлического каркаса и полимерной матрицы. Прозрачность покрытия при этом не нарушалась. Изучены также зависимости поверхностного сопротивления и оптической прозрачности полученного покрытия от количества используемого металла.

В последние годы активно разрабатываются нанокompозитные материалы на основе высокомолекулярных соединений, содержащих различные наноструктуры металлов. Такие композиты можно использовать для создания материалов нового поколения с уникальными свойствами, в частности оптического назначения. Как было отмечено выше, разработанное нами оптически прозрачное токопроводящее покрытие представляет собой нанокompозитный материал, состоящий из проводящего полимера и нанопроводов платины, который может применяться в качестве прозрачного электрода. Известно, что проводимость таких композитных материалов складывается из проводимости полимерной фазы и металлических структур, и изучению этого вопроса посвящено достаточное количество работ. Однако вопрос о типе проводимости и вкладе компонентов системы в проводимость конечного материала остается дискуссионным и представляет большой интерес.

Как известно, электропроводящие полимеры могут самостоятельно использоваться в качестве токопроводящего материала. К тому же они обладают уникальными свойствами, такими как легкость, гибкость и способность принимать заданную форму. Однако, несмотря на эти свойства, материалы, изготовленные только из электропроводящего полимера, демонстрируют плохую проводимость и это существенно затрудняет их применение в качестве оптически прозрачного токопроводящего покрытия. К тому же они подвержены фотодеструкции, в результате которой ухудшаются механические свойства полимера и прозрачность и повышается поверхностное сопротивление. Поскольку прозрачные проводящие полимеры используются в качестве прозрачных электродов в устройствах, где требуется визуальный доступ через изделие, фотостарение является крайне нежелательным. Поэтому обычно в полимерную матрицу внедряют наночастицы металлов или оксидов металлов [32], которые увеличивают проводимость и стабильность материала. В рамках настоящей работы в полимерную матрицу проводящего полимера были внедрены ориентированные нанопровода платины. Наряду с тем что металлические нанопровода платины играют роль армирующего наполнителя, сам полимер выступает в роли защитного покрытия, улучшающего механические свойства нанопроводов и адгезию к поверхности подложки.

Целью настоящей работы является определение типа проводимости разработанного покрытия, так как металл-полимерные нанокompозиты представляют

особый интерес и считаются перспективным классом материалов, которые способны сочетать в себе свойства полимерной фазы со свойствами металлических нанопроводов.

### 1. Результаты и их обсуждение

В качестве проводящей полимерной матрицы был выбран поли(3,4-этилендиокситиофен)полистиролсульфонат (PEDOT:PSS). PEDOT:PSS представляет собой хорошо известный и коммерчески доступный проводящий полиэлектролитный комплекс. Он состоит из полимерной смеси двух иономеров: 3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) (рис. 2) и полистиролсульфоновой кислоты (PSS). PEDOT, несмотря на хорошую прозрачность и проводимость, плохо растворяется в воде. Именно данная проблема привела к разработке комплекса PEDOT:PSS, состоящего из положительно заряженного и *p*-допированного PEDOT и отрицательно заряженного и водорастворимого PSS.

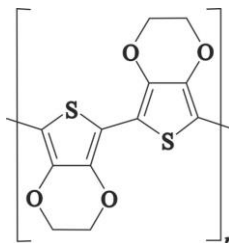


Рис. 2. Структурная формула PEDOT

Из-за тесной ассоциации двух полиэлектролитов PEDOT:PSS имеет сложную структуру. Как показано на рис. 3, PEDOT:PSS состоит из положительно заряженных сопряженных цепей PEDOT и отрицательно заряженных цепей PSS. Данный комплекс является стабильным, хорошо растворимым в воде, легко распределяется на поверхности, позволяя при этом получать равномерные полимерные пленки и покрытия [33], сочетающие в себе хорошие оптические и электрические свойства.

В полученном интерполимерном комплексе PSS обеспечивает водорастворимую матрицу для PEDOT и выступает в качестве допанта. Известно, что PEDOT является полимером с сопряженными  $\pi$ -связями. Наличие таких связей и является причиной электропроводности. Однако в невозбужденном состоянии электронная структура сопряженных полимеров находится в равновесии и проводимость мала. Для увеличения проводимости их допируют, то есть внедряют компенсирующие заряд-ионы, которые нарушают равновесное состояние электронного облака. В результате введения PSS электронное облако PEDOT стягивается, ширина запрещенной зоны уменьшается и PEDOT становится проводящим полимером *p*-типа.

Несмотря на широкое применение PEDOT:PSS во многих областях, изучению электрических свойств и типу проводимости этого полимера уделялось недостаточно внимания, хотя при изучении свойств композитных материалов на основе металлического каркаса и полимерной матрицы особый интерес представляет как раз тип и механизм токопроводимости компонентов. Изучение типа

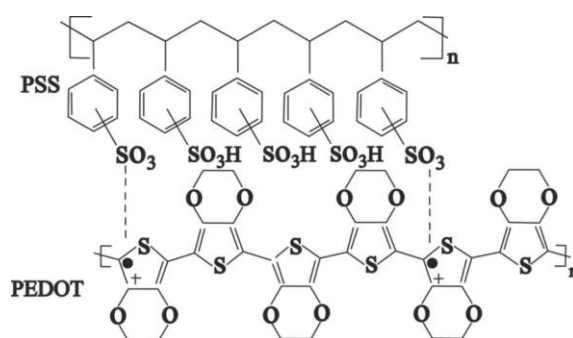


Рис. 3. Структурная формула интерполимерного комплекса PEDOT:PSS

и механизма проводимости проводится для определения, какой компонент композита вносит больший вклад в токопроводимость конечного материала. Известно, что тип проводимости можно определить, зная температурную зависимость сопротивления материала. При этом следует отдельно рассмотреть температурную зависимость сопротивления полимерной матрицы, то есть PEDOT:PSS, и металлических нанопроводов платины.

Согласно литературным данным, для проводящих полимеров зависимость сопротивления от температуры не является линейной, и температурную зависимость сопротивления проводящих полимеров можно описать с помощью степенного закона, называемого законом Мотта [34]:

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

Для определения типа проводимости экспериментально определяют температурную зависимость проводимости проводящих полимеров и методом наименьших квадратов подбирают степень функции, для которой отклонение от экспериментальных данных будет минимальным. Степень функции показывает, какой механизм проводимости преобладает в данном проводящем полимере. Туннельный переход между локализованными состояниями соответствует степени функции, равной 0.5, а прыжковая модель с переменной длиной прыжка описывается функцией со степенью 0.4. Однако в разных источниках эти значения могут отличаться, поскольку точной модели, описывающей механизм токопроводимости в сопряженных полимерах, нет. В немногочисленных работах, посвященных исследованию температурной зависимости проводимости проводящих полимеров, для различных температурных диапазонов авторы получают разные результаты. Например, в [35] для диапазона температур от 300 К до 6 К для PEDOT:PSS получена следующая зависимость:

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

Как мы видим, полученная зависимость является нелинейной, и степень функции  $\alpha$  принимает значение 0.5. Опираясь на полученные данные, авторы [35] объясняют проводимость в PEDOT:PSS туннельными переходами электронов. В работе [36] авторы исследовали проводимость PEDOT:PSS в интервале температур 300–460 К. Полученные температурные зависимости сопротивления оказались тоже нелинейными. После аппроксимации полученной зависимости при температурах выше 300 К методом наименьших квадратов авторами была подобрана

степень функции  $\alpha$ , равная 0.4, соответствующая прыжковой модели проводимости с переменной длиной прыжка. Несмотря на то что полученные результаты в [35] и [36] отличаются, согласно другим работам [37, 38], наиболее подходящей моделью проводимости для PEDOT:PSS является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка.

Определение типа проводимости металлического каркаса на основе нанопроводов платины не представляет сложностей, поскольку для металлов, как известно, температурная зависимость сопротивления является линейной, то есть с увеличением температуры сопротивление металлов растет. Таким образом, исследование электрических свойств композиционного материала в зависимости от температуры и сравнение полученных данных с данными для металлов и чистых проводящих полимеров позволят определить тип проводимости материала в целом.

Характер зависимости сопротивления от температуры был нами выбран в качестве критерия при определении природы электропроводности. Рабочий диапазон температур для разработанного материала соответствует интервалу от  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Поэтому целесообразным выглядит выбор диапазона для исследований от 240 К до 300 К. Согласно классической теории электропроводности, в данном диапазоне для металлов наблюдается линейный рост сопротивления. В случае преобладания полимера в создании электропроводности следует ожидать экспоненциальную зависимость. Вероятным также является наблюдение некоторой суперпозиции с образованием смешанного типа, который будет характеризоваться более сложной формой зависимости.

Изучение температурной зависимости значения поверхностного сопротивления разработанного покрытия проводили введением в термоизоляционную камеру всей измерительной части четырехзондовой измерительной установки вместе с изучаемым образцом. Регулирование и стабилизация температуры в камере достигались с помощью специальной системы (рис. 4), сконструированной на базе терморегулирующей установки фирмы Bruker (модель В VT 1000). Основным механизмом создания атмосферы с нужной температурой в термоизоляционной камере – подача потока газа (азота) с регулируемой скоростью и температурой. Поток газообразного азота создается испарением жидкого азота из сосуда Дьюара. Электронный блок установки В VT 1000 управляет напряжением на двух нагревателях: первый отвечает за скорость испарения жидкого азота и превращение его в газ, второй – за последующий подогрев созданного потока азота. Данный электронный блок является ПИД регулятором, контролирующим температуру внутри камеры. Поток газа в камеру попадает через специальную термоизолированную трубку, соединенную с сосудом Дьюара. Измерение температуры блоком управления осуществляется с помощью термопары. Термопара располагается в непосредственной близости к исследуемому образцу, но не касается его. В дополнение к этому в камеру вводится ртутный термометр. Установление термодинамического равновесия в камере определялось по выравниванию значений температур на термометре и термопаре. Измерение значений поверхностного сопротивления производилось только после установления равновесия.

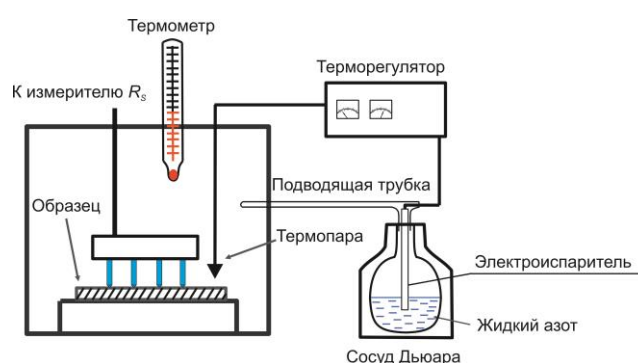


Рис. 4. Схема установки для измерения температурной зависимости поверхностного сопротивления оптически прозрачного токопроводящего покрытия

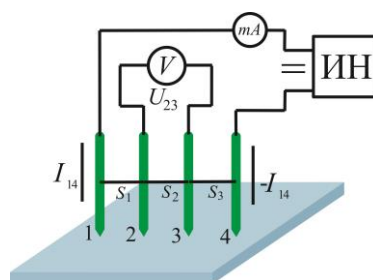


Рис. 5. Четырехзондовый метод измерения значений поверхностного сопротивления

Для измерения значений поверхностного сопротивления полученного материала использовался стандартный метод Ван дер Пау (четырёхзондовый метод измерения) (рис. 5).

Суть метода состоит в следующем: к поверхности образца подводятся четыре металлических зонда (как правило, изготавливаются из золота), которые расположены вдоль одной линии. Добиваются того, чтобы площадь области контакта зонда с поверхностью была минимальной. Для осуществления неразрушающего измерения важным является использование «мягких» зондов, не вызывающих изменений на поверхности образца. Реализация мягкого контакта производится разными способами и зависит от типа конструкции измерительной головки установки. Измерение падения напряжения между электродами 2 и 3 производится при пропускании электрического тока через электроды 1 и 4.

Для получения корректных значений измеряемой величины важно сохранять расстояние между электродами равными. При известных  $I_{14}$  и  $U_{23}$  (ток от точки 1 к точке 4 и напряжение между электродами 2 и 3 соответственно (рис. 5)) значение поверхностного сопротивления  $R_s$  рассчитывается по формуле

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U_{23}}{I_{14}}.$$

На основе соответствующих значений падений напряжения при фиксированном токе и рассчитаны значения  $R_s$  при разных температурах (рис. 6). Для корректного измерения  $R_s$  в термоизоляционную камеру помещалась вся измерительная головка четырехзондового измерителя вместе с исследуемым образцом. Все электрические измерения осуществлялись при помощи потенциостата Elins

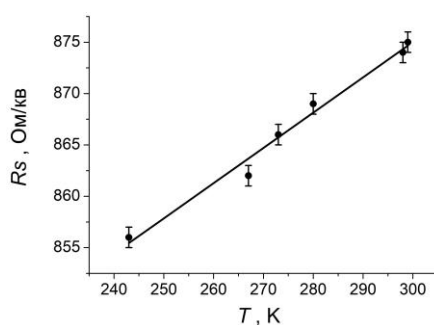


Рис. 6. Зависимость поверхностного сопротивления изучаемого покрытия на основе наносетей платины от температуры

P-20X (Electrochemical Instruments, Россия) под управлением персонального компьютера. Каждое значение  $R_s$  определялось из трех измерений. В качестве результирующего принималось среднее арифметическое значение. Для доверительной вероятности 0.95 длина доверительного интервала не превышает 2 Ом/кв (рис. 6).

Таким образом, экспериментально было установлено, что с увеличением температуры поверхностное сопротивление исследуемого композиционного материала линейно растет. Линеаризация набора экспериментальных точек по методу наименьших квадратов дает график с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным 0.34. Погрешность линеаризации составляет меньше 1%. Это позволяет считать, что композиционное покрытие характеризуется преимущественно металлической проводимостью, обусловленной металлическим каркасом из платины.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

#### Литература

1. *Ginley D.S., Perkins J.D.* Transparent conductors // Handbook of Transparent Conductors / Ed. by D. S. Ginley. – N. Y.; Heidelberg; Dordrecht; London: Springer, 2011. – P. 1–26.
2. *Wager J.F., Keszler D.A., Presley R.E.* Transparent Electronics. – N. Y.: Springer, 2008. – vii, 212 p.
3. *Степанов А.А., Смирнов А.Г.* Структура, морфология и электрофизические свойства прозрачных наносетчатых пленок алюминия // Докл. Белорус. гос. ун-та информатики и радиоэлектроники. – 2012. – Вып. 5. – С. 21–27.
4. *Hotovy J., Hüpkens J., Böttler W., Marins E., Spiess L., Kups T., Smirnov V., Hotovy I., Kováč J.* Sputtered ITO for application in thin-film silicon solar cells: Relationship between structural and electrical properties // Appl. Surface Sci.. – 2013. – V. 269. – P. 81–87. – doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.180.
5. *López-Naranjo E.J., González-Ortiz L.J., Apátiga L.M., Rivera-Muñoz E.M., Manzano-Ramírez A.* Transparent electrodes: A review of the use of carbon-based nanomaterials // J. Nanomater. – 2016. – V. 2016. – Art. 4928365. – doi: 10.1155/2016/4928365.
6. *Yang Ch.-W., Park J.-W.* The cohesive crack and buckle delamination resistances of indium tin oxide (ITO) films on polymeric substrates with ductile metal interlayers // Surf. Coat. Technol. – 2010. – V. 204, No 16–17. – P. 2761–2766. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.033.
7. *Dodabalapur A.* Organic and polymer transistors for electronics // Mater. Today. – 2006. – V. 9, No 4. – P. 24–30. – doi: 10.1016/S1369-7021(06)71444-4.



8. Lee J., Lee P., Lee H., Lee D., Lee S.S., Ko S.H. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4, No 20. – P. 6408–6414. – doi: 10.1039/C2NR31254A.
9. Park S., Vosguerichian M., Bao Z. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5, No 5. – P. 1727–1752. – doi: 10.1039/C3NR33560G.
10. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene // *Nature*. – 2012. – V. 490, No 7419. – P. 192–200. – doi: 10.1038/nature11458.
11. Ji Q., Zhang Y., Zhang Y., Liu Z. Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: Engineered substrates from amorphous to single crystalline // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44, No 9. – P. 2587–2602. – doi: 10.1039/C4CS00258J.
12. Ho M.D., Liu Y., Dong D., Zhao Y., Cheng W. Fractal gold nanoframework for highly stretchable transparent strain-insensitive conductors // *Nano Lett.* – 2018. – V. 18, No 6. – P. 3593–3599. – doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00694.
13. He K., Jiang Y., Wang T., Liu Z., Wang M., Pan L., Chen X. Assemblies and composites of gold nanostructures for functional devices // *Aggregate*. – 2022. – V. 3, No 4. – Art. e57. – doi: 10.1002/agt2.57.
14. Shang L., Zhao Y., Kong X.Y., Shi R., Waterhouse G.I., Wen L., Zhang T. Underwater superaerophobic Ni nanoparticle-decorated nickel–molybdenum nitride nanowire arrays for hydrogen evolution in neutral media // *Nano Energy*. – 2020. – V. 78. – Art. 105375. – doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105375.
15. Sofiah A.G.N., Samykano M., Kadirgama K., Mohan R.V., Lah N.A.C. Metallic nanowires: Mechanical properties – theory and experiment // *Appl. Mater. Today*. – 2018. – V. 11. – P. 320–337. – doi: 10.1016/j.apmt.2018.03.004.
16. Vossen J.L. Transparent conducting films // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1976. – V. 13, No 1. – P. 116. – doi: 10.1116/1.568875.
17. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent conductors – a status review // *Thin Solid Films*. – 1983. – V. 102, No 1. – P. 1–46. – doi: 10.1016/0040-6090(83)90256-0.
18. Fraser D.B., Cook H.D. Highly conductive, transparent films of sputtered  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$  // *J. Electrochem. Soc.* – 1972. – V. 119, No 10. – Art. 1368. – doi: 10.1149/1.2403999.
19. Haacke G. Transparent electrode properties of cadmium stannate // *Appl. Phys. Lett.* – 1976. – V. 28, No 10. – P. 622–623.
20. Haacke G. Evaluation of cadmium stannate films for solar heat collectors // *Appl. Phys. Lett.* – 1977. – V. 30, No 8. – P. 380–381. – doi: 10.1063/1.89439.
21. Krishnakumar V., Ramamurthi K., Kumaravel R., Santhakumar K. Preparation of cadmium stannate films by spray pyrolysis technique // *Curr. Appl. Phys.* – 2009. – V. 9, No 2. – P. 467–471. – doi: 10.1016/j.cap.2008.04.006.
22. Степанов А. Л. Плазменная нанооптика на поверхности металла // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки*. – 2010. – Т. 152, кн. 3. – С. 148–156.
23. Aranovich J., Ortiz A., Bube R.H. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications // *J. Vacuum Sci. Technol.* – 1979. – V. 16, No 4. – P. 994–1003. – doi: 10.1116/1.570167.
24. Minami T. New *n*-type transparent conducting oxides // *MRS Bull.* – 2000. – V. 25, No 8. – P. 38–44. – doi: 10.1557/mrs2000.149.
25. Minami T., Nanto H., Takata S. Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 23, No 5A. – Art. L280. – doi: 10.1143/JJAP.23.L280.

26. *Nizameeva G.R., Nizameev I.R., Nefedev E.S., Kadirov M.K.* Optical transparency and conductivity of oriented platinum nanonetworks on a glass // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2020. – V. 1695, No 1. – Art. 012007. – doi: 10.1088/1742-6596/1695/1/012007.
27. *Nizameev I., Nizameeva G., Kadirov M.* Transparent conductive layer based on oriented platinum networks // *ChemistrySelect.* – 2019. – V. 4, No 46. – P. 13564–13568. – doi: 10.1002/slct.201904293.
28. *Nizameev I.R., Nizameeva G.R., Kadirov M.K.* Optically transparent conductive layer based on oriented metal networks // *J. Phys: Conf. Ser.* – 2019. – V. 1410, No 1. – Art. 012038. – doi: 10.1088/1742-6596/1410/1/012038.
29. *Kadirov M.K., Nizameev I.R., Zakharova L.Y.* Platinum nanoscale lattice on a graphite surface using cetyltrimethylammonium bromide hemi- and precylindrical micelle templates // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, No 20. – P. 11326–11335. – doi: 10.1021/jp211826x.
30. *Kadirov M.K., Litvinov A.I., Nizameev I.R., Zakharova L.Y.* Adsorption and pre-micellar aggregation of CTAB molecules and fabrication of nanosized platinum lattice on the glass surface // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118, No 34. – P. 19785–19794. – doi: 10.1021/jp503988a.
31. *Nizameev I.R., Muscat A.J., Motyakin M.V., Grishin M.V., Zakharova L.Y., Nizameeva G.R., Kadirov M.K.* Surfactant templated oriented 1-D nanoscale platinum and palladium systems on a modified silicon surface // *Nano-Struct. Nano-Objects.* – 2019. – V. 17. – P. 1–6. – doi: 10.1016/j.nanoso.2018.10.004.
32. *Алтунин К.К.* Гигантское усиление света в металлических нанокластерах и наноагрегатах в нанокompозитном покрытии солнечных панелей // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки.* – 2010. – Т. 152, кн. 3. – С. 19–26.
33. *Kirchmeyer S., Reuter K.* Scientific importance, properties and growing applications of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15, No 21. – P. 2077–2088. – doi: 10.1039/B417803N.
34. *Почтенный А.Е., Мусевич А.В., Долгий В.К.* Особенности температурной зависимости проводимости композитных пленок PEDOT:PSS-металлические наночастицы // *Труды Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. 3: Физ.-матем. науки и информатика.* – 2011. – Вып. 6. – С. 60–62.
35. *Aleshin A.N., Williams S.R., Heeger A.J.* Transport properties of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) // *Synthetic Metals.* – 1998. – V. 94, No 2. – P. 173–177.
36. *Olivare A., Cosme I., Mansurova S., Kosarev A., Martinez H.E.* Study of electrical conductivity of PEDOT:PSS at temperatures > 300 K for hybrid photovoltaic applications // *Proc. 2015 12th Int. Conf. on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE).* – IEEE, 2015. – P. 1–3. – doi: 10.1109/ICEEE.2015.7357906.
37. *Peng Y., He Z., Diyaf A., Ivaturi A., Zhang Z., Liang C., Wilson J.I.* Manipulating hybrid structures of polymer/a-Si for thin film solar cells // *Appl. Phys Lett.* – 2014. – V. 104, No 10. – Art. 103903. – doi: 10.1063/1.4867474.
38. *Hwan J.H., Ho K.D., Kim S.C., Bae T.S., Bum C.K., Yoon R.S.* Organic-inorganic hybrid thin film solar cells using conducting polymer and gold nanoparticles // *Appl. Phys Lett.* – 2013. – V. 102, No 18. – Art. 183902. – doi: 10.1063/1.4804377.

Поступила в редакцию 23.12.2022  
Принята к публикации 25.01.2023

**Низамеева Гулия Ривалевна**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории физико-химической экологии; ассистент кафедры физики

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

ул. Ак. Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия

Казанский национальный исследовательский технологический университет

ул. Карла Маркса, д. 68, Казань, 420015, Россия

E-mail: [guliya.riv@gmail.com](mailto:guliya.riv@gmail.com)

**Низамеев Ирек Рашатович**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией физико-химической экологии

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

ул. Ак. Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия

E-mail: [irek.rash@gmail.com](mailto:irek.rash@gmail.com)

**Кадиров Марсил Кахирович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химической экологии

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

ул. Ак. Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия

E-mail: [kamaka59@gmail.com](mailto:kamaka59@gmail.com)

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI

(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2023, vol. 165, no. 1, pp. 23–36

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.23-36

### Determination of a Transparent Conductive Composite Coating's Conductivity Type Based on Oriented Platinum Networks

*G.R. Nizameeva<sup>a,b\*</sup>, I.R. Nizameev<sup>a\*\*</sup>, M.K. Kadirov<sup>a\*\*\*</sup>*

<sup>a</sup>*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, 420088 Russia*

<sup>b</sup>*Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia*

E-mail: <sup>\*</sup>[guliya.riv@gmail.com](mailto:guliya.riv@gmail.com), <sup>\*\*</sup>[irek.rash@gmail.com](mailto:irek.rash@gmail.com), <sup>\*\*\*</sup>[kamaka59@gmail.com](mailto:kamaka59@gmail.com)

Received December 23, 2022; Accepted January 25, 2023

#### Abstract

This paper considers a method for determining the type of electrical conductivity of a previously developed composite transparent conductive coating based on oriented platinum networks embedded in the polymer matrix. Many researchers have recently been grappling with finding electrically conductive transparent coatings for smart devices with touch screens, particularly an alternative to the massively used indium tin oxide (ITO) having some disadvantages, the most serious of which is the lack of coating flexibility. The latter can be overcome by using various metal-polymer composites with high transparency in the optical range and low surface resistance. However, one should be aware that the type of conductivity depends on both the polymer matrix and the metal framework of a composite. This defines its electrical properties. Therefore, it is important to correctly identify and measure the electrical conductivity. The developed method is based on studying the temperature dependence of the surface resistance in the material.

**Keywords:** conductive coating, optical transparency, metal networks, oriented systems, platinum, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrenesulfonate, polymer matrix, conductivity

**Acknowledgements.** This study was performed under the state assignment to the FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences.

### Figure Captions

- Fig. 1. Oriented networks on glass – optically transparent conductive coating.  
Fig. 2. Structural formula of PEDOT.  
Fig. 3 Structural formula of the PEDOT:PSS interpolymer complex.  
Fig. 4. Unit for measuring the temperature dependence of the surface resistance of the optically transparent conductive coating.  
Fig. 5. Four-probe measuring of the surface resistance.  
Fig. 6. Temperature dependence of the surface resistance of the studied coating based on platinum nanonetworks.

### References

1. Ginley D.S., Perkins J.D. Transparent conductors. In: D.S. Ginley (Ed.) *Handbook of Transparent Conductors*. New York, Heidelberg, Dordrecht, London, Springer, 2011, pp. 1–26.
2. Wager J.F., Keszler D.A., Presley R.E. *Transparent Electronics*. New York, Springer, 2008. vii, 212 p.
3. Stsiapanau A.A., Smirnov A.G. Structure, morphology, and electrical properties of transparent nanomeshy aluminium films. *Dokl. Beloruss. Gos. Univ. Inf. Radioelektron.*, 2012, no. 5, pp. 21–27. (In Russian)
4. Hotovy J., Hüpkens J., Böttler W., Marins E., Spiess L., Kups T., Smirnov V., Hotovy I., Kováč J. Sputtered ITO for application in thin-film silicon solar cells: Relationship between structural and electrical properties. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, vol. 269, pp. 81–87. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.180.
5. López-Naranjo E.J., González-Ortiz L.J., Apátiga L.M., Rivera-Muñoz E.M., Manzano-Ramírez A. Transparent electrodes: A review of the use of carbon-based nanomaterials. *J. Nanomater.*, 2016, vol. 2016, art. 4928365. doi: 10.1155/2016/4928365.
6. Yang Ch.-W., Park J.-W. The cohesive crack and buckle delamination resistances of indium tin oxide (ITO) films on polymeric substrates with ductile metal interlayers. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, vol. 204, no. 16–17, pp. 2761–2766. doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.033.
7. Dodabalapur A. Organic and polymer transistors for electronics. *Mater. Today*, 2006, vol. 9, no. 4, pp. 24–30. doi: 10.1016/S1369-7021(06)71444-4.
8. Lee J., Lee P., Lee H., Lee D., Lee S.S., Ko S.H. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 20, pp. 6408–6414. doi: 10.1039/C2NR31254A.
9. Park S., Vosguerichian M., Bao Z. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 5, pp. 1727–1752. doi: 10.1039/C3NR33560G.
10. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for grapheme. *Nature*, 2012, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200. doi: 10.1038/nature11458.
11. Ji Q., Zhang Y., Zhang Y., Liu, Z. Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: Engineered substrates from amorphous to single crystalline. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, no. 9, pp. 2587–2602. doi: 10.1039/C4CS00258J.
12. Ho M.D., Liu Y., Dong D., Zhao Y., Cheng W. Fractal gold nanoframework for highly stretchable transparent strain-insensitive conductors. *Nano Lett.*, 2018, vol. 18, no. 6, pp. 3593–3599. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00694.
13. He K., Jiang Y., Wang T., Liu Z., Wang M., Pan L., Chen X. Assemblies and composites of gold nanostructures for functional devices. *Aggregate*, 2022, vol. 3, no. 4, art. e57. doi: 10.1002/agt2.57.
14. Shang L., Zhao Y., Kong X.Y., Shi R., Waterhouse G.I., Wen L., Zhang T. Underwater superaerophobic Ni nanoparticle-decorated nickel–molybdenum nitride nanowire arrays for hydrogen evolution in neutral media. *Nano Energy*, 2020, vol. 78, art. 105375. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105375.

15. Sofiah A.G.N., Samykano M., Kadirgama K., Mohan R.V., Lah N.A.C. Metallic nanowires: Mechanical properties – theory and experiment. *Appl. Mater. Today*, 2018, vol. 11, pp. 320–337. doi: 10.1016/j.apmt.2018.03.004.
16. Vossen J.L. Transparent conducting films. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1976, vol. 13, no. 1, p. 116. doi: 10.1116/1.568875.
17. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent conductors – a status review. *Thin Solid Films*, 1983, vol. 102, no. 1, pp. 1–46. doi: 10.1016/0040-6090(83)90256-0.
18. Fraser D.B., Cook H.D. Highly conductive, transparent films of sputtered  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ . *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, no. 10, art. 1368. doi: 10.1149/1.2403999.
19. Haacke G. Transparent electrode properties of cadmium stannate. *Appl. Phys. Lett.*, 1976, vol. 28, no. 10, pp. 622–623. doi: 10.1063/1.88589.
20. Haacke G. Evaluation of cadmium stannate films for solar heat collectors. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 30, no. 8, pp. 380–381. doi: 10.1063/1.89439.
21. Krishnakumar V., Ramamurthi K., Kumaravel R., Santhakumar K. Preparation of cadmium stannate films by spray pyrolysis technique. *Curr. Appl. Phys.*, 2009, vol. 9, no. 2, pp. 467–471. doi: 10.1016/j.cap.2008.04.006.
22. Stepanov A. L. Plasmon nano-optics on metal surface. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*, 2010, vol. 152, no. 3, pp. 148–156. (In Russian)
23. Aranovich J., Ortiz A., Bube R.H. Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979, vol. 16, no. 4, pp. 994–1003. doi: 10.1116/1.570167.
24. Minami T. New n-type transparent conducting oxides. *MRS Bull.*, 2000, vol. 25, no. 8, pp. 38–44. doi: 10.1557/mrs2000.149.
25. Minami T., Nanto H., Takata S. Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1984, vol. 23, no. 5A, art. L280. doi: 10.1143/JJAP.23.L280.
26. Nizameeva G.R., Nizameev I.R., Nefedev E.S., Kadirov M.K. Optical transparency and conductivity of oriented platinum nanonetworks on a glass. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, vol. 1695, no. 1, art. 012007. doi: 10.1088/1742-6596/1695/1/012007.
27. Nizameev I., Nizameeva G., Kadirov M. Transparent conductive layer based on oriented platinum networks. *ChemistrySelect*, 2019, vol. 4, no. 46, pp. 13564–13568. doi: 10.1002/slct.201904293.
28. Nizameev I.R., Nizameeva G.R., Kadirov M.K. Optically transparent conductive layer based on oriented metal networks. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, vol. 1410, no. 1, art. 012038. doi: 10.1088/1742-6596/1410/1/012038.
29. Kadirov M.K., Nizameev I.R., Zakharova L.Y. Platinum nanoscale lattice on a graphite surface using cetyltrimethylammonium bromide hemi- and precylindrical micelle templates. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, no. 20, pp. 11326–11335. doi: 10.1021/jp211826x.
30. Kadirov M.K., Litvinov A.I., Nizameev I.R., Zakharova L.Y. Adsorption and pre-micellar aggregation of CTAB molecules and fabrication of nanosized platinum lattice on the glass surface. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, no. 34, pp. 19785–19794. doi: 10.1021/jp503988a.
31. Nizameev I.R., Muscat A.J., Motyakin M.V., Grishin M.V., Zakharova L.Y., Nizameeva G.R., Kadirov M.K. Surfactant templated oriented 1-D nanoscale platinum and palladium systems on a modified silicon surface. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2019, vol. 17, pp. 1–6. doi: 10.1016/j.nanos.2018.10.004.
32. Altunin K.K. Giant light enhancement in metal nanoclusters and nanoaggregates in nanocomposite coating of solar panels. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*, 2010, vol. 152, no. 3, pp. 19–26. (In Russian)
33. Kirchmeyer S., Reuter K. Scientific importance, properties and growing applications of poly (3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.*, 2005, vol. 15, no. 21, pp. 2077–2088. doi: 10.1039/B417803N.
34. Pochtennyi A.E., Misevich A.V., Dolgii V.K. Temperature dependence of the conductivity of PEDOT: PSS-metal nanoparticles composite films. *Tr. Beloruss. Gos. Tekhnol. Univ. Ser. 3: Fiz.-Mat. Nauki Inf.*, 2011, no. 6, pp. 60–62. (In Russian)

35. Aleshin A.N., Williams S.R., Heeger A.J. Transport properties of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate). *Synth. Met.*, 1998, vol. 94, no. 2, pp. 173–177. doi: 10.1016/S0379-6779(97)04167-2.
36. Olivare A., Cosme I., Mansurova S., Kosarev A., Martinez H.E. Study of electrical conductivity of PEDOT:PSS at temperatures > 300 K for hybrid photovoltaic applications. *Proc. 2015 12th Int. Conf. on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)*. IEEE, 2015, pp. 1–3. doi: 10.1109/ICEEE.2015.7357906.
37. Peng Y., He Z., Diyaf A., Ivaturi A., Zhang Z., Liang C., Wilson J.I. Manipulating hybrid structures of polymer/a-Si for thin film solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, no. 10, art. 103903. doi: 10.1063/1.4867474.
38. Hwan J.H., Ho K.D., Kim S.C., Bae T.S., Bum C.K., Yoon R.S. Organic-inorganic hybrid thin film solar cells using conducting polymer and gold nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, no. 18, art. 183902. doi: 10.1063/1.4804377.

**Для цитирования:** Низамеева Г.Р., Низамеев И.Р., Кадилов М.К. Определение типа проводимости композиционного оптически прозрачного проводящего покрытия на основе ориентированных сетей платины // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2023. – Т. 165, кн. 1. – С. 23–36. – doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.23-36.

**For citation:** Nizameeva G.R., Nizameev I.R., Kadirov M.K. Determination of a transparent conductive composite coating's conductivity type based on oriented platinum networks. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 1, pp. 23–36. doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.23-36. (In Russian)