

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546+546.711

ПЕРЬЕВАЯ ПЛОТТЕРНАЯ ПЕЧАТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК MnO_x
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАРГАНЦА

© 2021 г. Т. Л. Симоненко^{а, *}, Н. П. Симоненко^а, Ф. Ю. Горобцов^а, В. М. Пожарницкая^а,
Е. П. Симоненко^а, О. В. Глумов^б, Н. А. Мельникова^б, В. Г. Севастьянов^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 27.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

При комбинации золь-гель метода и перьевой плоттерной печати с использованием в качестве прекурсора гидролитически активного гетеролигандного комплекса $[Mn(C_3H_7O_2)_{2-x}(C_4H_9O)_x]$ получены тонкие пленки MnO_x на поверхности подложек различного типа (стекло, кварц, оксид алюминия, Pt/ Al_2O_3 /Pt). Изучено влияние условий синтеза и параметров печати на микроструктуру, оптические и электрофизические свойства полученных планарных наноматериалов. Методом Кельвинзондовой силовой микроскопии оценена работа выхода электрона с поверхности пленок MnO_x . С использованием импедансной спектроскопии определена температурная зависимость удельной электропроводности полученных пленок в интервале температур 325–500°C. Показана перспективность предлагаемого метода синтеза и технологии печати при формировании тонкопленочных наноструктур оксида марганца для создания электродов суперконденсаторов и оптических устройств.

Ключевые слова: Mn_2O_3 , нанопорошок, золь-гель синтез, ацетилацетонат

DOI: 10.31857/S0044457X21090130

ВВЕДЕНИЕ

Марганец является переходным металлом, способным проявлять несколько степеней окисления и образовывать широкий ряд оксидов MnO_x (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 , MnO_2) с различной кристаллической структурой, которые представляют значительный исследовательский и практический интерес. Так, оксиды марганца благодаря высокой окислительно-восстановительной активности чрезвычайно перспективны в качестве катализаторов, в частности, Mn_2O_3 обладает превосходной активностью в окислении CO [1, 2]. Кроме того, оксид марганца(III) характеризуется достаточно высокой теоретической электрической емкостью (~ 1018 мА ч $г^{-1}$ [3]), обусловленной возможностью протекания на его поверхности обратимых фарадеевских реакций в процессе заряда–разряда, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного компонента электродов суперконденсаторов с псевдоемкостным эффектом, а также литий-ионных аккумуляторов [4–8]. Согласно литературным данным, Mn_2O_3 представляет собой полупроводник *p*-типа с шириной запрещенной зоны ~ 1.4 эВ, характеризующийся высокой электропроводностью и

термодинамической стабильностью, что делает его подходящим материалом для опто- и фотоэлектроники (в частности, при разработке таких устройств, как солнечные батареи [9], фотокатализаторы [10, 11] и электрохромные устройства [12]), а также перспективным рецепторным компонентом электрохимических биосенсоров [13–15] и резистивных газовых сенсоров при детектировании летучих органических соединений [16, 17].

В настоящее время наиболее распространенными методами получения наноматериалов различного типа на основе оксидов марганца являются гидротермальный синтез [18, 19], темплатный синтез [20], метод совместного осаждения гидроксидов металлов [21], импульсное лазерное напыление [22, 23], спрей-пиролиз [24, 25], электроспиннинг [26, 27]. При этом в данном контексте необходимо особенно выделить золь-гель технологию, представляющую собой удобный метод, позволяющий получать наноматериалы различного типа [28–30]. Особенностью золь-гель технологии, предлагаемой в настоящей работе для формирования нанопорошков и тонких пленок оксида марганца, является использование гидролитически активного алкоксоацетилацето-

ната марганца $Mn(C_5H_7O_2)_2 - x(C_4H_9O)_x$. Такой подход, в отличие от классических методик, использующих в качестве исходных реагентов неорганические соли, алкоксиды и другие традиционные прекурсоры, позволяет варьировать состав координационной сферы указанных комплексов и, соответственно, их реакционную способность, а также реологические характеристики их растворов в процессе гидролиза и поликонденсации, что в итоге дает возможность прогнозировать целевые свойства получаемых наноматериалов [31–33].

На сегодняшний день при разработке альтернативных источников энергии (в частности, суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов) и газовых сенсоров оксиды марганца, как правило, используются в виде планарных наноструктур. В последнее время все более активно развивается направление формирования 2D-наноматериалов для устройств альтернативной энергетики и газовой сенсорики с помощью аддитивных технологий: трафаретной [34], струйной [35], аэрозольной [36], микроплоттерной [37, 38] и перьевой плоттерной печати [39, 40]. Привлечение печатных технологий позволяет повысить разрешение в латеральной плоскости, а также улучшить воспроизводимость процесса при автоматизированном формировании 2D-наноструктур необходимой, в том числе сложной, геометрии. Среди указанных методов формирования покрытий необходимо отметить перьевую плоттерную печать как одну из новых, недостаточно изученных разновидностей аддитивных технологий. Среди преимуществ данного метода следует отметить возможность печати непрерывных линий/фигур, чего невозможно добиться при использовании стандартной технологии струйной печати; доступность оборудования и диспенсеров; отсутствие жестких требований к реологическим параметрам используемых чернил; возможность формирования покрытий большой площади; высокую воспроизводимость геометрических параметров формируемых структур за счет непосредственного контакта капиллярного диспенсера и поверхности подложки; возможность печати на подложках со сложным рельефом поверхности. Все это позволяет проводить печать покрытий большой площади за короткое время, при этом взаимное загрязнение чернил различного состава сводится к минимуму за счет простоты конструкции и возможности быстрой смены доступных капиллярных картриджей. При этом в качестве функциональных чернил удобно использовать растворы предложенных нами выше гидролитически активных гетеролигандных комплексов класса алкоксидоацетилацетонатов металлов. Поскольку такие чернила представляют собой истинные растворы, по сравнению с классическими чернилами в виде дисперсий можно выделить существенное снижение вероятности

загрязнения печатающих головок и диспенсеров, минимизацию эффекта “кофейного пятна”, отсутствие необходимости стабилизации частиц твердой фазы и подавления процесса их седиментации, возможность варьирования реологических свойств в широком диапазоне и совместимость комплексов разных металлов для печати тонкопленочных наноструктур сложного химического состава.

Необходимо отметить, что среди описанных в литературе исследований, посвященных материалам на основе оксидов марганца, практически отсутствуют работы по получению планарных материалов соответствующего состава с помощью аддитивных технологий, а также по комплексному изучению их функциональных характеристик.

Таким образом, целью данной работы является получение нанопорошков и тонких пленок оксида марганца на поверхности подложек различного типа при комбинировании золь-гель метода и перьевой плоттерной печати, а также изучение влияния условий синтеза и печати указанных покрытий на особенности их микроструктуры, оптические и электрофизические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ксерогель и нанопорошок Mn_2O_3 получали с помощью золь-гель технологии. В качестве исходных реагентов использовали синтезированный ацетилацетонат марганца $[Mn(C_5H_7O_2)_2]$. На первом этапе синтеза был приготовлен раствор указанного β -дикетоната марганца в бутиловом спирте (концентрация металла составляла 0.2 моль/л), который затем подвергали термообработке в круглодонной колбе с обратным холодильником при перемешивании на глицериновой бане (температура глицерина составляла 110°C). В ходе данного процесса происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные группы с образованием гидролитически активного гетеролигандного комплекса состава $[Mn(C_5H_7O_2)_2 - x(C_4H_9O)_x]$.

УФ-спектры пропускания растворов координационных соединений до и после частичного замещения ацетилацетонатных лигандов на алкоксильные фрагменты записывали после их разбавления бутанолом до концентрации металла 0.002 моль/л с помощью UV-Vis спектрофотометра СФ-56. ИК-спектры пропускания растворов комплексов записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 в стеклах КВг в диапазоне волновых чисел 350–4000 cm^{-1} . Изменение показателя преломления раствора комплекса $[Mn(C_5H_7O_2)_2 - x(C_4H_9O)_x]$ исследовали с помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М.

Изучение реологических свойств полученного раствора прекурсора проводили с помощью рота-

Таблица 1. Режимы печати тонких пленок MnO_x на поверхности подложек различного типа

Материал подложки	Скорость; разрешение печати	Размеры напечатанной оксидной пленки	Обозначение образца
Стекло	5000 мм/мин; 100 мкм	9 × 9 мм	G
Кварц			Q
Оксид алюминия	50 мм/мин; 100 мкм	6 × 3 мм	A
Pt/Al ₂ O ₃ /Pt			PAP

ционного вискозиметра Брукфильда Fungilab SMART L (скорость сдвига 10–100 об/мин, шпиндель L2, температура во время измерений $22 \pm 2^\circ\text{C}$). С целью инициирования процессов гидролиза и поликонденсации в исследуемый раствор при перемешивании добавляли смесь дистиллированной воды и этанола ($\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 30\%$), после чего проводили сушку полученного геля при температуре 120°C до прекращения потери массы и формирования ксерогеля. Далее изучали термическое поведение (совмещенный ТГА/ДСК/ДТА-анализатор SDT Q-600, ток воздуха 250 мл/мин, скорость нагрева 10 град/мин) ксерогеля до 1000°C , в результате чего был определен оптимальный температурный режим его трансформации в оксид.

Тонкие пленки MnO_x были сформированы с помощью перьевой плоттерной печати (Elektron XY Pen Plotter) с использованием полученного раствора алкоксоацетилацетоната марганца в качестве функциональных чернил. Печать покрытий осуществляли на поверхности подложек различного типа: стекло, кварц, поликристаллические Al_2O_3 -подложки (представляющие собой смесь α - и γ - Al_2O_3), а также специализированные Pt/Al₂O₃/Pt-подложки (представляющие собой поликристаллические пластины из оксида алюминия с нанесенным с одной стороны платиновым микронагревателем, а с другой – платиновыми встречно-штыревыми электродами), предназначенные для измерения электрофизических свойств наноматериалов планарного типа. С целью получения бездефектных сплошных оксидных покрытий были оптимизированы следующие параметры печати: скорость перемещения капиллярного диспенсера в горизонтальной плоскости (в случае стеклянных, кварцевых и Al_2O_3 -подложек она составляла 5000 мм/мин, в случае Pt/Al₂O₃/Pt-подложек – 50 мм/мин), а также разрешение печати 100 мкм (табл. 1).

Диаметр капиллярного диспенсера используемых функциональных чернил (вязкость 6.0 сП) составлял ~500 мкм. На поверхности всех типов подложек была произведена печать пленок растворов комплексов марганца, после чего в их объеме за счет атмосферной влаги инициировались процессы гидролиза и поликонденсации, а в результате последующей сушки формировались по-

крытия ксерогеля. На следующем этапе проводили термообработку образцов при температуре 500°C (1 ч) с целью кристаллизации оксидных пленок.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного нанопорошка и тонких пленок был выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, $CuK_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$, время накопления сигнала 0.3 с/точка, шаг 0.02°).

Морфология поверхности нанопорошка и тонкопленочных образцов на поверхности различных подложек была исследована методом растровой (РЭМ, Carl Zeiss NVision-40, Carl Zeiss, Inc.) и просвечивающей (JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W) электронной микроскопии, а также методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver Pro-M, NT-MDT; сканирование проводилось с помощью зондов NSG-10 и Etalon HA-HR с покрытием W_2C), включая Кельвин-зондовую силовую микроскопию (КЗСМ).

Измерение адгезии полученных тонких пленок проводили с помощью адгезиметра Elcometer 107 стандартным методом поперечных насечек.

Исследование электропроводности покрытий оксида марганца на поверхности Pt/Al₂O₃/Pt-датчиков было выполнено методом импедансной спектроскопии с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302 в диапазоне частот 1 МГц–100 Гц. Измерения импеданса проводили на воздухе в интервале температур 325 – 500°C . Температуру в измерительной ячейке поддерживали микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ101 (OVEN) с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ и контролировали цифровым вольтметром 34420A (Agilent) с хромель-алюмелевой термопарой. Величину удельного сопротивления образцов рассчитывали с использованием программы ZView Scribner Associates, Inc (Version3.3c).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс частичного деструктивного замещения ацетилацетонатных групп на алкоксильные фрагменты в составе координационной сферы при синтезе гидролитически активного прекур-

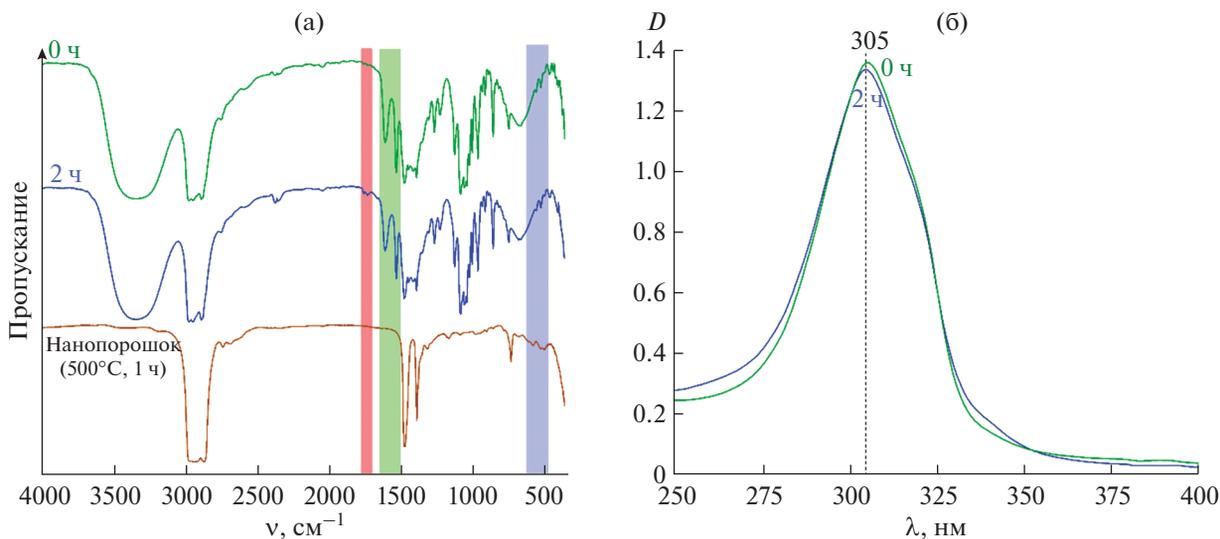


Рис. 1. ИК-спектры раствора комплексов марганца до и после термообработки, а также полученного нанопорошка Mn_2O_3 (а); УФ-спектры раствора комплексов марганца до и после термообработки (б).

состава $Mn(C_5H_7O_2)_{2-x}(C_4H_9O)_x$ контролировали с использованием спектральных методов. Как видно из ИК-спектров пропускания (рис. 1а, зеленая область), в результате термообработки раствора комплекса снижается интенсивность полос поглощения с максимумами при 1520 и 1598 см^{-1} , характерных для валентных колебаний связей $C=C$ и $C=O$ координированных ацетилацетонатных лигандов. Кроме того, в спектрах наблюдается появление малоинтенсивной двойной полосы поглощения в области $1718\text{--}1745\text{ см}^{-1}$ (красная область), относящейся к валентным колебаниям связей $C=O$ образующихся побочных продуктов – ацетона и бутилацетата.

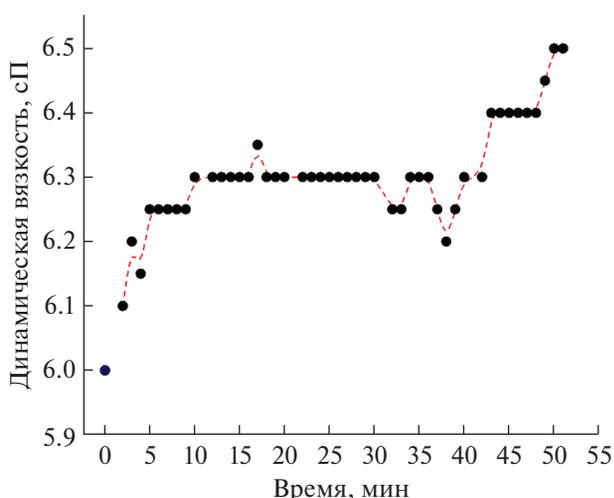


Рис. 2. Изменение динамической вязкости раствора комплексов $[Mn(C_5H_7O_2)_{2-x}(C_4H_9O)_x]$ в процессе гидролиза и поликонденсации.

Количественный анализ процесса замещения лигандов был проведен с использованием УФ-спектрофотометрии (рис. 1б), результаты которой хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Как видно из рисунка, в ходе термообработки происходит некоторое уменьшение интенсивности полосы поглощения в интервале длин волн $250\text{--}350\text{ нм}$, характерной для координированных β -дикетонатных лигандов, что дополнительно подтверждает протекание их частичного деструктивного замещения. На основе закона Бугера–Ламберта–Бера с использованием данных УФ-спектрофотометрии была определена степень замещения $C_5H_7O_2$ -групп на C_4H_9O -фрагменты, которая составила $\sim 1.5\%$. Таким образом, в результате термообработки раствора ацетилацетоната марганца в течение 2 ч условную формулу полученных гетеролигандных комплексов можно представить в виде $[Mn(C_5H_7O_2)_{1.97}(C_4H_9O)_{0.03}]$.

При изучении реологических свойств полученного в результате 2 ч термообработки раствора алкоксоацетилацетоната марганца с помощью ротационной вискозиметрии было показано, что при добавлении к нему гидролизующего агента наблюдается увеличение динамической вязкости (η). Так, при скорости сдвига 100 об/мин за 50 мин с момента инициирования процессов гидролиза и поликонденсации значение η увеличилось на 7% – с 6.1 до 6.5 сП (рис. 2). Кроме того, установлено, что при уменьшении скорости сдвига со 100 до 20 об/мин наблюдается уменьшение динамической вязкости исследуемого раствора в 6 раз.

Термическое поведение полученного ксерогеля было исследовано в токе воздуха в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ (рис. 3). Как видно из тер-

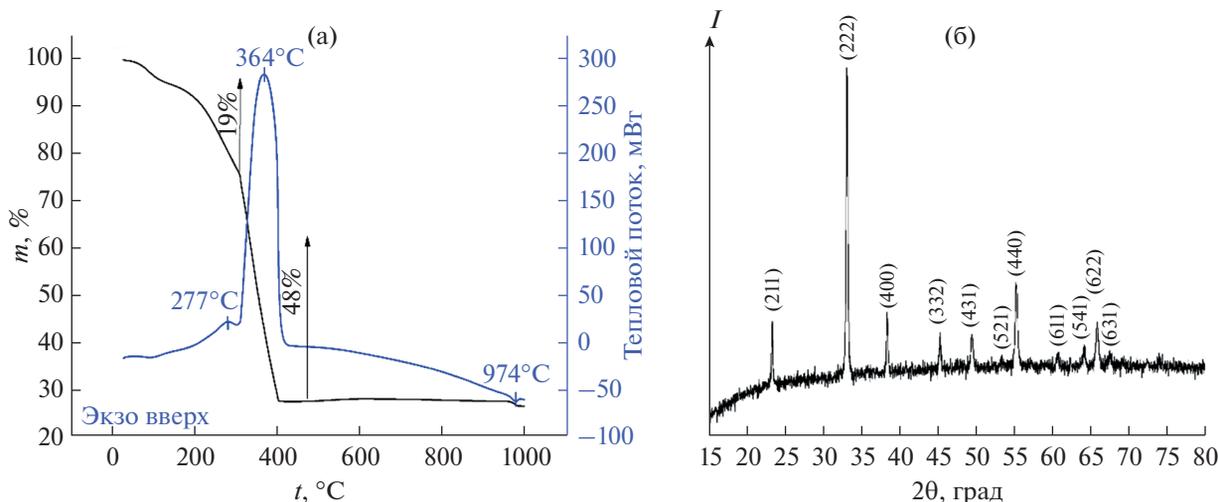


Рис. 3. Кривые ТГА и ДСК ксерогеля (а); рентгенограмма полученного нанопорошка Mn_2O_3 (б).

мограмм, на первом этапе в интервале температур 20–140°C наблюдается незначительная потеря массы (1.3%), что, вероятно, связано с удалением остаточного растворителя и побочных органических продуктов с поверхности ксерогеля. При температуре ~140°C наблюдается достаточно интенсивное уменьшение массы (на 19%) с выделением энергии (максимум соответствующего экзоэффекта приходится на 277°C), которое связано с началом ступенчатого окисления органических компонентов. Вторая ступень этого процесса сопровождается более интенсивным экзотермическим эффектом (максимум при 364°C), приводя к существенной потере массы (~48%), и завершается к 400°C. В интервале температур 950–980°C имеет место фазовый переход $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$, о чем говорит наличие на термограмме эндоэффекта с минимумом при 974°C [41, 42].

На основе данных термического анализа ксерогеля был определен режим дополнительной термообработки (500°C, 1 ч) для проведения кристаллизации порошка, а также тонких пленок MnO_x , получаемых с помощью перьевой плоттерной печати с использованием в качестве функциональных чернил раствора комплексов $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 - x(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_x]$. По результатам ИК-спектроскопии, в случае полученного нанопорошка можно судить об образовании $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, на что указывает наличие полос поглощения с максимумами при 491, 520 и 567 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ [43, 44] (рис. 1а, синяя область).

Результаты РФА (рис. 3б) находятся в хорошем согласии с данными ИК-спектроскопии и свидетельствуют о формировании оксида марганца(III) с кубической кристаллической структурой (1а-3, JCPDS № 78-0390). Полнопрофильный

анализ позволил установить, что для полученного порошка средний размер ОКР составляет ~38 нм. Таким образом, результаты РФА подтверждают, что используемый нами золь-гель метод позволяет получать высокодисперсный оксид марганца(III) со структурой типа биксбиита, не содержащий посторонних кристаллических примесей.

Далее морфология полученного нанопорошка была изучена с помощью растровой (рис. 4а, 4б) и просвечивающей (рис. 4в) электронной микроскопии. Как видно из РЭМ-микрофотографий, порошок представляет собой агломераты с плотной поверхностью, состоящей из вытянутых частиц со средним размером ~90 нм. При этом внутренний объем наблюдаемых агломератов состоит из значительно более мелких сферических частиц, средний размер которых не превышает 45 нм. Более детальное изучение микроструктуры полученного нанопорошка с помощью просвечивающей электронной микроскопии также свидетельствует о том, что он состоит из частиц со средним размером ~32 нм.

На следующем этапе с использованием перьевой плоттерной печати и полученного раствора алкоксоацетилацетоната марганца, применяемого в качестве функциональных чернил, на поверхности подложек различной природы (стекло, кварц, оксид алюминия, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$) были напечатаны тонкие пленки оксида марганца. С целью уточнения кристаллической структуры и идентификации полученных покрытий были использованы методы рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии отражения. Тем не менее указанные методы в данном случае оказались нечувствительны: на соответствующих рентгенограммах и ИК-спектрах наблюдалось перекрытие рефлексов и характеристических полос поглощения оксида марганца рефлексами и полосами поглоще-

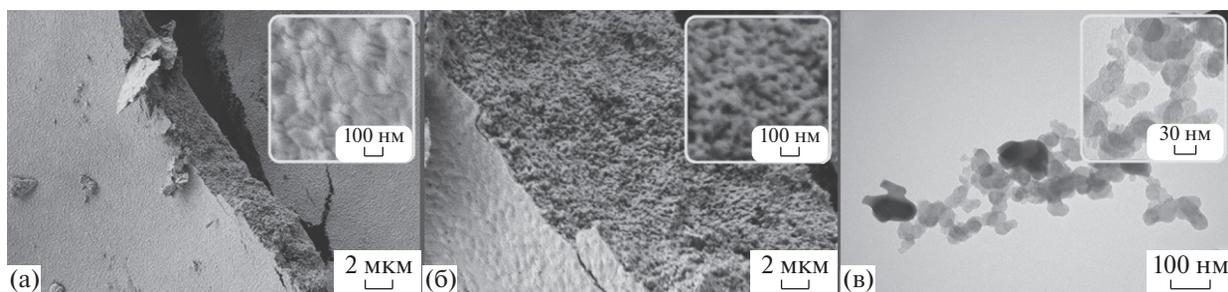


Рис. 4. Микроструктура нанопорошка Mn_2O_3 : по данным растровой (а, б) и просвечивающей электронной микроскопии (в).



Рис. 5. Оптические микрофотографии тонких пленок MnO_x , напечатанных на подложках различного типа.

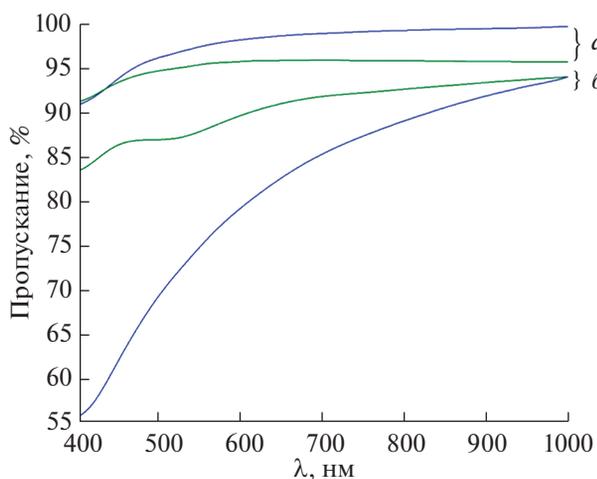


Рис. 6. Спектры пропускания тонких пленок MnO_x , напечатанных на поверхности стеклянной (G – синяя кривая) и кварцевой (Q – зеленая кривая) подложек до (а) и после (б) термообработки при $500^\circ C$.

ния от подложек, что подтверждает формирование тонкопленочных оксидных наноструктур.

Из оптических микрофотографий (рис. 5) тонких пленок оксида марганца, нанесенных с помощью плоттерной печати на поверхность подло-

жек различного типа (после термообработки в муфельной печи при $500^\circ C$ в течение 1 ч), видно, что покрытия являются сплошными и не имеют разрывов, а также во всех случаях, независимо от материала подложки, состоят из последовательно наслаивающихся друг на друга линий при смещении каждой последующей линии относительно предыдущей на 100 мкм.

Оптические свойства оксидных пленок, напечатанных на поверхности стеклянной и кварцевой подложек, были исследованы с помощью УФ-Вид-спектрофотометрии пропускания в диапазоне длин волн 400–1000 нм (рис. 6). Видно, что наибольшим пропусканием в рассматриваемом диапазоне излучения характеризуется пленка ксерогеля на стеклянной подложке, тогда как покрытие, нанесенное на кварцевую подложку, обладает на 4% меньшим пропусканием. После проведения термообработки пропускание покрытия во всем исследуемом интервале длин волн в случае стеклянной подложки уменьшилось на 5–37%, а в случае кварцевой – на 3–8%, что, вероятно, связано с различием в микроструктуре пленок.

Микроструктура поверхности пленки MnO_x , напечатанной на кварцевой подложке, исследована с помощью атомно-силовой (рис. 7а, 7б) и

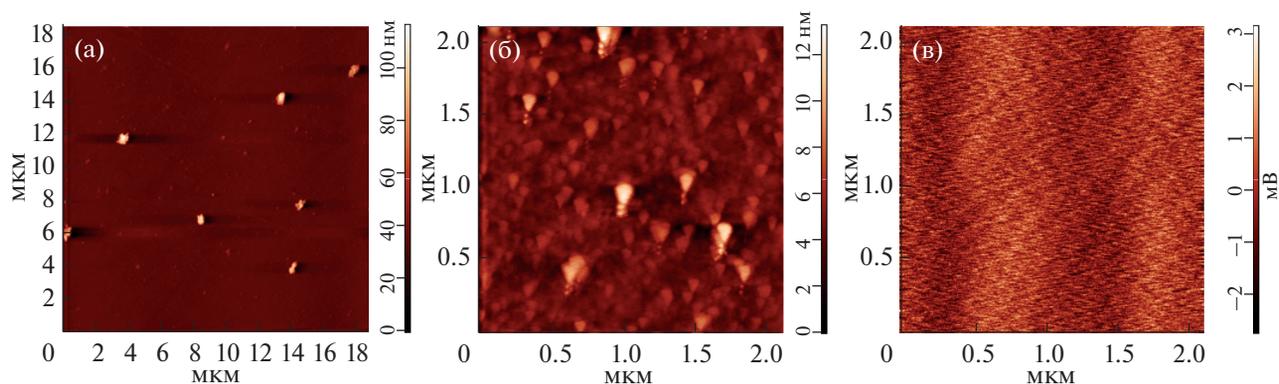


Рис. 7. Результаты АСМ пленки MnO_x на кварцевой подложке: а, б – топография, в – распределение поверхностного потенциала.

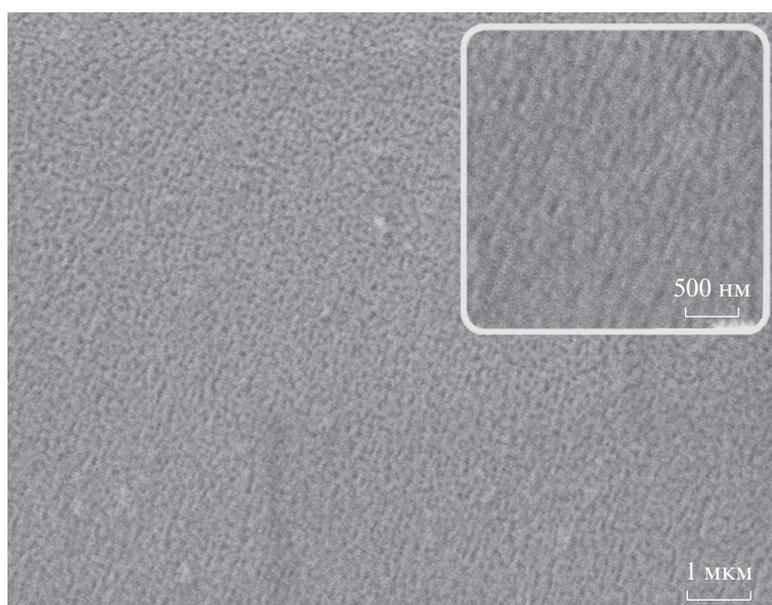


Рис. 8. Микроструктура (по данным РЭМ) тонких пленок MnO_x , напечатанных на поверхности кварцевой подложки.

растровой электронной микроскопии (рис. 8). Как видно из результатов АСМ, покрытие состоит из двух типов частиц: большая часть пленки образована частицами размером $\sim 70\text{--}80$ нм в латеральной плоскости (перепад высот на площади 4 мкм^2 при этом не превышает 15 нм). На поверхности пленки площадью около 350 мкм^2 наблюдаются достаточно регулярно расположенные агломераты диаметром $\sim 600\text{--}700$ нм и высотой ~ 100 нм. Результаты РЭМ (рис. 8) хорошо согласуются с данными АСМ и дополнительно подтверждают формирование высокодисперсной тонкопленочной структуры, состоящей из сферических частиц со средним размером ~ 67 нм, которая повторяет рельеф подложки и не имеет дефектов в виде разрывов. Изучение микроструктуры исследуемой пленки в режиме контраста по

среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и результаты рентгеноспектрального элементного анализа свидетельствуют об однородности покрытия и отсутствии примесных включений.

Из данных Кельвин-зондовой силовой микроскопии видно, что поверхностный потенциал и, следовательно, носители заряда распределены по поверхности покрытия достаточно равномерно, а также отсутствует фазовый контраст по величине поверхностного потенциала, который мог бы возникнуть между SiO_2 (диэлектрик) и MnO_x (полупроводник) в случае наличия разрывов пленки, что говорит о ее сплошности и подтверждает принадлежность наблюдаемых наночастиц непосредственно оксиду марганца, а не подложке.

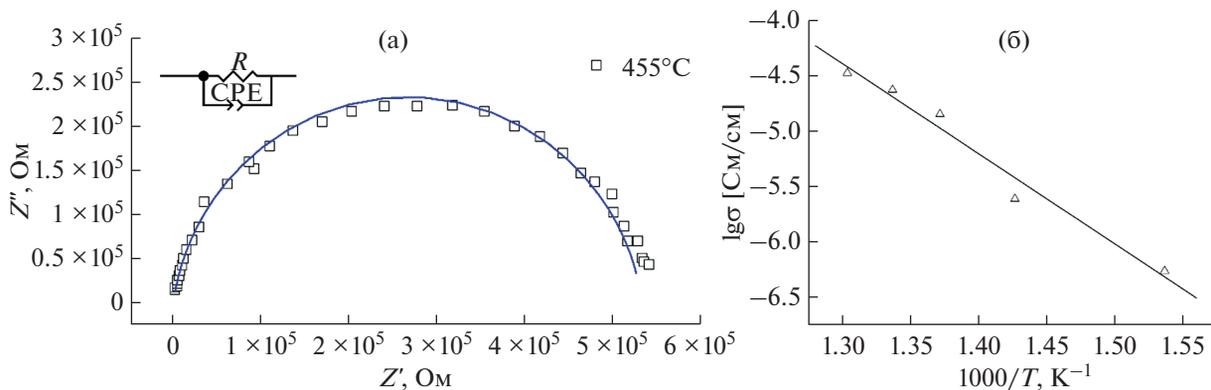


Рис. 9. Спектр импеданса тонкой пленки MnO_x при температуре $455^\circ C$ (а) и эквивалентная схема, использованная для расчета (врезка); температурная зависимость электропроводности тонкой пленки MnO_x (б).

С использованием результатов КЗСМ был проведен расчет значения работы выхода электрона с поверхности пленки по формуле:

$$\Phi_{\text{sample}} = \Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{CPD}}, \quad (1)$$

где Φ_{sample} — работа выхода, Φ_{tip} — работа выхода острия зонда, Φ_{CPD} — среднее значение контактного потенциала. Таким образом, работа выхода для покрытия MnO_x составила 5.156 эВ, что является характерным значением для полупроводникового оксида.

Далее покрытие оксида марганца было напечатано на поверхности специализированных $Pt/Al_2O_3/Pt$ -подложек, предназначенных для изучения электрофизических характеристик материалов планарного типа. С помощью метода импедансной спектроскопии были получены частотные зависимости комплексного импеданса покрытий MnO_x и рассчитаны величины их удельной электропроводности в зависимости от температуры (рис. 9а). Годографы имеют форму полуокружностей, несколько вытянутых по оси абсцисс, и описываются эквивалентной схемой, представляющей собой параллельно соединенные сопротивление (R) и элемент постоянного угла сдвига фаз (CPE) (рис. 9а, врезка). В ходе исследования была построена температурная зависимость электропроводности тонкой пленки MnO_x (рис. 9б). Энергия активации электропроводности была рассчитана по уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \left(-\frac{E_a}{kT} \right), \quad (2)$$

где σ — удельная электропроводность образца, σ_0 — предэкспоненциальный фактор, k — постоянная Больцмана, E_a — энергия активации электропроводности. Значение энергии активации электропроводности тонкой пленки MnO_x в интервале температур $325\text{--}500^\circ C$ составило 1.61 ± 0.32 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс получения нанопорошков и тонких пленок MnO_x при комбинировании золь-гель метода и перьевой плоттерной печати с использованием в качестве прекурсора гидролитического активного гетеролигандного комплекса $[Mn(C_5H_7O_2)_2 - x(C_4H_9O)_x]$, являющегося также компонентом функциональных чернил.

Показано, что используемый метод синтеза позволяет получать наноразмерные материалы (средний размер ОКР для нанопорошка составил 38 нм, средний размер частиц тонких пленок — 67 нм) целевого состава, которые являются однофазными и характеризуются кубической кристаллической структурой биксбиита (в случае нанопорошков).

Установлено, что полученные высокодисперсные тонкопленочные оксидные структуры повторяют рельеф подложек и не имеют дефектов в виде разрывов. Показано, что в диапазоне $400\text{--}1000$ нм пленка на кварцевой подложке характеризуется более высоким пропусканием по сравнению с покрытием на стеклянной подложке. В случае покрытий оксида марганца на поверхности $Pt/Al_2O_3/Pt$ -подложки была определена температурная зависимость удельной электропроводности и рассчитано значение энергии ее активации в интервале температур $325\text{--}500^\circ C$ ($E_a = 1.61 \pm 0.32$ эВ).

Таким образом, в ходе исследования с использованием комплекса физико-химических методов анализа изучено влияние условий синтеза и перьевой плоттерной печати на микроструктурные и оптические свойства напечатанных тонких пленок MnO_x . Кроме того, показана перспективность и практическая значимость разработанной комбинированной технологии, позволяющей получать как нанопорошки, так и тонкопленочные наноструктуры на основе оксида марганца, которые являются востребованными в качестве электродных материалов для систем преобразования и хра-

нения энергии, а также оптических устройств. Продемонстрировано, что раствор синтезированного гидролитически активного гетеролигандного комплекса состава $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 - x(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_x]$ может эффективно применяться в качестве функциональных чернил при формировании тонкопленочных наноструктур на подложках различного типа с использованием такого типа аддитивных технологий, как перьевая плоттерная печать, что дает возможность дополнительно повысить воспроизводимость микроструктурных и функциональных характеристик получаемых тонких пленок MnO_x .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang X., Li H., Hou F. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 411. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.179>
- Liu L., Shi J., Wang R. // J. Solid State Chem. 2019. V. 269. P. 419. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.024>
- Gu X., Yue J., Li L. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 184. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.037>
- Chang J.-K., Chen Y.-L., Tsai W.-T. // J. Power Sources. 2004. V. 135. № 1–2. P. 344. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.076>
- Lu X., Zheng D., Zhai T. et al. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. № 8. P. 2915. <https://doi.org/10.1039/c1ee01338f>
- Ji D., Zhou H., Zhang J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 21. P. 8283. <https://doi.org/10.1039/C6TA01377E>
- Zhang J., Yu A. // Sci. Bull. 2015. V. 60. № 9. P. 823. <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0771-6>
- Su H., Xu Y.-F., Feng S.-C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 16. P. 8488. <https://doi.org/10.1021/am509198k>
- Ginsburg A., Keller D.A., Barad H.-N. et al. // Thin Solid Films. 2016. V. 615. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.050>
- Chandra S., Das P., Bag S. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2012. V. 177. № 11. P. 855. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.04.006>
- Kar P., Sardar S., Ghosh S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 31. P. 8200. <https://doi.org/10.1039/C5TC01475A>
- Falahatgar S.S., Ghodsi F.E., Tepehan F.Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 289. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.153>
- Wang Y., Cui J., Luo L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 423. P. 1182. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.014>
- Tripathy S., Gangwar R., Supraja P. et al. // Electroanalysis. 2018. V. 30. № 9. P. 2110. <https://doi.org/10.1002/elan.201800220>
- Cheng C., Huang Y., Wang N. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 18. P. 9526. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00884>
- Srinath A.K., Sankaranarayanan L., Pandeewari R. et al. // Microchim. Acta. 2015. V. 182. № 9–10. P. 1619. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1488-6>
- Sharma S., Chauhan P., Husain S. // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. № 1. P. 015014. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa102>
- Nassar M.Y., Amin A.S., Ahmed I.S. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 64. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.041>
- Zhang Y.-C., Li J.-T., Wu Z.-G. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 721. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.305>
- Chen Y., Cong H., Shen Y. et al. // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 20. P. 202001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6fe1>
- Najjar R., Awad R., Abdel-Gaber A.M. // J. Supercond. Nov. Magn. 2019. V. 32. № 4. P. 885. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4765-x>
- Isber S., Majdalani E., Tabbal M. et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 5. P. 1592. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.097>
- Yang D. // J. Power Sources. 2012. V. 198. P. 416. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.008>
- Vignesh R., Sivakumar R., Sanjeeviraja C. // Opt. Mater. (Amst). 2021. V. 111. P. 110580. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110580>
- Ramadhan Z.R., Yun C., Park B.-I. et al. // Sci. Adv. Mater. 2020. V. 12. № 2. P. 263. <https://doi.org/10.1166/sam.2020.3682>
- Yun H., Zhou X., Zhu H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 585. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.11.060>
- Brockway M., Skinner J.L. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2020. V. 38. № 6. P. 062401. <https://doi.org/10.1116/6.0000553>
- Talebi R. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. № 11. P. 8316. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6546-x>
- Berenjian A., Maleknia L., Chizari Fard G. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. V. 86. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.01.050>
- Liu Y., Wang N., Yao M. et al. // J. Porous Mater. 2017. V. 24. № 6. P. 1717. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0466-2>
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 1. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241>

32. *Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 795.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615070153>
33. *Simonenko N.P., Simonenko E.P., Mokrushin A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 695.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060213>
34. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1519.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>
35. *Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al.* // Thin Solid Films. 2019. V. 670. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
36. *Volkov I.A., Simonenko N.P., Efimov A.A. et al.* // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 2. P. 526.
<https://doi.org/10.3390/app11020526>
37. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 588. P. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.052>
38. *Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 50. P. 56135.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14055>
39. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
40. *Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Talanta. 2021. V. 221. P. 121455.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
41. *Terayama K., Ikeda M.* // Trans. Jpn. Inst. Met. 1983. V. 24. № 11. P. 754.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1960.24.754>
42. *Jian G., Xu Y., Lai L.C. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 13. P. 4627.
<https://doi.org/10.1039/c4ta00207e>
43. *Sekhar B.C., Babu G., Kalaiselvi N.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 6. P. 4568.
<https://doi.org/10.1039/c4ra11443d>
44. *Sharma S.* // Adv. Mater. Proc. 2016. V. 1. № 2. P. 220.
<https://doi.org/10.5185/amp.2016/220>