

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.47

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ZnO, ПОЛУЧЕННЫЕ
МЕТОДОМ AACVD, С ПОВЫШЕННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ К CO

© 2021 г. А. С. Мокрушин^{a, *}, Ю. М. Горбань^{a, b}, Н. П. Симоненко^a,
Е. П. Симоненко^a, В. Г. Севастьянов^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: artiom.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 23.04.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

С целью разработки эффективного метода получения селективных газочувствительных пленок на основе полупроводниковых оксидов металлов изучено влияние температуры деструкции при аэрозольном напылении из газовой фазы высокодисперсного ZnO на его микроструктурные характеристики. Показано, что при увеличении рабочей температуры от 350 до 450°C происходит изменение формы наночастиц с правильной шестиугольной призмы на сферическую. Для пленок, полученных в токе азота и воздуха в качестве газов-носителей при температуре деструкции 400°C, изучены хеморезистивные газочувствительные свойства. Наибольшая чувствительность наблюдалась при температуре детектирования 250°C по отношению к монооксиду углерода (отклик R_{air}/R_{CO} равен 1.3–6.1 при детектировании 4–100 м.д. СО). При этом для пленок характерна хорошая селективность: при 250°C отклик на NH₃, NO₂, бензол и H₂ не превысил 1.7 при откликах на СО, составляющих 3.7 и 6.1 для покрытий, полученных в токе воздуха и азота соответственно.

Ключевые слова: оксид цинка, AACVD, газовый сенсор, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0044457X21090075

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является полупроводником *n*-типа (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ) со стабильной кристаллической структурой типа вюрцита [1]. Он широко применяется в электронике и оптоэлектронике, в составе фотокатализаторов, электродов для солнечных элементов [2–6] и газовых сенсоров [7, 8] благодаря сочетанию таких свойств, как высокий показатель преломления, оптическая прозрачность в видимом спектре, способность к фото- и электролюминесценции, термостабильность и др. [9]. Повышенный интерес в различных областях науки вызывает наноразмерный ZnO, поскольку его практически значимые функциональные свойства в значительной мере определяются дисперсностью и морфологией, в том числе в составе нанокомпозитов [10–13].

Одним из наиболее удобных методов получения тонких полупроводниковых пленок является метод химического газофазного осаждения (CVD). Процесс CVD использует гомогенные и гетерогенные химические реакции газообразных реагентов и может обеспечить получение особо чистых материалов с заданной микроструктурой

[14]. Аэрозольное напыление из газовой фазы (AACVD) – газофазный метод получения пленок путем пульверизирования раствора прекурсора в капли аэрозоля субмикронного размера, распределенные в газообразной среде. Впоследствии аэрозоль транспортируется в нагретую реакционную зону, где растворитель подвергается быстрому испарению и/или разложению, а прекурсор подвергается пиролизу, образуя на поверхности подложки пленку заданного химического состава [15].

По сравнению с другими современными методами, такими как магнетронное распыление [16], импульсное лазерное осаждение [17] и молекулярно-лучевая эпитаксия [18], AACVD не требует дорогих мишеней, слишком большого количества энергии и высокого вакуума. Тонкие пленки, полученные методом AACVD, зачастую являются более проводящими по сравнению с пленками, полученными жидкофазными методами, это связано с образованием более плотных покрытий и отсутствием пористости. К преимуществам процесса AACVD можно отнести простоту аппаратного оформления, относительно низкую себестоимость, безопасность и большое количество варьируемых параметров [19]. Процесс

осаждения ограничивается либо кинетикой реакции, либо массопереносом, которым можно управлять, регулируя расход газа при определенной температуре [20].

В настоящее время большинство исследований сосредоточено на изучении влияния примесей, точечных дефектов, газа-носителя и растворителя, а также морфологии поверхности на электрофизические и оптические свойства пленок ZnO. Наночастицы оксида цинка в зависимости от условий синтеза могут принимать вид наностержней, нанолистов, “цветков”, копьевидных стержней и др. [21–24].

В работе [21] описано получение пленок ZnO из хлорида цинка методом AACVD при температуре 450°C в потоке азота, в качестве растворителя использовали этанол. В результате синтеза были получены структуры с копьевидной формой длиной 1.2 мкм и диаметром 80 нм. В работе [24] использовали хлорид цинка при температуре 450°C, но в качестве растворителя выступала деионизированная вода, что привело к образованию плотного слоя шестигранных стержней. Шестигранные стержни длиной 1600 нм и диаметром 380 нм образовывались также при использовании хлорида цинка при температуре деструкции 400°C в потоке азота и применении этанола в качестве растворителя [23].

Особенностью метода AACVD является существенно больший расход растворителя по сравнению с расходом исходных материалов и добавок. Поэтому одной из задач в данной области является изучение влияния растворителей на параметры осаждения тонких пленок ZnO. Так, в работе [22] при температуре синтеза 450°C на основе раствора диэтилцинка в толуоле пленки ZnO формируются из сферических агломерированных частиц диаметром ~200 нм, иерархически образованных тонкими стержнями длиной ~100 нм. Добавление к растворителю небольших количеств уксусной кислоты при прочих равных условиях приводит к образованию однородных наклонных гексагональных пластин диаметром ~1 мкм. Присутствие деионизированной воды в растворах прекурсоров практически не влияет на размер кристаллов ZnO, но способствует образованию гексагональных пластин.

Наиболее часто встречающиеся растворители для соединений цинка: деионизированная вода, метанол, толуол, этанол и изопропанол [20, 22, 24–26]. Установлено, что скорость осаждения пленки уменьшается с увеличением вязкости растворителя, что, в свою очередь, влияет на плоскости роста кристаллов. В метаноле наблюдается образование хаотичной микроструктуры, а в изопропанол формируются преимущественно кристаллографические плоскости (002) [20]. Ацетон нередко используется в качестве растворителя

прекурсора в AACVD [27–29], однако в литературе довольно мало упоминаний о применении ацетона для синтеза пленок оксида цинка.

Индивидуальный высокодисперсный ZnO является распространенным рецепторным наноматериалом для хеморезистивных газовых сенсоров [30–32]. Возможность получения пленок с заданной микроструктурой делает метод аэрозольного газофазного осаждения эффективным для получения высокоэффективных чувствительных пленок ZnO.

Цель настоящей работы – получение тонких наноструктурированных пленок ZnO с применением в качестве прекурсора ацетилацетоната цинка методом AACVD в различных режимах, исследование их микроструктуры, фазового состава и газочувствительных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе AACVD использовали 0.05 М раствор ацетилацетоната цинка $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ (ч., Реахим) в ацетоне $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ос. ч., Экос-1). Пленки ZnO получали на установке (рис. 1), состоящей из ультразвукового (УЗ) генератора (Альбеда ИН-7), кварцевого реактора, трубчатой печи, обратного холодильника и водоструйного насоса. Для поддержания постоянных условий образования аэрозоля проводили проточное охлаждение водой УЗ-генератора. Осаждение аэрозоля происходило в горячей зоне реактора на керамический планарный датчик из Al_2O_3 с платиновыми встречно-штыревыми электродами при температурах деструкции 350, 400, 425 и 450°C. В качестве газа-носителя использовали азот (ос. ч., 1 сорт) и воздух. Время осаждения составляло 1 ч. После проведения синтеза проводили дополнительную термообработку покрытий при температуре 350°C для полного удаления органических соединений с поверхности пленок.

Анализ термического поведения ацетилацетоната цинка проводили при помощи совмещенного ДСК/ДТА/ТГ-анализатора SDT-Q600 (TAInstruments) в Al_2O_3 -тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) при температурах 20–1000°C и в токе аргона при 20–600°C, скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Рентгенограммы покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов 2θ 5°–80° с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Расчет среднего размера кристаллитов пленки ZnO проводили по формуле Шеррера при анализе трех наиболее интенсивных рефлексов.

Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss). Обработку микрофотографий и рас-

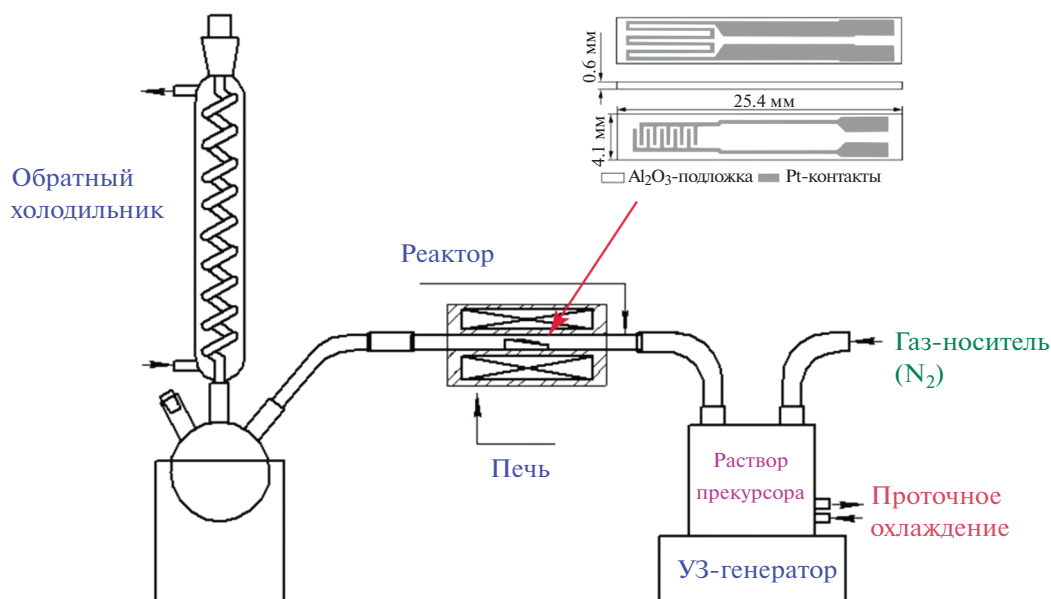


Рис. 1. Схема установки для AACVD-синтеза покрытий ZnO.

чет среднего размера частиц проводили с помощью ПО ImageJ [33].

Измерения газочувствительных свойств выполняли на специализированной прецизионной установке [34–37]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: H_2 , CO, NH_3 , NO_2 и бензолу. В качестве источника анализируемых газ-восстановителей использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе, для построения базовой линии – синтетический воздух.

Электрическое сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм.

Отклик на H_2 , CO, NH_3 и бензол вычисляли по формуле:

$$S = R_{Air}/R, \quad (1)$$

где R_{Air} – сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха; R – в среде с заданной концентрацией газа-аналита, отклик на NO_2 – по обратному соотношению (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения термического поведения используемого прекурсора в процессе синтеза проведен ДСК/ТГА (рис. 2) ацетилацетоната цинка в потоке аргона (а) и воздуха (б). Установлено, что в токе аргона основная потеря массы (~93%) заканчивается при температуре 230°C. На ТГА-кривой видны три четко выраженных эндотермических минимума при 91, 131 и 213°C, которые относятся к удалению кристаллизационной воды и дальнейшему термическому разложению хелатных лигандов ацетилацетоната цинка соответственно. В процессе получения пленок ZnO методом AACVD в качестве газа-носителя предполагалось использовать азот. По термическому поведению прекурсора в потоке аргона можно предположить, что при выбранном температурном режиме осаждения на подложку (350–450°C) происходит разложение прекурсора с дальнейшим образованием оксида цинка.

На термограмме (рис. 2б), отвечающей проведению термического анализа в токе воздуха, также присутствуют три эндотермических эффекта, которые соответствуют вышеописанным процессам с несколько смещенными минимумами в область меньших температур (90, 129 и 200°C) по сравнению с анализом в инертной атмосфере. Начиная с температуры ~325°C наблюдается интенсивный экзоэффект с максимумом при 377°C, связанный с окислением органических фрагментов. На основании полученных данных выбраны режимы дополнительной термической обработки пленок ZnO после процесса AACVD для удаления органических остаточных фрагментов – при тем-

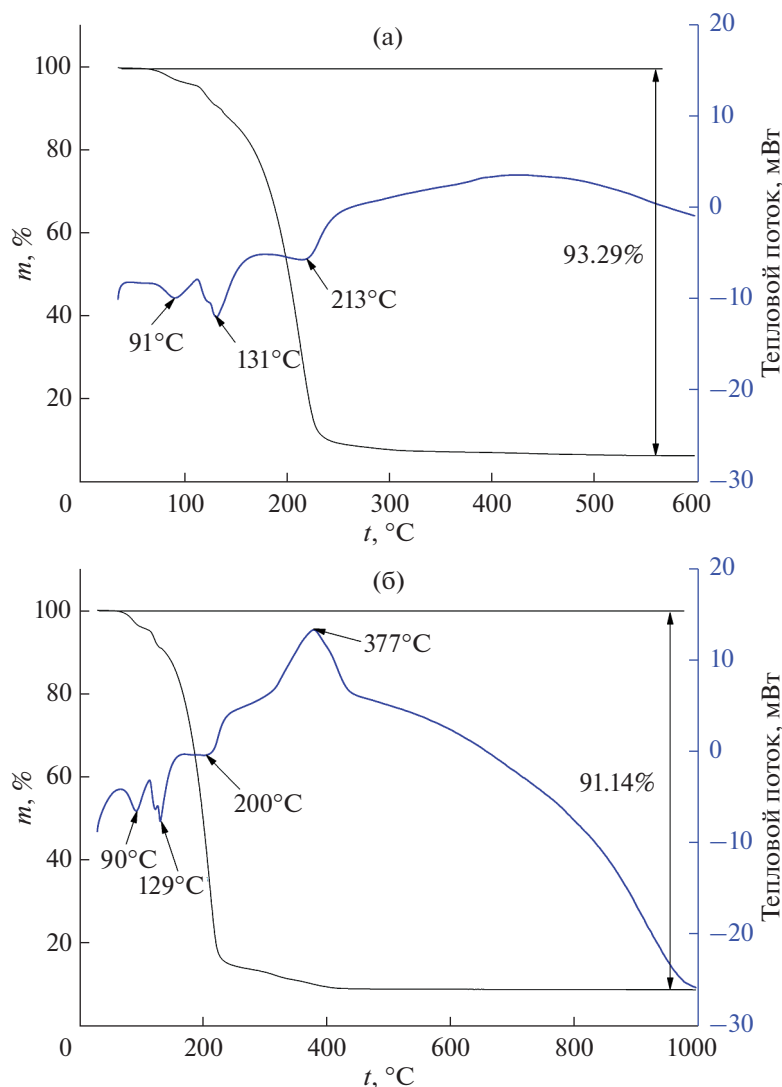


Рис. 2. ДСК/ТГА-термограммы ацетилацетоната цинка в потоке аргона (а) и воздуха (б).

пературе 350°C с выдержкой в течение 1 ч на воздухе.

Полученные пленки ZnO оказались достаточно плотными, состоящими из высокодисперсных частиц, полностью покрывающих область напыления, что является характерной особенностью газофазных методов нанесения покрытий. По данным растровой электронной микроскопии, морфология пленок ZnO, полученных при различных температурах, заметно отличается друг от друга (рис. 3). Пленка, полученная при температуре 400°C, состоит из частиц с формой правильной шестиугольной призмы со средним диаметром шестиугольника 191 ± 24 нм, длиной грани 104 ± 17 нм и толщиной 22 ± 5 нм. Вероятно, данная форма связана с кристаллической природой наночастиц оксида цинка (гексагональная структура типа вюрцита). С понижением температуры

деструкции прекурсора до 350°C размер частиц уменьшается до 90 ± 13 нм, форма шестиугольника становится менее выраженной, а острые углы шестигранников – более округлыми. С повышением температуры AACVD наночастицы оксида цинка становятся также более округлыми, шестигранная форма практически неразличима, а средний размер зерен уменьшается до 49 ± 7 и 41 ± 8 нм при температурах 425 и 450°C соответственно. В табл. 1 обобщены данные по формам и размерам наночастиц ZnO, составляющих полученные пленки.

Для дальнейших экспериментов выбрана температура синтеза 400°C, при которой образуются наночастицы ZnO с наиболее четко выраженной геометрической формой в виде шестигранных пластинок. Для выявления влияния природы газа-носителя проведен аналогичный эксперимент

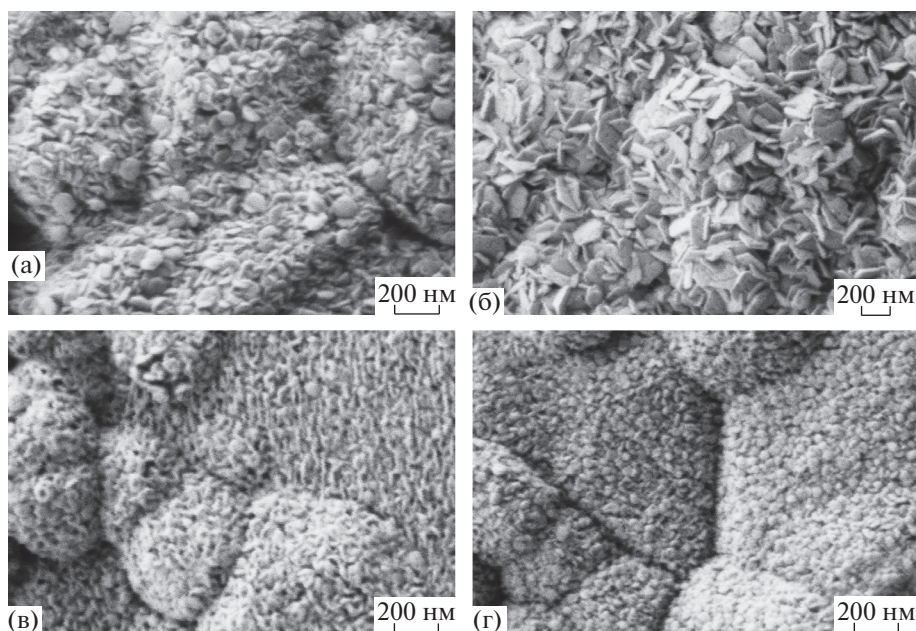


Рис. 3. Микроструктура пленок ZnO, полученных в токе азота при температурах 350 (а), 400 (б), 425 (в), 450°C (г), РЭМ.

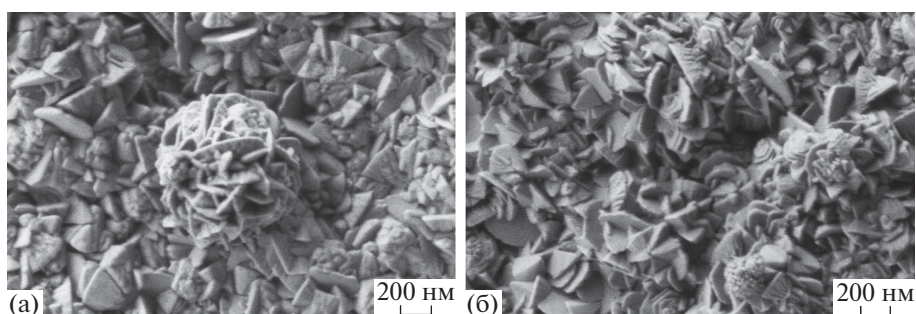


Рис. 4. Микроструктура пленок ZnO, полученных при температуре деструкции 400°C в токе азота (а) и воздуха (б), РЭМ.

AACVD при данной температуре в потоке воздуха. Как видно на полученных микрофотографиях (рис. 4), микроструктура пленок является достаточно схожей. Пленка, полученная на воздухе, имеет большее количество образований в форме

цветка, которые могут быть связаны с кристаллизацией в объеме капель раствора прекурсора до осаждения на подложке.

Как видно из рентгенограмм покрытий ZnO, полученных при 400°C в потоке азота и воздуха

Таблица 1. Форма и геометрические размеры частиц пленки ZnO, полученной методом AACVD при 350–450°C в токе азота

Температура синтеза, °С	Форма частиц	Размеры частиц, нм
350	Правильная шестиугольная призма со скругленными углами	90 ± 13
400	Правильная шестиугольная призма	191 ± 24, границы: 104 ± 17, толщина: 22 ± 5
425	Округлая	49 ± 7
450	Округлая	41 ± 8

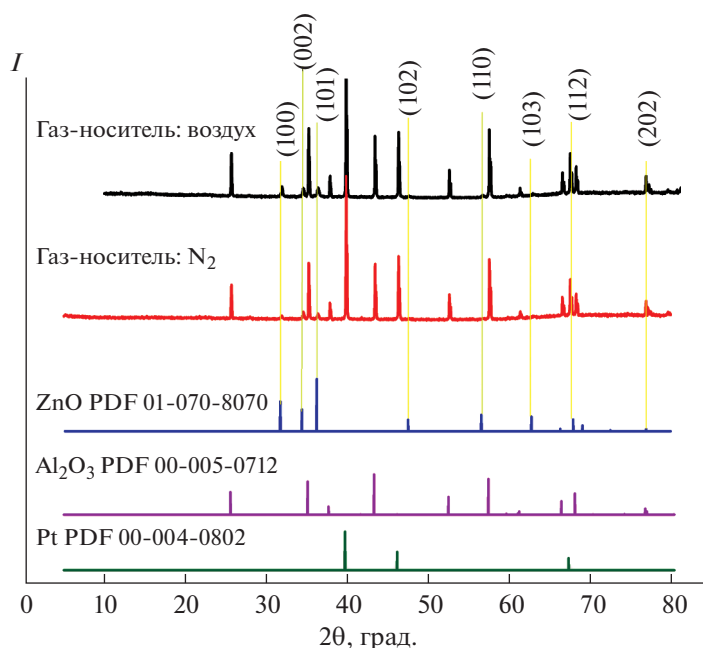


Рис. 5. Рентгенограммы пленок ZnO, полученных при температуре деструкции 400°C в токе азота и воздуха.

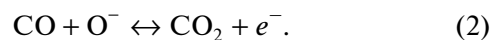
(рис. 5), помимо рефлексов, относящихся к материалам подложки (α -Al₂O₃ и Pt, PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно), присутствует набор интенсивных рефлексов гексагональной фазы вюрцита (PDF 01-070-8070). Методом Шеррера оценен средний размер кристаллитов, который составил 36 ± 3 и 35 ± 5 нм для образцов, полученных в азоте и воздухе соответственно.

На рис. 6 представлены диаграммы селективности с откликами полученных пленок оксида цинка на 100 м.д. CO, NH₃, NO₂, бензола и 2000 м.д. H₂ при рабочих температурах 50–300°C. Показано, что обе пленки имеют повышенную чувствительность к CO при 250°C ($S = 3.7$ и 6.1 для пленки ZnO, полученной в токе воздуха и азота соответственно). Для образца, синтезированного в токе воздуха, отклик на другие газы не превысил 1.3 во всем температурном интервале. Пленка ZnO, синтезированная с использованием в качестве газа-носителя азота, демонстрирует большую чувствительность к другим газам. Тем не менее отклик на изученные газообразные аналиты значительно меньше, чем на CO (S на H₂ не превысил 3.1, NH₃ – 2.0, NO₂ – 1.4, бензол – 1.6 во всем температурном интервале). При температуре детектирования 250°C отклик на NH₃, NO₂, бензол и H₂ не превысил 1.7, что свидетельствует об избирательности при детектировании монооксида углерода.

На рис. 7а представлены отклики пленок ZnO при детектировании 4–100 м.д. CO при выбранной рабочей температуре 250°C. Пленка ZnO, по-

лученная при деструкции прекурсора в атмосфере азота, демонстрирует почти в два раза больший отклик (1.3–6.1 по сравнению с 1.1–3.7), чем образец, полученный в токе воздуха. С учетом того, что образцы имеют схожую микроструктуру и дисперсность, объяснением повышенный чувствительности к CO пленки, синтезированной в азоте, может быть большое количество дефектов в кристаллической структуре и на поверхности полупроводника, сформировавшихся в данных условиях синтеза. Как видно из рис. 7б, оба образца показали хорошую воспроизводимость сигнала при детектировании 10 м.д. CO.

Механизм детектирования ZnO является классическим для полупроводников *n*-типа в составе хеморезистивных газовых сенсоров. В воздушной среде при повышенных температурах происходит адсорбция молекул кислорода на поверхности полупроводника, что приводит к изменению сопротивления материала. Электроны из зоны проводимости восстанавливают O₂ до ионной формы (при температуре 250°C, при которой зафиксирован наибольший отклик на CO, на поверхности преобладают ионы O⁻ [38]). При напуске CO происходит окислительно-восстановительная реакция на поверхности полупроводника между O⁻ и газом:



Таким образом, количество электронов в зоне проводимости ZnO будет изменяться в результате реакции (2), что приводит к изменению сопротивления и позволяет зафиксировать резистив-

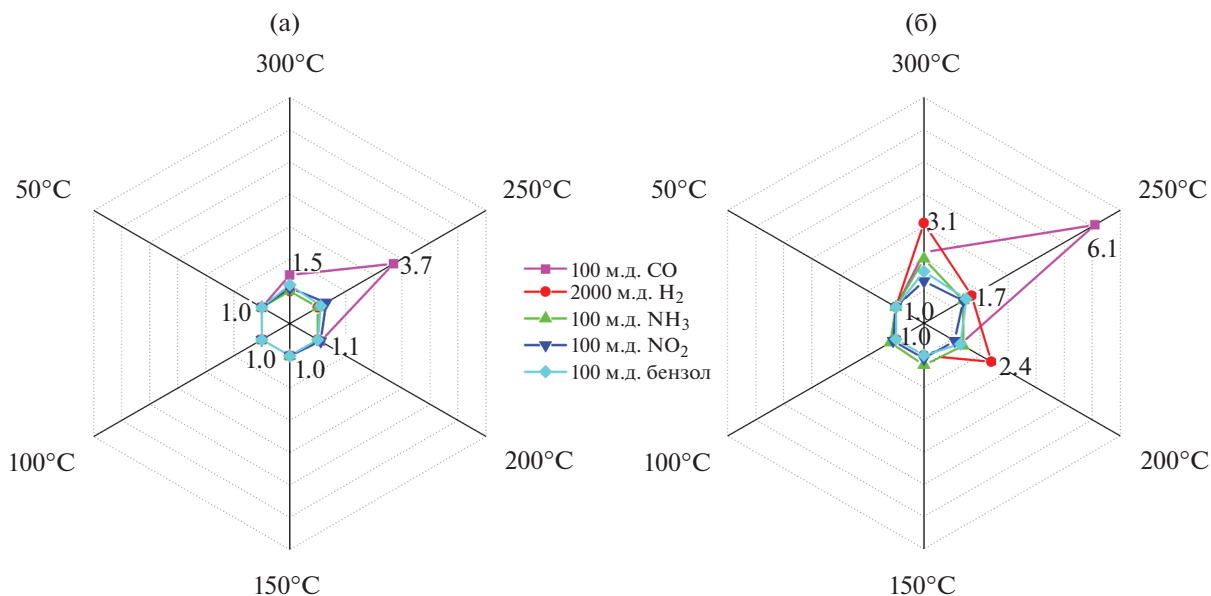


Рис. 6. Диаграммы селективности при различных температурах детектирования (50–300°C) пленок ZnO, полученных при 400°C в токе и воздухе (а), и азота (б).

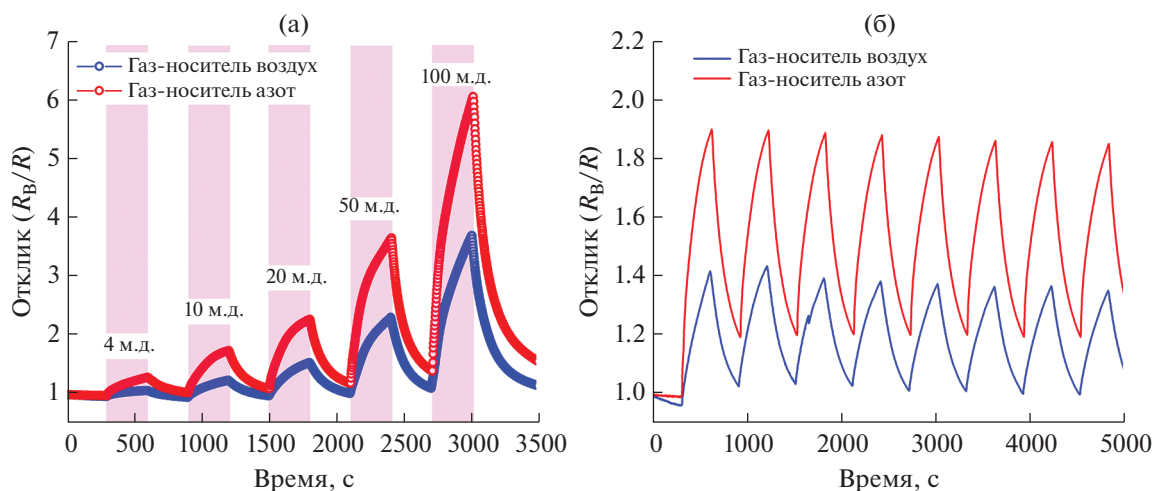


Рис. 7. Чувствительность к 4–100 м.д. СО (а) и воспроизводимость сигнала при детектировании 10 м.д. СО (б) пленок ZnO, полученных при 400°C в токе азоте и воздуха, температура детектирования 250°C.

ный отклик. Реакция (2) является равновесной, поэтому после прекращения напуска газа-аналита сопротивление возвращается до начальных значений базовой линии, как это наблюдается в рассмотренном случае (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом AACVD получены тонкие наноструктурированные пленки оксида цинка с использованием в качестве исходного реагента раствора ацетилацетоната цинка в ацетоне при различных температурах деструкции (350–450°C) с

последующей относительно низкотемпературной термической обработкой на воздухе. Показано, что при увеличении температуры синтеза наблюдаются существенные изменения в микроструктуре и дисперсности зерен, составляющих получаемые плотные пленки. В результате анализа морфологии высокодисперсных частиц ZnO для дальнейшего изучения влияния природы газа-носителя (воздух или азот) в качестве оптимальной температуры в зоне деструкции реактора выбрано значение 400°C.

Показано, что полученные при температуре деструкции 400°C пленки ZnO имеют гексаго-

нальную кристаллическую структуру типа вюрцита и схожую морфологию — состоят из сросшихся уграненных пластинок толщиной 20–25 нм. При этом на поверхности встречаются сферические иерархические агломераты на их основе в виде цветков.

Полученные методом AACVD при температуре деструкции 400°C в токе азота и воздуха нанокристаллические пленки оксида цинка апробированы в качестве газочувствительных материалов в составе хеморезистивного датчика. В обоих случаях для покрытий характерен повышенный селективный отклик на монооксид углерода (4–100 м.д.) при 250°C. Отмечено, что образец оксида цинка, полученный при использовании азота в качестве газа-носителя, показал почти в два раза больший отклик на CO, чем образец, полученный в токе воздуха, вероятно, вследствие более дефектной структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-00309).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Djurišić A.B., Chen X., Leung Y.H. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 14. P. 6526. <https://doi.org/10.1039/c2jm15548f>*
- Ahmad R., Majhi S.M., Zhang X. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 270. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006>*
- Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. // Prog. Quant. Electronics. 2010. V. 34. № 4. P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.04.001>*
- Lv J., Li C., Chai Z. // J. Lumin. 2019. V. 208. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.050>*
- Xu S., Wang Z.L. // Nano Res. 2011. V. 4. № 11. P. 1013. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0160-7>*
- Arya S.K., Saha S., Ramirez-Vick J.E. et al. // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 737. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.048>*
- Deng Y. // Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing. Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>*
- Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 2002075. <https://doi.org/10.1002/adma.202002075>*
- Wang Z.L. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. № 25. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>*
- Wang L., Yang X., Yang W. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 398. P. 97. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.035>*
- Bramhaiah K., Singh V.N., John N.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 3. P. 1478. <https://doi.org/10.1039/c5cp05081b>*
- Tamaekong N., Liewhiran C., Wisitsoraat A. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2011. V. 152. № 2. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.11.058>*
- Tamaekong N., Liewhiran C., Wisitsoraat A. et al. // Sensors. 2009. V. 9. № 9. P. 6652. <https://doi.org/10.3390/s90906652>*
- Hou X., Choy K.L. // Chem. Vap. Deposition. 2006. V. 12. № 10. P. 583. <https://doi.org/10.1002/cvde.200600033>*
- Palgrave R.G., Parkin I.P. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 5. P. 1587. <https://doi.org/10.1021/ja055563v>*
- Gao W., Li Z. // Ceram. Int. 2004. V. 30. № 7. P. 1155. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.197>*
- Craciun V., Elders J., Gardener J.G.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 23. P. 2963. <https://doi.org/10.1063/1.112478>*
- Opel M., Geprägs S., Althammer M. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 3. P. 034002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/3/034002>*
- O'Brien S., Nolan M.G., Çopuroglu M. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 16. P. 4515. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.020>*
- Qin X.J., Zhao L., Shao G.J. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 542. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.002>*
- Claros M., Setka M., Jimenez Y.P. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.3390/nano10030471>*
- Bhachu D.S., Sankar G., Parkin I.P. // Chem. Mater. 2012. V. 24. № 24. P. 4704. <https://doi.org/10.1021/cm302913b>*
- Vallejos S., Pizúrová N., Čechal J. et al. // J. Visualized Experiments. 2017. V. 2017. № 127. P. 1. <https://doi.org/10.3791/56127>*
- Sáenz-Trevizo A., Amézaga-Madrid P., Pizá-Ruiz P. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. V. 45. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.01.018>*
- Ding J., Chen S., Han N. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 15152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.051>*
- Elleuch R., Salhi R., Maalej N. et al. // Mater. Sci. Eng., B: Solid-State Materials Adv. Technol. 2013. V. 178. № 17. P. 1124. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.07.005>*
- Hussain S.T., Bakar S.A., Saima B. et al. // Appl. Surface Sci. 2012. V. 258. № 24. P. 9610. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.157>*
- Ling M., Blackman C. // Phys. Status Solidi (C) Current Topics Solid State Phys. 2015. V. 12. № 7. P. 869. <https://doi.org/10.1002/pssc.201510047>*
- Stoycheva T., Vallejos S., Calderer J. et al. // Procedia Engineer. 2010. V. 5. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.09.065>*

30. *Shen W., Zhao Y., Zhang C.* // *Thin Solid Films*. 2005. V. 483. № 1–2. P. 382.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.015>
31. *Vallejos S., Pizúrová N., Gràcia I. et al.* // *ACS Appl. Materials Interfaces*. 2016. V. 8. № 48. P. 33335.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b12992>
32. *Khalil A.S.G., Hartner S., Ali M. et al.* // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V. 11. № 12. P. 10839.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4043>
33. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // *Nature Methods*. 2012. V. 9. № 7. P. 671.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
34. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 868. P. 159090.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>
35. *Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Talanta*. 2021. V. 221. № July. 2020. P. 121455.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
36. *Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 6. P. 7756.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
37. *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>
38. *Kim H.J., Lee J.H., Hyo-Joong K. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2014. V. 192. P. 607.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>