

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА ZnS  
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ АДДИТИВНОМ ФОРМИРОВАНИИ  
ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

© 2021 г. Н. П. Симоненко<sup>a, \*</sup>, Н. Ш. Кадыров<sup>a, b</sup>, Т. Л. Симоненко<sup>a</sup>,  
Е. П. Симоненко<sup>a</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: n\_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Изучен процесс синтеза наночастиц сульфида цинка методом химического осаждения. С помощью синхронного термического анализа исследовано термическое поведение полученного нанопорошка в атмосфере воздуха в интервале температур 25–500°C. Вещество идентифицировано с применением рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Размер образовавшихся наночастиц определен с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Функциональные чернила на основе синтезированного сульфида цинка использованы для формирования толсто пленочных наноструктур ZnS методом микроэкструзионной печати. С применением растровой электронной микроскопии изучена микроструктура полученного покрытия, а его электрофизические свойства оценены методом импедансной спектроскопии. Показано, что микроэкструзионная печать является эффективной не только в биопринтинге, но и при формировании полупроводниковых покрытий.

**Ключевые слова:** сульфид цинка, квантовые точки, нанопорошок, покрытие, ацетат цинка, микроэкструзионная печать

**DOI:** 10.31857/S0044457X21090129

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря сочетанию электрофизических и оптических свойств сульфид цинка является очень востребованным полупроводниковым материалом в широком спектре областей науки и техники. В зависимости от температуры ZnS характеризуется кубической ( $\alpha$ -ZnS, цинковая обманка, или сфалерит, пр. гр.  $F\bar{4}3m$ , ширина запрещенной зоны  $3.54 \pm 3.76$  эВ) и гексагональной ( $\beta$ -ZnS, структура вюрцита, пр. гр.  $P6_3mc$ , ширина запрещенной зоны  $3.74 \pm 3.91$  эВ) кристаллической структурой [1]. В связи с этим сульфид цинка и материалы на его основе в наноразмерном состоянии могут эффективно применяться в качестве квантовых точек в оптоэлектронных и люминесцентных устройствах [2], УФ-светодиодах, хемосенсорике (в составе рецепторных компонентов резистивных газовых сенсоров), энергетике (в частности, при изготовлении просветляющих покрытий в солнечных элементах) [3, 4], биомедицине [5], катализе [6–11], фотонике и спинтронике [12, 13], а также в твердотельных лазерах и высокоскоростных переключателях со-

противления [14]. При этом синтез осуществляется различными методами: химическое осаждение [3, 4, 6, 9, 13–16], твердофазный [5], сольво- [8, 12, 17–19] и гидротермальный синтез [2, 10, 11], осаждение в микрокаплях аэрозоля [20], газофазный синтез [21] и синтез в микроэмульсиях [22]. В качестве источника цинка при синтезе ZnS, как правило, используют ацетат, нитрат, хлорид, сульфат, а также координационные соединения цинка. Наиболее распространенными источниками серы являются сульфид и тиосульфат натрия, тиомочевина, тиацетамид и цистеин.

Применение сульфида цинка в различных областях зачастую связано с получением покрытий соответствующего состава. Для формирования подобных планарных структур применяются такие подходы, как электрохимическое осаждение [23], магнетронное напыление [24], импульсное лазерное осаждение [25], метод погружения подложки (dip-coating) [26] или химическая модификация предварительно нанесенных структур ZnO [27]. При этом указанные методы, несмотря на их преимущества, имеют и ряд недостатков. Так, они имеют существенные ограничения при формиро-

вании покрытий сложной геометрии и адресном нанесении материала на определенную (в том числе миниатюрную) область подложки. Данную проблему в значительной степени позволяют решить методы аддитивного формирования функциональных наноматериалов планарного типа: струйная [28–31], микроплоттерная [32, 33], перьевая плоттерная [34, 35], аэрозольная [36] и другие типы печатных технологий. Данные методы очень удобны при формировании тонкопленочных наноструктур. Для получения покрытий большей толщины более подходящей технологией является микроэкструзионная печать [37], где в качестве функциональных чернил могут применяться достаточно вязкие дисперсные системы. Указанный подход активно применяется в биопринтинге [38], но является практически не изученным с точки зрения изготовления полупроводниковых наноматериалов планарного типа.

Таким образом, цель настоящей работы – получение нанопорошка ZnS и его применение при формировании покрытий соответствующего состава с помощью микроэкструзионной печати.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов в работе использовали гидраты ацетата цинка  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  и сульфида натрия  $Na_2S \cdot 9H_2O$ . На первом этапе из расчета целевой массы ZnS 0.5 г готовили растворы данных соединений ( $c = 0.1$  моль/л) в дистиллированной воде, затем к раствору ацетата цинка при перемешивании и температуре 25°C по каплям (со скоростью 1 мл/мин) добавляли раствор сульфида натрия, в результате чего происходило образование частиц твердой фазы, которые отделяли от маточного раствора и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования. Далее полученный осадок редиспергировали в 25 мл дистиллированной воды, образовавшуюся дисперсную систему помещали в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем (степень заполнения 50%), затем с целью повышения степени кристалличности частиц сульфида цинка проводили гидротермальную обработку при температуре 160°C в течение 2 ч (скорость нагрева 5 град/мин). После естественного охлаждения системы до 25°C частицы ZnS отделяли и дополнительно промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования. Далее с целью удаления остаточной дисперсионной среды проводили сушку порошка при 60°C в течение 5 ч.

Термическую стабильность полученного порошка ZnS в интервале температур 25–500°C (скорость нагрева 10 град/мин) в токе воздуха (250 мл/мин) изучали с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600 (навеска

13.1080 мг). ИК-спектры пропускания полученного нанопорошка в диапазоне волновых чисел 350–4000  $cm^{-1}$  записывали с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение – 1  $cm^{-1}$ ), использовали суспензию порошка в вазелиновом масле, которую помещали в виде пленки между стеклами КВг. Микроструктуру наночастиц ZnS изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

Далее порошок ZnS применяли для получения стабильных дисперсных систем, подходящих по своим реологическим характеристикам (динамическая вязкость 300 сП) для применения в качестве функциональных чернил при формировании планарных наноструктур соответствующего состава на специализированной подложке (пластина из  $Al_2O_3$  ( $R_a = 100$  нм) с нанесенными встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне) (рис. 1) с помощью микроэкструзионной печати. Так, для получения функциональных чернил проводили гомогенизацию наночастиц ZnS в присутствии этилцеллюлозы и  $\alpha$ -терпинеола (массовая доля частиц твердой фазы составляла 30%) до образования устойчивой пасты. Микроэкструзионную печать покрытия ZnS осуществляли с помощью трехкоординатной системы позиционирования и пневматического дозатора (давление над чернилами 1.1 атм), оснащенного диспенсером и иглой калибра G27 (внутренний диаметр 210 мкм). Скорость перемещения диспенсера над поверхностью подложки составляла 1 мм/с, длительность импульса и интервал между импульсами при дозировании пасты 0.5 с. Полученное таким образом покрытие далее подвергали сушке и термообработке при 350°C в течение 1 ч с целью удаления растворителя и связующего.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка и полученного на его основе покрытия ZnS выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $CuK_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр,  $E = 40$  кэВ,  $I = 40$  мА, диапазон  $2\theta$  5°–80°, разрешение 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с). Микроструктуру и элементный состав порошка и покрытия изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), оснащенной энергодисперсионным микросондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX 80.

Исследование электропроводности покрытия ZnS, нанесенного на поверхность Pt/ $Al_2O_3$ /Pt-подложки, было выполнено методом импедансной спектроскопии с использованием потенциостата/гальваностата P-45X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M в диа-

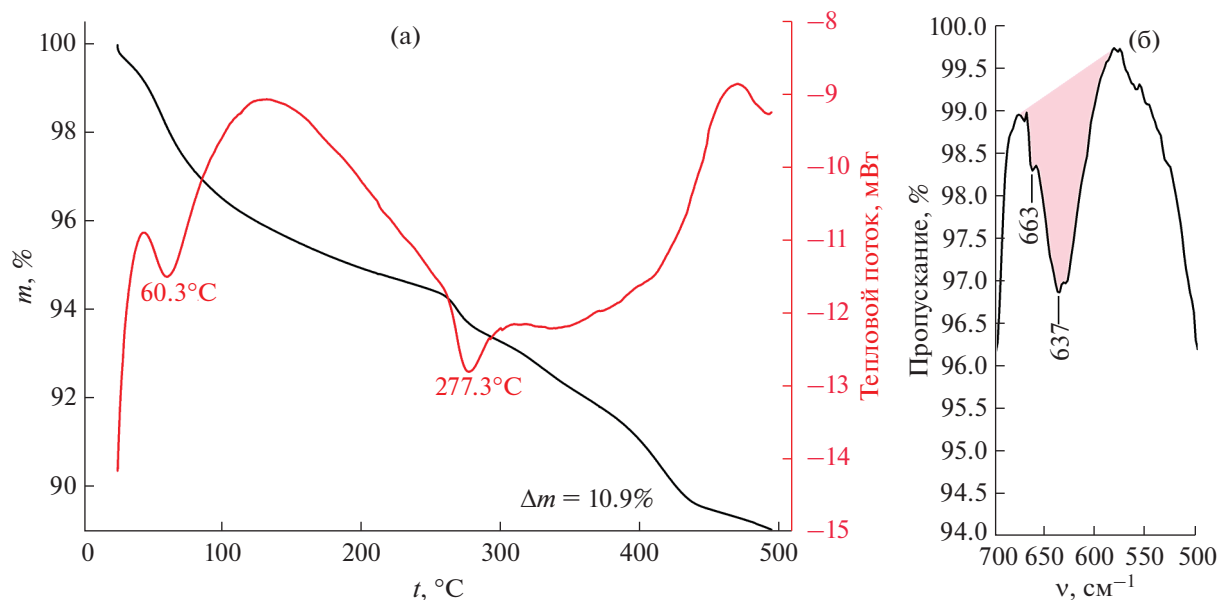


Рис. 1. Результаты синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа (а) и ИК-спектроскопии (б) нанопорошка ZnS.

пазоне частот 1 МГц–1 кГц. Измерения импеданса проводили на воздухе при температурах 250 и 350°C. Температуру поддерживали с помощью нанесенного на подложку Pt-микронагревателя и контролировали с использованием тепловизора Testo 868. Величину удельного сопротивления покрытия рассчитывали с использованием программы ZView Scribner Associates, Inc (Version3.3c).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

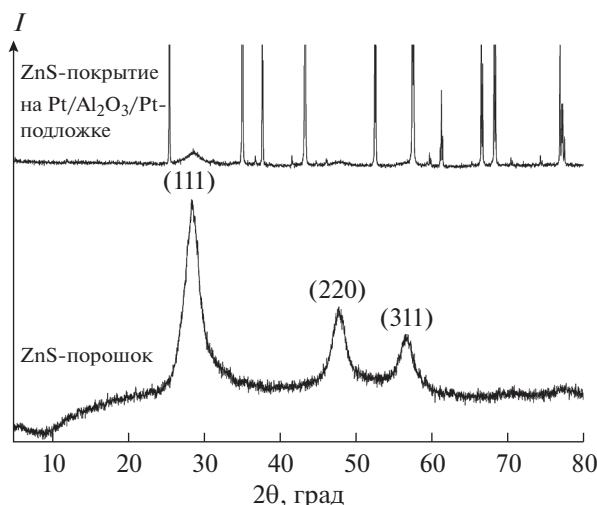
Результаты синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа (рис. 1а) полученного порошка ZnS демонстрируют, что при нагревании с 25 до 500°C имеется ступенчатая потеря массы, связанная с десорбцией атмосферных газов, испарением остаточной дисперсионной среды и удалением молекул связанной воды. Так, первая ступень потери массы (~5.5%) продолжается до 260°C и сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 60.3°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к ускорению потери массы – в интервале 260–285°C  $\Delta m$  составляет ~0.7%. Максимум соответствующего эндотермического эффекта находится при 277.3°C. Далее в температурных диапазонах 285–345 и 345–440°C наблюдаются две ступени потери массы (~1.2 и 2.6% соответственно), не сопровождающиеся заметными тепловыми эффектами. На кривой ТГА в интервале температур 440–500°C заметно начало следующего этапа потери массы, сопровождающегося выделением энергии (максимум теплового эффекта при 470.5°C), связанного, вероятно, с окислением сульфида цинка. Итоговая потеря массы порошка ZnS в исследуемом интервале температур

составила ~10.9%. Таким образом, установлено, что полученный порошок сульфида цинка в воздушной атмосфере стабилен до ~450°C.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1б), полоса поглощения в диапазоне волновых чисел 580–675  $\text{cm}^{-1}$  с максимумами при 637 и 667  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебаниям связи Zn–S, что подтверждает образование сульфида цинка.

По данным РФА порошка (рис. 2), на соответствующей рентгенограмме наблюдаются рефлексы с максимумами при 28.7°, 47.9° и 56.7°, соответствующие кристаллографическим плоскостям (111), (220) и (311), что свидетельствует об образовании в ходе синтеза однофазного сульфида цинка с кубической кристаллической решеткой ( $\alpha$ -ZnS, цинковая обманка, или сфалерит, пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ). При этом каких-либо кристаллических примесей в составе порошка не обнаружено. Таким образом, результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Средний размер ОКР для исследуемого порошка был рассчитан по формуле Шеррера:  $d = K\lambda/\beta\cos\theta$ , где  $d$  – средний размер ОКР,  $K = 0.9$  в приближении, что частицы порошка имеют сферическую форму,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте,  $\theta$  – угол дифракции. Так, средний размер ОКР составил около  $4.1 \pm 0.4$  нм, что свидетельствует о формировании квантовых точек сульфида цинка.

Как видно из результатов РЭМ (рис. 3а, 3б), порошок ZnS имеет однородную микроструктуру и представляет собой пористые агломераты, состоящие из сферических частиц размером  $21 \pm 2$  нм, которые, вероятно, состоят из частиц еще мень-



**Рис. 2.** Рентгенограммы нанопорошка ZnS и соответствующего покрытия, нанесенного методом микроэкструзионной печати на поверхность подложки Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt.

шего размера. Соответствие элементного состава исследуемого нанопорошка целевому было подтверждено с помощью рентгеноспектрального элементного анализа в рамках растровой электронной микроскопии.

Более детальное изучение микроструктуры сформировавшихся наночастиц ZnS было проведено методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4). Полученные результаты также свидетельствуют о получении однородного материала с узким распределением частиц по размерам ( $4.0 \pm 0.5$  нм). Видно, что в данном случае средний размер частиц практически полностью совпадает со средним размером ОКР, определенным с помощью РФА. При изучении микроструктуры нанопорошка ZnS с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии не обнаружено примесных компонентов, отличающихся размером и формой частиц.

Далее полученный и охарактеризованный нанопорошок ZnS применяли для получения на его основе устойчивой дисперсной системы, подходящей по своим реологическим характеристикам для применения в качестве функциональных чернил при формировании толстополеночного покрытия соответствующего состава на поверхности специализированной Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt-подложки. Как видно из рис. 5, сульфидное покрытие равномерной толщины было точно нанесено на область платиновых встречно-штыревых электродов.

По данным РФА (рис. 2), термообработка при 350°C не привела к изменению кристаллической структуры материала — покрытие, как и исходный порошок, имеет кубическую кристаллическую решетку сфалерита. При этом средний размер ОКР по сравнению с порошком увеличился

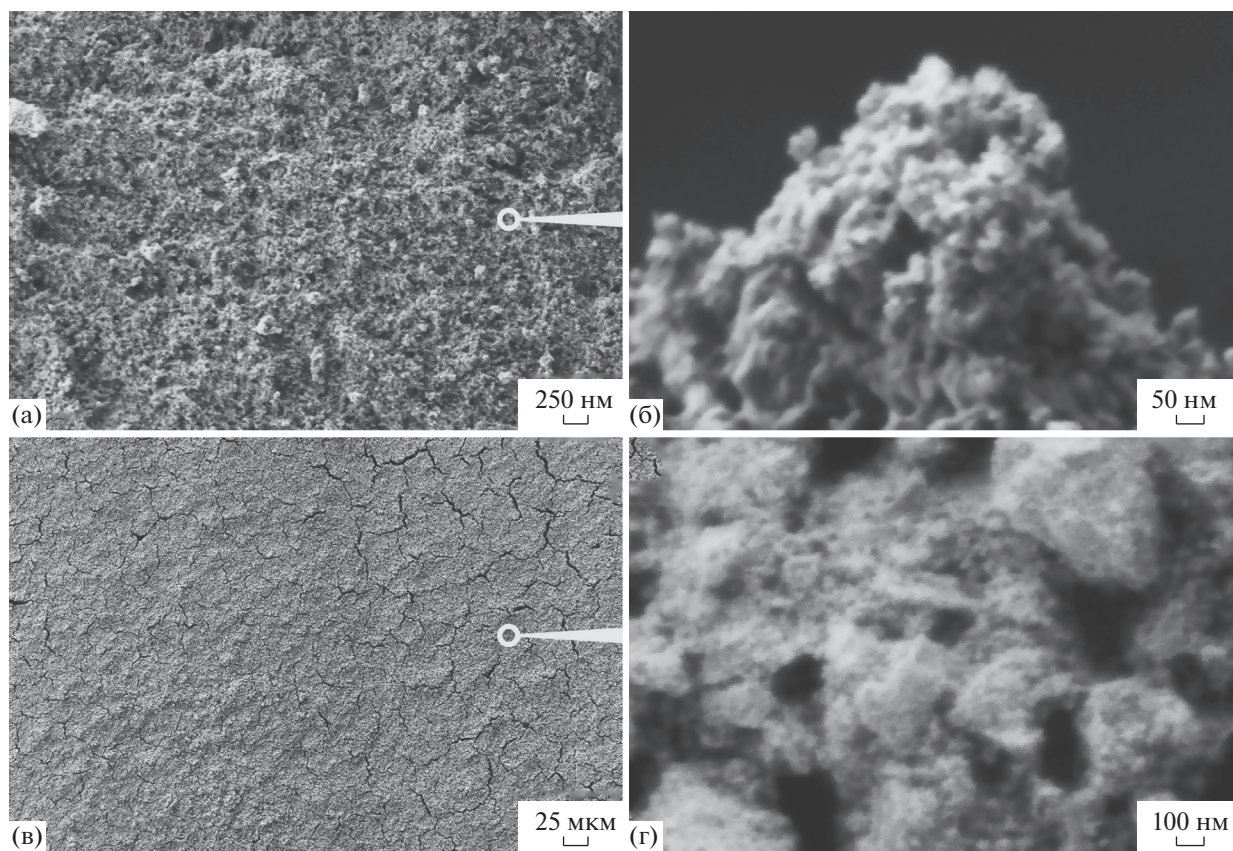
всего на 5% — до  $4.3 \pm 0.4$  нм, что свидетельствует о высокой стабильности дисперсности синтезированного сульфида цинка в диапазоне температур 25–350°C. При термообработке покрытия не зафиксировано взаимодействия с подложкой, а наблюдаемые на рентгенограмме узкие интенсивные рефлексы относятся к материалу подложки.

Как видно из результатов растровой электронной микроскопии (рис. 3в, 3г), сформированное покрытие характеризуется однородной микроструктурой, не имеет существенных дефектов и состоит из наночастиц, размер которых в ходе термообработки практически не меняется по сравнению с исходным порошком. При этом в структуре покрытия ZnS наблюдается бимодальное распределение пор по размерам с максимумами при 20 и 200 нм.

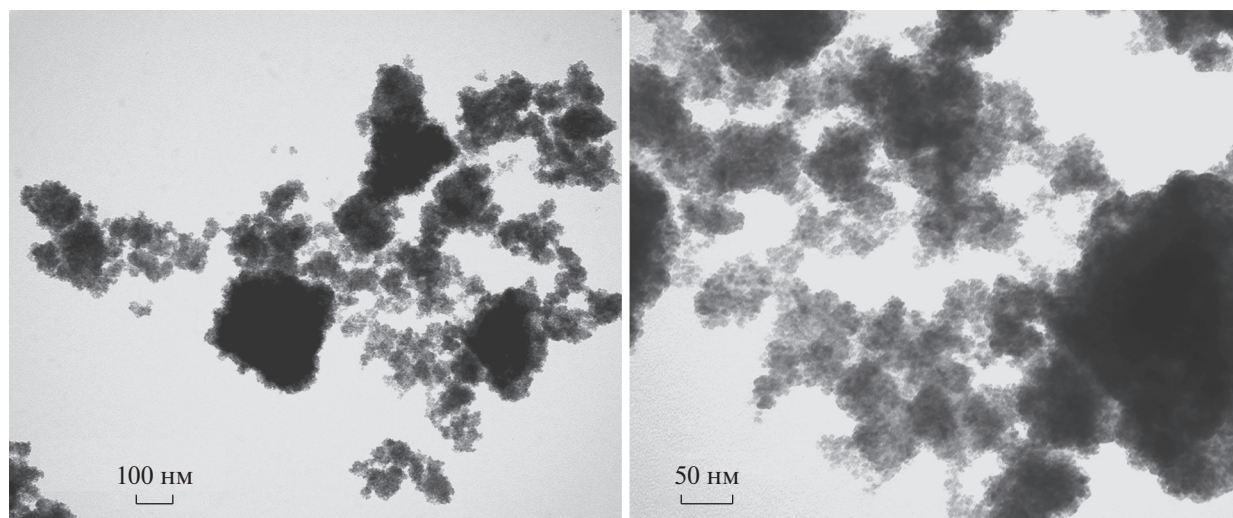
На следующем этапе были изучены электрофизические свойства напечатанного на поверхности Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt-подложки нанокристаллического покрытия ZnS. Так, с помощью метода импедансной спектроскопии были получены частотные зависимости комплексного импеданса (рис. 6) сульфидной планарной наноструктуры и рассчитаны величины ее удельной электропроводности в зависимости от температуры. Так, было показано, что электропроводность покрытия при повышении температуры от 250 до 350°C растет в 2.6 раза — с  $1.35 \times 10^{-8}$  до  $3.52 \times 10^{-8}$  См/см.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс синтеза квантовых точек ZnS методом химического осаждения, совмещенным с гидротермальной обработкой. Полученный нанопорошок использован для получения устойчи-



**Рис. 3.** Микроструктура нанопорошка ZnS (а, б) и соответствующего покрытия (в, г) (по данным растровой электронной микроскопии).



**Рис. 4.** Микроструктура нанопорошка ZnS (по данным просвечивающей электронной микроскопии).

вой дисперсной системы, подходящей по своим реологическим свойствам для применения в качестве функциональных чернил при формировании покрытия сульфида цинка методом микроэкструзионной печати.

По данным рентгенофазового анализа, в ходе синтеза образовался однофазный сульфид цинка с кубической кристаллической решеткой ( $\alpha$ -ZnS, цинковая обманка, или сфалерит, пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ). Показано, что полученный порошок ZnS состоит

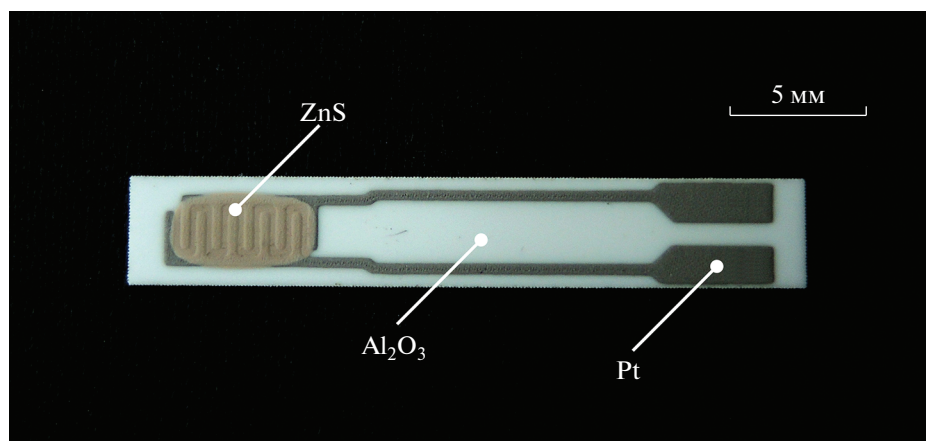


Рис. 5. Внешний вид подложки Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt с нанесенным покрытием ZnS.

из частиц размером  $4.0 \pm 0.5$  нм (по результатам просвечивающей электронной микроскопии), что практически полностью совпадает с определенным размером ОКР. Таким образом, сформированные сульфидные частицы являются монокристаллическими. Термообработка при  $350^\circ\text{C}$  не привела к изменению кристаллической структуры материала. При этом средний размер ОКР по сравнению с порошком увеличился всего на 5% — до  $4.3 \pm 0.4$  нм, что свидетельствует о высокой стабильности дисперсности синтезированного сульфида цинка в диапазоне температур 25– $350^\circ\text{C}$ . С помощью импедансной спектроскопии были получены частотные зависимости комплексного импеданса сульфидной планарной наноструктуры и рассчитаны величины ее удельной электропроводности в зависимости от температуры. Установлено, что электропроводность напечатанного покрытия при повышении температу-

ры от 250 до  $350^\circ\text{C}$  увеличивается в 2.6 раза — с  $1.35 \times 10^{-8}$  до  $3.52 \times 10^{-8}$  См/см.

Таким образом, было показано, что микроэкструзионная печать является эффективной не только в биопринтинге, но и при формировании полупроводниковых покрытий, в том числе на основе ZnS.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadovnikov S.I.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 6. P. 571. <https://doi.org/10.1070/RCR4867>
2. *Clark R.M., Carey B.J., Daeneke T. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 40. P. 16763. <https://doi.org/10.1039/C5NR04790K>
3. *Jabeen U., Shah S.M., Hussain N. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2016. V. 325. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.003>
4. *Mansour A.F., Abdo M.A., Maged F.A. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2021. V. 31. № 4. P. 1443. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-01884-8>
5. *Wang X., Dai W., Duo S. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 678. P. 012127. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/678/1/012127>
6. *Pradeep S., Raghuram S., Chaudhury M.G. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. № 2. P. 1125. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12599>

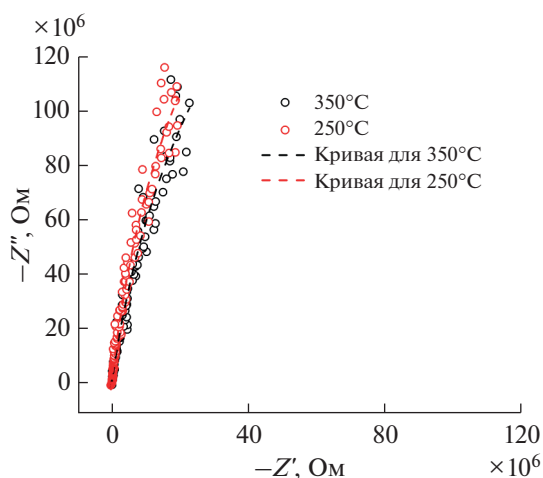


Рис. 6. Спектры импеданса сформированного покрытия ZnS при температурах 250 и  $350^\circ\text{C}$ .

7. *Safaei-Ghomi J., Asadian S., Nazemzadeh S.H. et al.* // J. Chinese Chem. Soc. 2018. V. 65. № 4. P. 430.  
<https://doi.org/10.1002/jccs.201700250>
8. *Wei Q., Yin M., Yao Y.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. № 23. P. 17827.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7723-7>
9. *Kaur S., Sharma S., Kansal S.K.* // Superlattices Microstruct. 2016. V. 98. P. 86.  
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.08.011>
10. *Hanifehpour Y., Soltani B., Amani-Ghadim A.R. et al.* // Mater. Res. Bull. 2016. V. 76. P. 411.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.035>
11. *Park J.-Y., Choi D.-Y., Hwang K.-J. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. № 7. P. 5224.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10374>
12. *Cai J., Wang S., Zhu K. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 1. P. 374.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA12714F>
13. *Poornaprakash B., Chalapathi U., Sekhar M.C. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. № 2. P. 529.  
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3802-x>
14. *Sadovnikov S.I., Ishchenko A.V., Weinstein I.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1312.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090144>
15. *Sahin O., Horoz S.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. № 19. P. 16775.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9771-z>
16. *Motejadded Emrooz H.B., Rahmani A.R.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2017. V. 72. P. 15.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.018>
17. *Lee A., Huang M.H.* // J. Chinese Chem. Soc. 2020. V. 67. № 3. P. 339.  
<https://doi.org/10.1002/jccs.201900371>
18. *Riaz S., Raza Z.A., Majeed M.I. et al.* // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. № 5. P. 055027.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac1f9>
19. *Sirait M., Motlan* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. V. 223. P. 012027.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/223/1/012027>
20. *Bednář J., Svoboda L., Mančík P. et al.* // Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. № 7. P. 775.  
<https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1590514>
21. *Pomar C.D., Souza A.T., Sombrio G. et al.* // Chemistry-Select. 2018. V. 3. № 13. P. 3774.  
<https://doi.org/10.1002/slct.201800383>
22. *Koroleva M.Y., Gulyaeva E.V., Yurtov E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 3. P. 320.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023612030151>
23. *Patil J.S., Dhasade S.S., Babar A.R. et al.* // Superlattices Microstruct. 2015. V. 83. P. 565.  
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.02.038>
24. *Abdallah B., Kakhia M., Zetoune W.* // World J. Eng. 2020. V. 17. № 3. P. 381.  
<https://doi.org/10.1108/WJE-10-2019-0300>
25. *Yang K., Li B., Zeng G.* // Superlattices Microstruct. 2019. V. 130. P. 409.  
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.05.009>
26. *Goktas A., Tumbul A., Aba Z. et al.* // Opt. Mater. (Amst). 2020. V. 107. P. 110073.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110073>
27. *Bera A., Basak D.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 2. P. 408.  
<https://doi.org/10.1021/am900686c>
28. *Ho S.-J., Hsu H.-C., Yeh C.-W. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 29. P. 33346.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c05646>
29. *Ummartyotin S., Bunnak N., Juntaro J. et al.* // Comptes Rendus Phys. 2012. V. 13. № 9–10. P. 994.  
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2012.09.008>
30. *Wood V., Panzer M.J., Chen J. et al.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 21. P. 2151.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200803256>
31. *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>
32. *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>
33. *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>
34. *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>
35. *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>
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. *Seo H., Kishimoto M., Ding C. et al.* // Fuel Cells. 2020. V. 20. № 5. P. 570.  
<https://doi.org/10.1002/fuce.202000079>
38. *Noor N., Shapira A., Edri R. et al.* // Adv. Sci. 2019. V. 6. № 11. P. 1900344.  
<https://doi.org/10.1002/advs.201900344>