

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА СВОЙСТВА КОЛЬЦЕВЫХ ОСАДКОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ КАПЕЛЬ ИХ ДИСПЕРСИЙ

© 2020 г. В. В. Высоккий¹, *, О. В. Дементьева¹, **, Н. А. Салаватов¹,
М. Е. Карцева¹, А. В. Зайцева¹, И. В. Сапков², В. М. Рудой¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119992 Россия

*e-mail: dr.vysotzkij@yandex.ru

**e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

После доработки 23.10.2019 г.

Принята к публикации 29.10.2019 г.

Проведен сравнительный анализ структуры кольцевых осадков, формирующихся при испарении капель водных дисперсий золотых наностержней и композитных наночастиц со структурой золотое ядро/органокремнеземная оболочка на их основе. Установлено, что природа частиц критическим образом влияет на характер их упаковки вблизи линии трехфазного контакта. Исследована проводимость кольцевых осадков, полученных из дисперсий композитных частиц, и показано, что она реализуется по механизму надбарьерной эмиссии электронов.

DOI: 10.31857/S0023291220020159

ВВЕДЕНИЕ

Проблема самоорганизации частиц той или иной природы на межфазных границах представляет значительный интерес как с научной, так и с практической точки зрения [1–3]. В частности, речь идет о так называемом эффекте кофейного пятна (coffee-ring effect), проявляющемся в образовании кольцевых осадков частиц при испарении капель их дисперсий на планарных подложках. На сегодняшний день опубликовано достаточно много работ, посвященных изучению причин возникновения этого эффекта, а также разработке способов его усиления или подавления [3–12]. Абсолютное большинство из них выполнено с использованием дисперсий, содержащих сферические частицы микронного или субмикронного размера. Лишь относительно недавно стали появляться статьи, в которых обсуждаются особенности испарения капель дисперсий стержневидных частиц [3, 8–15]. Показано (см., например, обзоры [3, 8] и цитируемые в них работы), что параметры (высота и ширина) и структура кольцевого осадка сильно зависят от размера и осевого отношения частиц, их концентрации, природы дисперсионной среды и других факторов. С учетом данных [6] очевидно, что существенное влияние должна оказывать и химия по-

верхности частиц, однако нам неизвестны работы, в которых оно было бы продемонстрировано в эксперименте.

Оценка такого влияния и является основной целью сообщения. Ранее [15] нами была изучена структура кольцевых осадков, формирующихся при испарении капель водных дисперсий золотых наностержней (НСт) с различным осевым отношением. В данной работе мы выполнили серию аналогичных экспериментов с использованием водных дисперсий анизотропных композитных наночастиц (КНЧ) – золотых НСт, покрытых оболочкой из органокремнезема (o-SiO_2), и проанализировали их результаты в сопоставлении с полученными в [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и методы исследования

В работе использовали тригидрат золотохлористоводородной кислоты ($\geq 99\%$ Acros Organics) и 96%-ный этанол марки “х. ч.” (Компонент-Реактив, Россия), а также цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) ($\geq 96\%$), гидрохинон, нитрат серебра, борогидрид натрия и γ -меркаптопропил-

триметоксисилан (МПТМС) (все – производства Sigma-Aldrich, ACS Reagent).

Растворителями служили свежеперегнанный этанол и дистиллированная вода, дополнительно деионизованная с помощью установки Arim 611VF (Sartorius, Германия).

Золотые НСт синтезировали беззатравочным способом по разработанному ранее протоколу [16]. В колбу объемом 300 мл вносили 10 г ЦТАБ, добавляли 250 мл воды и смесь интенсивно перемешивали на водяной бане при 30°C. После полного растворения ЦТАБ в раствор с интервалами в 5 мин последовательно вводили 2.75 мл 0.04 М раствора HAuCl_4 , 1.55 мл 0.02 М раствора AgNO_3 , 8.0 мл 0.2 М раствора гидрохинона и 0.6 мл 0.005 М раствора NaNH_4 . Спустя 30 с после введения NaNH_4 перемешивание прекращали и реакционную смесь оставляли на сутки на водяной бане при температуре 30°C. По окончании синтеза НСт отделяли от избытка ЦТАБ и других продуктов реакции с помощью центрифуги Universal 320R (Hettich, Германия). Центрифугирование проводили в течение 1 ч при скорости вращения ротора 14000 об./мин, затем надосадочную жидкость отбирали, а осадок редиспергировали в воде с помощью ультразвуковой ванны. Эту процедуру повторяли дважды, причем при повторном редиспергировании осадка объем воды уменьшали в 4 раза, увеличивая, таким образом, числовую концентрацию НСт.

Для получения КНЧ $\text{Au}/\text{o-SiO}_2$ в пластиковую пробирку объемом 50 мл вносили 10 мл концентрированной дисперсии НСт, затем добавляли 40 мкл спиртового раствора МПТМС с концентрацией 5 об. %. Полученную смесь выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1 мин и оставляли перемешиваться на шейкере в течение суток (это необходимо для вытеснения ЦТАБ с поверхности НСт хемосорбирующимися молекулами МПТМС). Затем в пробирку добавляли 10 мкл 28–30%-ного раствора аммиака, перемешивали реакционную систему в течение 60 мин и с интервалами 60 мин вводили еще 19 порций спиртового раствора прекурсора объемом 40 мкл каждая. Полученную дисперсию выдерживали в течение 7 сут. По окончании синтеза КНЧ осаждали центрифугированием (20 мин, 7000 об./мин), предварительно разбавив дисперсию в 4 раза. Надосадочную жидкость отбирали, а осадок редиспергировали сначала в этаноле, а затем в воде, объем которой задавали в 5–15 раз меньше исходного.

Для получения кольцевых осадков капли дисперсий объемом 2.0 мкл наносили с помощью микропипетки на предварительно промытые хромовой смесью, а затем дистиллированной водой стеклянные или кремниевые подложки и позволяли им испариться на воздухе при комнатной

температуре. Диаметр периметра осадка (исходного основания капли) составлял 3 ± 0.2 мм.

Морфологию и размеры КНЧ $\text{Au}/\text{o-SiO}_2$ исследовали в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМВР) Leo-912 AB Omega (K. Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для этого каплю дисперсии помещали на медную сеточку, покрытую пленкой углерода, и высушивали.

Структуру кольцевых осадков анализировали с помощью двух растровых электронных микроскопов (РЭМ) с полевым катодом: Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды), оснащенного энергодисперсионным датчиком рентгеновского излучения, и Supra 40 (Zeiss, Германия). В этих случаях капли дисперсий наносили на кремниевые подложки.

Высоту и ширину кольцевых осадков определяли в атомно-силовом микроскопе (АСМ) Multimode V (Veeco, США). Измерения проводили в режиме прерывистого контакта. Обработку изображений проводили с помощью программы FemtoScan Online (“Центр перспективных технологий”, Россия).

Для определения латеральной электропроводности кольцевых осадков, сформировавшихся на стеклянных подложках, на них наносили методом вакуумного магнетронного распыления два параллельных золотых электрода, расстояние между которыми составляло 0.4 мм. Измерения проводили с помощью пикоамперметра Keithley 6485 и стабилизированного блока питания Akia-kom APS-3103.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ синтезированных КНЧ методом ПЭМВР показал (рис. 1), что они имеют достаточно узкое распределение по размерам и покрыты однородной органокремнеземной оболочкой, толщина (h) которой составляет 8.1 нм. Основные характеристики дисперсии КНЧ, а также дисперсии золотых НСт, использованных нами ранее [15], приведены в табл. 1. Видно, что размеры НСт Au в образцах № 1 и № 2, а, значит, и числовая концентрация частиц достаточно близки. В то же время из-за наличия o-SiO_2 -оболочки объемная доля КНЧ в дисперсии оказывается значительно более высокой.

Структура и геометрические параметры кольцевых осадков

Результаты экспериментов показали, что механизм формирования кольцевых осадков и, как следствие, их структура сильно зависят от природы анизотропных наночастиц.

Вообще говоря, на сегодняшний день в литературе обсуждаются три основных режима испарения капли, приводящих к возникновению эффекта кофейного пятна: без изменения радиуса капли, без изменения ее формы и комбинированный — с изменением и радиуса, и формы [7, 13].

В случае дисперсий золотых НСт реализовывался именно этот комбинированный режим [15]. В результате осадки формировались по механизму пиннинга—депиннинга и состояли из нескольких концентрических колец (рис. 2а). При этом сильное ван-дер-ваальсовское взаимодействие НСт способствовало их укладке “бок о бок”, что приводило к образованию упорядоченных многослойных структур ленточного типа, аналогичных наблюдающимся в смектической фазе лиотропных жидких кристаллов (рис. 2б). Наиболее ярко этот эффект был выражен для НСт с большим осевым отношением, равным 6.5.

В то же время, осадки, полученные из дисперсий КНЧ Au/o-SiO₂, представляют собой одно кольцо (рис. 2в), что указывает на изменение режима испарения капли. Детальное изучение этого процесса выходит за рамки данной работы, однако, учитывая результаты [6, 7, 17, 18], можно предположить, что наличие органокремнезёмной оболочки способствует сильному взаимодействию КНЧ с подложкой и, как следствие, прочному закреплению мениска (линии трехфазного контакта). Дальнейшее испарение капли происходит, очевидно, в режиме постоянного радиуса [6].

Анализ данных РЭМ свидетельствует также, что, в отличие от золотых НСт, анизотропные КНЧ Au/o-SiO₂ в процессе испарения их дисперсий хаотически распределяются по объему кольцевого осадка (рис. 2г). Это может быть связано с меньшим осевым отношением таких частиц по сравнению с НСт (см. табл. 1) и/или с их более сильным электростатическим отталкиванием. На наш взгляд, определяющим является второй из этих двух факторов. Действительно, согласно оценкам, выполненным в [19], образование ориентационно упорядоченной фазы может иметь место даже для коротких (с осевым отношением 0.35–3.1) сфероцилиндров при высокой плотно-

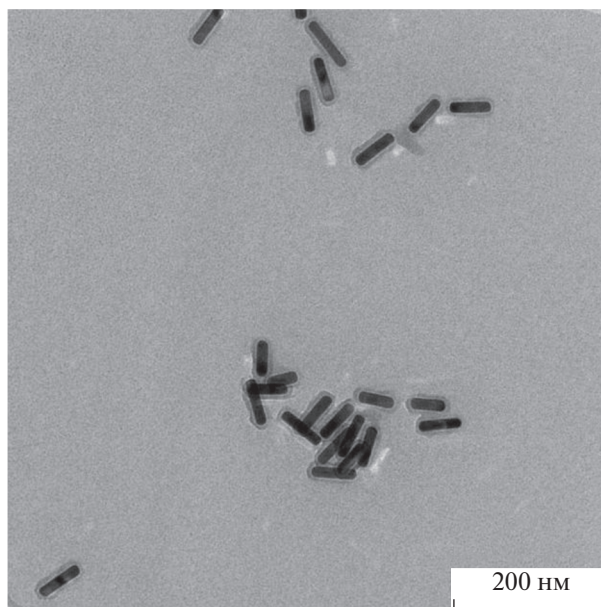


Рис. 1. ПЭМВР-изображение КНЧ Au-ядро/o-SiO₂-оболочка.

сти их упаковки, тогда как при низкой плотности упаковки формируется изотропная структура, аналогичная наблюдаемой нами.

Как и следовало ожидать, высота (H) и ширина (L) кольцевых осадков увеличиваются с ростом числовой концентрации КНЧ в дисперсии (рис. 3). При этом, на первый взгляд (по данным РЭМ), их структура, т.е. характер и плотность упаковки частиц, остается практически неизменной.

На рис. 4 приведена зависимость площади сечения s кольцевых осадков, полученной численным интегрированием их АСМ-профилей, от концентрации КНЧ в дисперсии¹. Отметим, что в широком концентрационном диапазоне (вплоть до 5.2×10^{12} КНЧ/мл) ее характер практически

¹ Для удобства сравнения там же приведена и массовая концентрация золота C_{Au} .

Таблица 1. Основные характеристики дисперсий НСт и КНЧ

№	Образец	Диаметр НСт Au, нм	Длина НСт Au, нм	Толщина оболочки, нм	Осевое отношение	Числовая концентрация частиц, мл ⁻¹	Объемная доля частиц	Массовая концентрация Au, мг/мл
1	КНЧ Au/o-SiO ₂	14.0 ± 1.0	61.0 ± 7.7	8.1 ± 1.0	4.4*/2.6	(4.0–60) × 10 ¹¹	(2.6–39) × 10 ⁻⁵	0.08–1.2
2	НСт Au**	9.6 ± 0.7	62.7 ± 10.4	—	6.5	(9.0–90) × 10 ¹¹	(4.2–42) × 10 ⁻⁶	0.08–0.8

* Осевое отношение золотых НСт-ядер.

** Данные работы [15].

совпадает с таковым для осадков НСт Au [15], причем в обоих случаях прирост значений s оказывается несколько меньшим ожидаемого с учетом концентрации частиц. (По-видимому, как было предположено в [15], это связано с образованием некоторого количества крупных агрегатов КНЧ, осаждающихся на подложку в центральной части капли.)

Из представленных на рис. 4 данных следует также, что при относительно небольшом увеличении концентрации КНЧ в дисперсии, с 5.2×10^{12} до 6×10^{12} мл⁻¹, значение s резко возрастает. На наш взгляд, такой “пороговый” эффект обусловлен уменьшением плотности кольцевого осадка вследствие интенсивного агрегирования частиц в процессе его формирования. В этой связи подчеркнем, что в данном случае скорость испарения капли оказывается примерно в два раза меньше регистрируемой для менее концентрированных дисперсий. Это косвенным образом свидетельствует об уменьшении начального краевого угла капли с ростом концентрации КНЧ. Такой эффект был ранее обнаружен для дисперсий частиц полистирольного латекса [7]. Нельзя исключить, что аналогичная ситуация может наблюдаться и в случае дисперсий КНЧ, особенно с учетом того,

что и сам МПТМС, используемый для синтеза органокремнеземной оболочки обладает некоторой поверхностной активностью [20]. В то же время известно, что уменьшение краевого угла приводит к увеличению скорости компенсационных потоков [18]. В результате концентрация КНЧ вблизи мениска возрастает быстрее, чем это происходит при испарении капель разбавленных дисперсий, что и обуславливает формирование более рыхлого осадка.

На правомерность этого вывода указывает практически мгновенное растрескивание такого осадка под электронным пучком в ходе РЭМ-анализа (рис. 5). О том же свидетельствуют и результаты изучения электропроводности кольцевых осадков, представленные ниже.

Электропроводность кольцевых осадков

Очевидно, что кольцевые осадки, формирующиеся из дисперсий КНЧ, существенно отличаются от обсуждавшихся в работе [15], и их можно рассматривать как своеобразные наноконпози́ты, состоящие из проводящих золотых НСт в “матрице” диэлектрика – о-SiO₂.

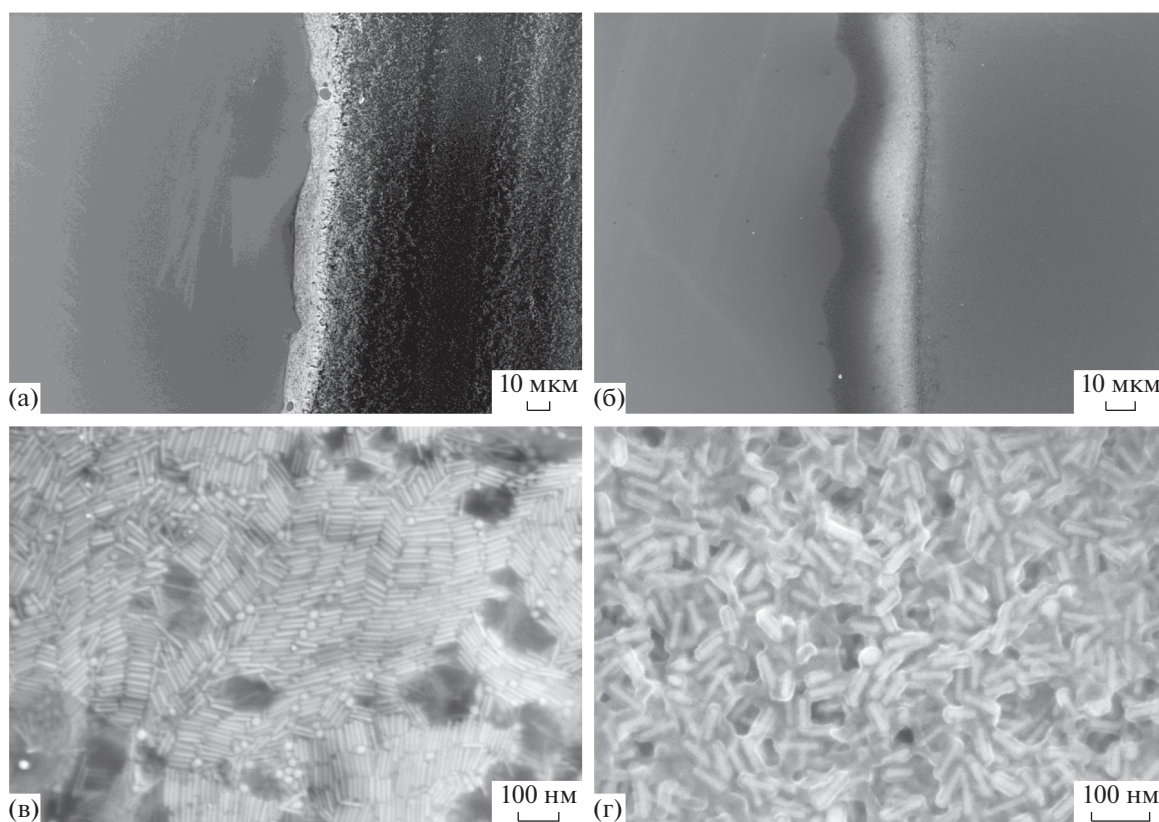


Рис. 2. РЭМ-изображения кольцевых осадков (а, б) и их центральных частей (в, г), сформированных из дисперсий золотых НСт с осевым отношением 6.5 (а, в) и КНЧ Au/o-SiO₂ (б, г). Изображение (в) взято из [15].

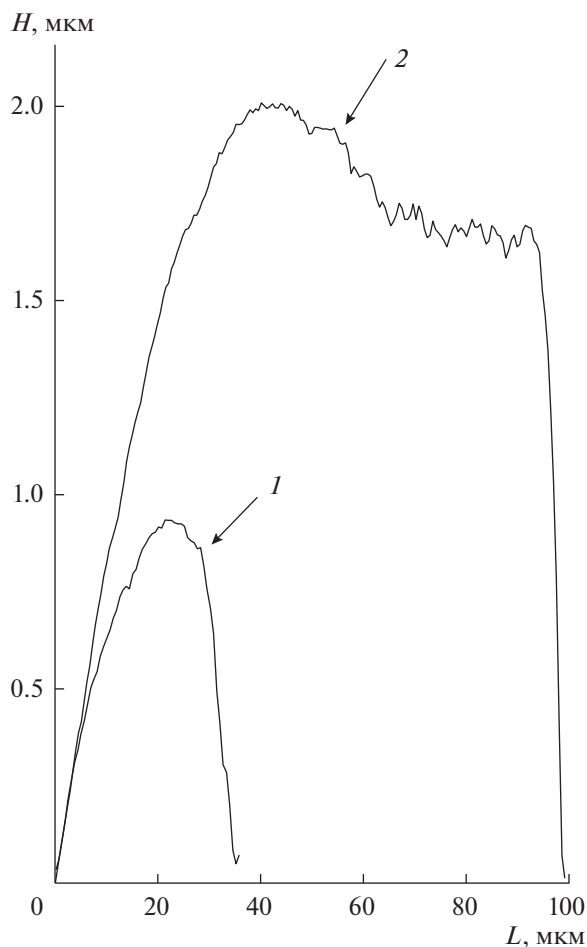


Рис. 3. Профили сечения кольцевых осадков, сформировавшихся из дисперсий с числовой концентрацией КНЧ 2.0×10^{12} (1) и 6.0×10^{12} мл^{-1} (2). Ось абсцисс направлена от периферии капли к ее центру.

Аналогичные структуры – наноконпозиты, представляющие собой сферические наночастицы серебра, распределенные в диэлектрической матрице, – были исследованы нами ранее [21]. В ходе экспериментов определялся ток, проходящий через исследуемый участок кольцевого осадка, при заданном напряжении. Этот ток являлся суммой токов, протекающих по совокупности цепочек, состоящих из наночастиц серебра, разделенных диэлектрическими прослойками толщиной примерно 1 нм. Иными словами, исследовались контакты типа металл/диэлектрик/металл (м/д/м). Отметим, что полученные вольтамперные характеристики (ВАХ) были строго линейными (т.е. имела место омическая проводимость).

В данной работе мы, фактически, также исследуем контакты м/д/м, однако толщина диэлектрических прослоек между золотыми НСт составляет $2h$, т.е. 16.2 нм.

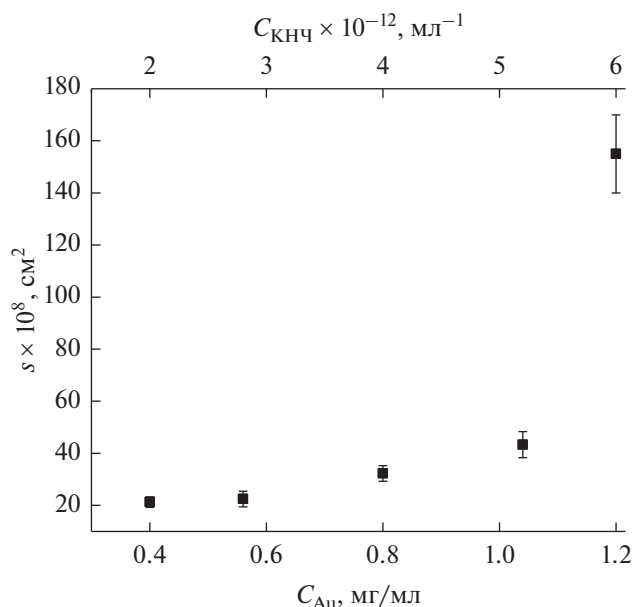


Рис. 4. Зависимость площади сечения кольцевого осадка от концентрации дисперсии КНЧ.

Напомним, что диэлектрики – это материалы, концентрация носителей в которых крайне низка и во многих из них составляет менее 1 см^{-3} , вследствие чего они фактически не обладают проводимостью. Однако и в этом случае можно наблюдать прохождение тока в системе м/д/м, хотя и весьма малого. Если толщина слоя диэлектрика (межчастичной прослойки) меньше 4 нм, то имеет место непосредственное квантово-механическое туннелирование инжектированных зарядов от одного металлического электрода к другому [22]. Если же толщина этого слоя составляет 0.01–0.5 мкм (а именно этому диапазону принадлежит значение $2h$), туннельный эффект в системе м/д/м практически невозможен. В таких системах (композитах) “работает” надбарьерная эмиссия электронов по механизму Шоттки и Френкеля–Пула [23].

В простейшем виде выражение для плотности тока J при надбарьерной эмиссии можно записать как $\ln J \approx AU^{1/2}$, где U – приложенное напряжение, A – некоторая величина, сложным образом зависящая от температуры, толщины диэлектрической прослойки и целого ряда электрофизических констант и параметров системы м/д/м. Среди последних – потенциальный барьер Шоттки и относительная высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды, значения которых в нашем случае могут существенно отличаться от соответствующих значений для объемного диэлектрика (o-SiO_2). Кроме того, следует еще раз подчеркнуть, что в ходе эксперимента определяется ток, проходящий через исследуемый участок кольцевого осадка при некотором приложенном

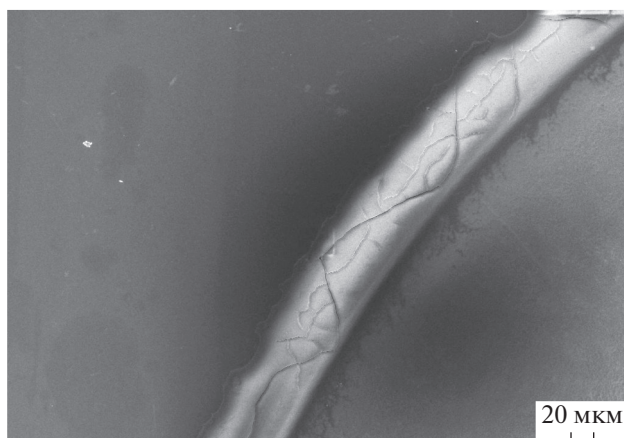


Рис. 5. РЭМ-изображение растрескавшегося кольцевого осадка, сформированного из дисперсии с максимальной числовой концентрацией КНЧ, равной $6.0 \times 10^{12} \text{ мл}^{-1}$.

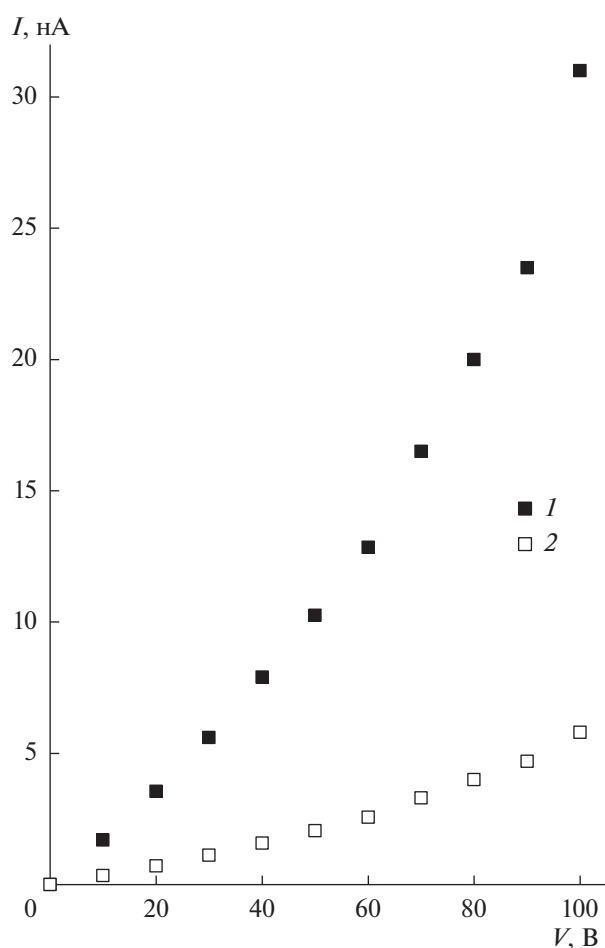


Рис. 6. ВАХ кольцевых осадков, сформированных из дисперсий КНЧ Au/o-SiO₂ с $C_{\text{Au}} = 0.56$ (1) и 1.2 мг/мл (2).

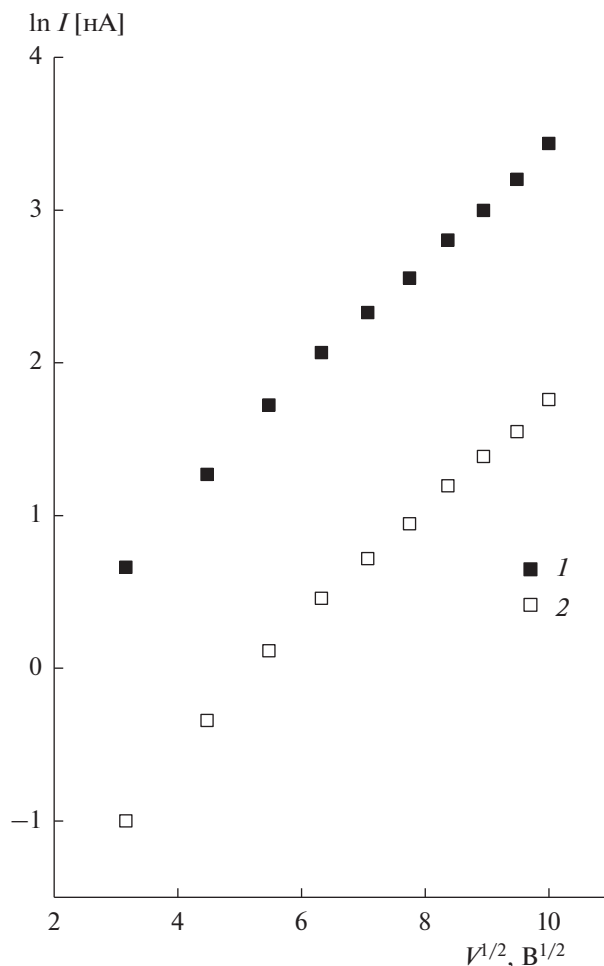


Рис. 7. ВАХ, представленные на рис. 6, в координатах Шоттки.

напряжении. Этот ток является суммой токов, протекающих по некоторой совокупности цепочек КНЧ Au/o-SiO₂, число которых неизвестно, а значение U зависит от неизвестного числа контактов м/д/м в этих цепочках.

Как и в [15, 21], для анализа проводящих свойств кольцевых осадков первоначально строились их ВАХ. Значения измеряемого тока в зависимости от приложенного напряжения (от 1 до 100 В) и концентрации КНЧ в дисперсии варьировались от сотых долей до нескольких десятков наноампер. На рис. 6 показаны ВАХ кольцевых осадков, полученных из дисперсий КНЧ с массовой концентрацией золота 1.2 (1) и 0.56 мг/мл (2). Видно, что они носят явно нелинейный характер. На рис. 7 эти же зависимости представлены в так называемых координатах Шоттки — $\ln I$ от $V^{1/2}$. В этом случае они практически линейны. Это обстоятельство, на наш взгляд, подтверждает высказанное выше предположение о надбарьерном

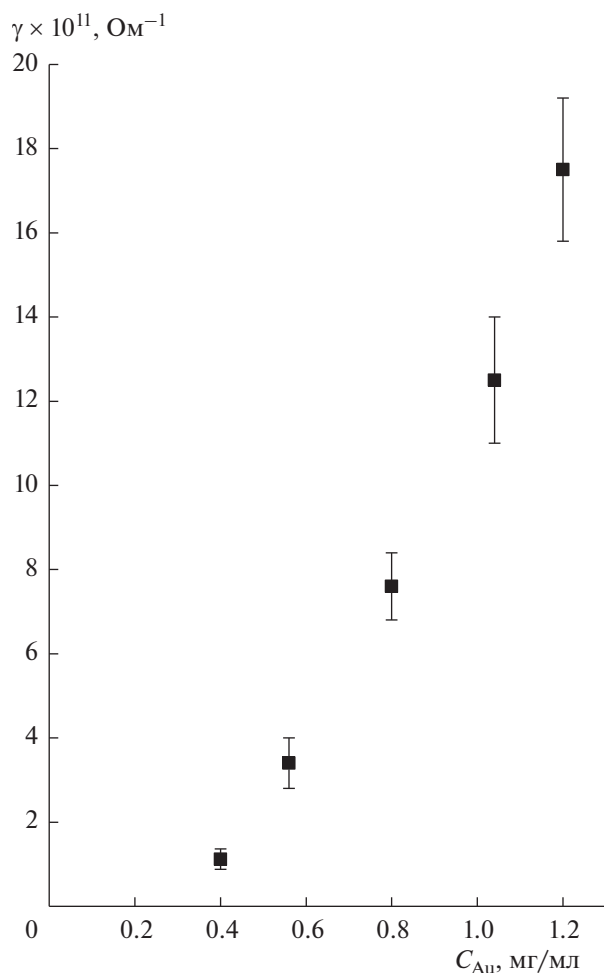


Рис. 8. Зависимость проводимости кольцевых осадков от C_{Au} в дисперсиях КНЧ Au/o-SiO₂.

механизме переноса зарядов в исследованных кольцевых осадках.

С использованием линейных участков представленных на рис. 6 ВАХ (отвечающих омической проводимости), по тангенсу угла их наклона была определена проводимость исследованных участков кольцевых осадков. Зависимость этой проводимости от массовой концентрации золота в дисперсии приведена на рис. 8, а аналогичная зависимость удельной проводимости — на рис. 9. Интересно, что эта, последняя, зависимость имеет четко выраженный максимум. Как отмечалось выше, уменьшение удельной проводимости кольцевого осадка, формирующегося из дисперсии с максимальной концентрацией КНЧ, обусловлено уменьшением плотности упаковки частиц. Подчеркнем, что такая же картина наблюдалась нами и при изучении проводимости кольцевых осадков, полученных из дисперсий золотых НСт [15].

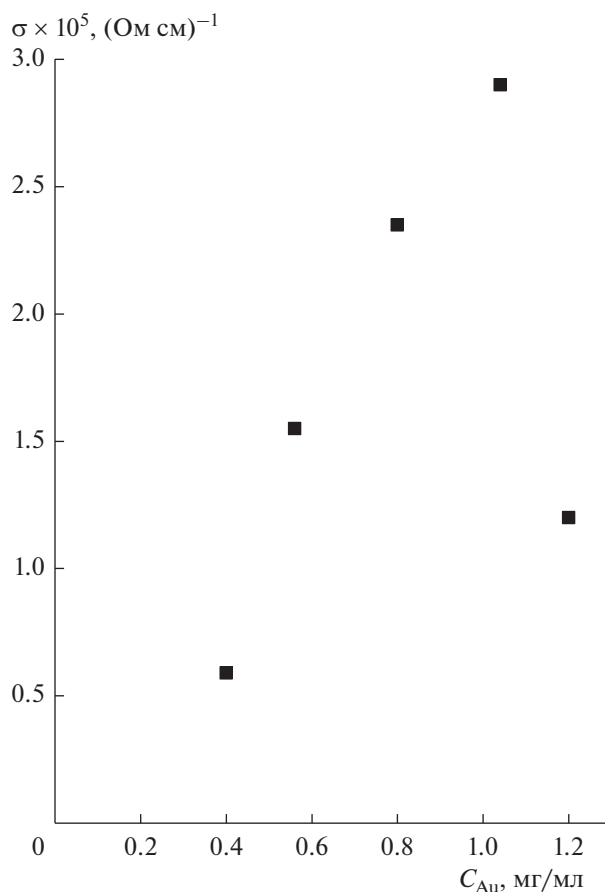


Рис. 9. Зависимость удельной проводимости кольцевых осадков от C_{Au} в дисперсиях КНЧ Au/o-SiO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ структуры кольцевых осадков, формирующихся при испарении капель водных дисперсий, содержащих золотые НСт и синтезированные на их основе стержневидные КНЧ Au-ядро/SiO₂-оболочка. Его результаты свидетельствуют о том, что природа частиц сильно влияет как на режим испарения капли, так и на характер упаковки частиц в кольцевом осадке.

Исследована проводимость кольцевых осадков, сформированных из дисперсий с разной числовой концентрацией КНЧ. Показано, что она реализуется за счет надбарьерной эмиссии электронов. Обнаружен неожиданный эффект резкого уменьшения удельной проводимости осадка, сформированного из дисперсии с максимальной числовой концентрацией КНЧ (6×10^{12} мл $^{-1}$). Очевидно, он обусловлен значительным уменьшением плотности упаковки анизотропных наночастиц в осадке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ и при частичной финансовой поддержке Программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 14.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны за возможность использования при проведении экспериментов оборудования ЦКП ИФХЭ РАН и Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ имени М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma H., Hao J.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5457.
2. *Lotito V., Zambelli T.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. V. 246. P. 217.
3. *Mampallil D., Eral H.B.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 252. P. 38.
4. *Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 756.
5. *Bhardwaj R., Fang X., Attinger D.* // New J. Phys. 2009. V. 11. P. 075020
6. *Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 764.
7. *Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 182.
8. *Parsa M., Harmand S., Sefiane K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 254. P. 22.
9. *Dugyala V.R., Basavaraj M.G.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 8680.
10. *Dugyala V.R., Basavaraj M.G.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 3860.
11. *Kim D.-O., Pack M., Hu H., Kim H., Sun Y.* // Langmuir. 2016. V. 32. P. 11899.
12. *Lebovka N.I., Vygornitskii N.V., Gigiberiya V.A., Tarasevich Yu. Yu.* // Phys. Rev. E. 2016. V. 94. P. 062803.
13. *Ye X., Fei L., Lu L., Li C.* // Eur. Phys. J. E. 2019. V. 42. P. 17.
14. *Kim Y.-K., Na H.-K., Nam S., Min D.-H.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 50091.
15. *Высоцкий В.В., Дементьева О.В., Салаватов Н.А., Зайцева А.В., Карцева М.Е., Санков И.В., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 652.
16. *Салаватов Н.А., Дементьева О.В., Михайличенко А.И., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 571.
17. *Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А., Юрасик Г.А.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 588.
18. *Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А., Сенчихин И.Н.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 468.
19. *Bolhuis P., Frenkel D.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 666.
20. *Lu Z., Sun L., Nguyen K., Gao C., Yin Y.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 3372.
21. *Высоцкий В.И., Ролдугин В.И., Урюпина О.Я., Зайцева А.В.* // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 173.
22. *Као К., Хуанг В.* Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. Т. 2.
23. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Т. 1.