

УСТРОЙСТВА И ИЗДЕЛИЯ
НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 544.723+544.034+543.27.08.068.2

**OPERANDO-ЯЧЕЙКА ДЛЯ СИНХРОТРОННЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ**

© 2024 г. М. А. Грицай^{1,*}, В. А. Поляков¹, П. В. Медведев¹, Ю. Ю. Житяева²,
О. И. Ильин², М. А. Солдатов¹

¹Южный федеральный университет, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Ростов-на-Дону, Россия

²Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета, Таганрог, Россия

*E-mail: gritsai@sfnu.ru

Поступила в редакцию 19.12.2023 г.

После доработки 19.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Разработана и изготовлена ячейка для проведения *operando*-измерений спектров рентгеновского поглощения для газочувствительных сенсоров на основе нанопленок ZIF-8/ZIF-67. Ячейка выполнена из нержавеющей стали, что позволяет исследовать, в том числе, коррозионные газы. Предусмотрены возможность нагрева и непрерывное измерение температуры сенсора в ходе *operando*-эксперимента для оценки динамики сорбции в процессах нагревания/охлаждения ячейки. К изолированному держателю сенсоров подведены контакты для измерения емкости/сопротивления сенсора. Для измерения спектров рентгеновского поглощения для газочувствительных материалов газового сенсора предусмотрено прозрачное для рентгеновских лучей окно. Для сенсоров на основе нанопленок ZIF-8 и ZIF-67 измерены спектры рентгеновского поглощения за *K*-краями Zn и Co соответственно. Установлено, что после воздействия NO₂ в газочувствительном материале на основе нанопленок ZIF-8/ZIF-67 теряется дальний порядок и происходит аморфизация пленки. Спектры рентгеновского поглощения, измеренные для газочувствительного материала на основе нанопленок ZIF-8/ZIF-67 до и после воздействия NO₂, свидетельствуют об изменении локальной атомной и электронной структур вблизи атомов кобальта.

DOI: 10.56304/S1992722324601770

ВВЕДЕНИЕ

Газовые сенсоры являются ключевыми компонентами бытовых вещей, повышающими качество жизни [1, 2]. Они предназначены для обнаружения и количественной оценки присутствия различных газов в окружающей среде, быту и технологических процессах [3–5]. Их значение в современном мире невозможно переоценить, поскольку они выполняют сигнальную функцию, информируя о нежелательных или опасных утечках токсичных и взрывоопасных газов. Так, полупроводниковые газовые сенсоры способны обнаруживать в воздухе горючие газы, такие как водород [6], метан [7] и другие сжиженные углеводородные газы [7]. Сенсоры влажности воздуха незаменимы в пищевой промышленности [8], а обнаружение кислорода важно, например, для контроля выброса выхлопных газов автомобилями [9], а также в различных металлургических процессах [10]. Одной из наиболее серьезных экологических проблем окружающей среды, вызванных ростом техногенного влияния человека на природу, являются вы-

бросы в атмосферу токсичных газов – оксидов азота, серы и углерода, активно разрушающие озоновый слой [11]. Взаимодействуя с атмосферной влагой, оксиды азота и серы формируют кислотные дожди, вызывающие коррозию металлических конструкций и меняющие кислотность почвы и водоемов [12, 13]. Все эти факторы вредят сельскому и рыбному хозяйствам [14, 15]. Таким образом, разработка сенсоров для определения NO_x, SO_x и CO является актуальной задачей [16, 17].

Газовый сенсор должен обладать двумя основными функциями: функцией рецептора (распознавание определенного газа) и функцией преобразователя (преобразование сигнала от взаимодействия газ–рецептор в сенсорный, например, электрический сигнал) [18–20]. Наибольшую распространенность получили твердотельные газовые сенсоры, в которых взаимодействие газ–рецептор сводится к физи-/хемосорбции или электрохимической реакции [21]. Так, взаимодействие газа с полупроводниковыми оксидами

удобно конвертировать в изменение электрического сопротивления преобразователя, а взаимодействие газа с диэлектриками – в изменение емкости преобразователя [22].

Наноматериалы, такие как нанопроволоки [23], наночастицы [24, 25], нанотрубки [26] и нанопленки [27], также могут быть использованы при разработке сенсоров. Их функционализация позволяет значительно повысить чувствительность и селективность [28–30]. Преимущество нанопленок заключается в равномерности их нанесения на поверхность сенсора. Одним из перспективных классов новых материалов для создания сенсоров являются металлоорганические каркасы (МОК) [31–34]. Эти материалы состоят из ионов металлов или металлических кластеров, связанных между собой в трехмерный пористый каркас с помощью мостиковых органических молекул – линкеров [35]. При этом размер пор и удельную площадь поверхности можно варьировать путем изменения типа линкера. Благодаря такой модульной структуре появляется возможность тонко регулировать селективность материала к определенным молекулам, а высокая пористость повышает эффективность взаимодействия материала с газом [36]. ZIF-8 является металлоорганическим аналогом природных каркасных алюмосиликатов – цеолитов [37]. Однако в отличие от своих природных аналогов МОК-семейства ZIF-8 построены из ионов цинка, координированных атомами азота 2-метилимидазола. В результате формируется каркас, обладающий высокой удельной площадью поверхности до 2000 м²/г, относительной термической и химической стабильностью [38]. Изоморфное замещение цинка двухвалентным кобальтом приводит к формированию аналогичной структуры благодаря близости ионных радиусов Zn(II) и Co(II) [39].

Понимание механизма взаимодействия газов с ZIF имеет первостепенное значение для оптимизации работы датчика в различных условиях эксплуатации, увеличения его чувствительности, селективности и долговечности [40, 41]. Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) – это эффективный метод исследования локальной атомной и электронной структуры, обладающий элементной селективностью. С помощью XAS можно проводить исследования нанопленок под воздействием газовых потоков, оценивать изменения локального окружения и степени окисления атомов металлов, входящих в состав МОК [42]. Однако проведение исследований в технологических условиях (*operando*) требует наличия специализированных измерительных ячеек и доступа к источникам синхротронного излучения. В частности, герметичность измерительной ячейки и возможность подачи газовой смеси. Сорбционные процессы сильно зависят от температуры [43], поэтому необходимо

обеспечить возможность нагрева и непрерывное измерение температуры сенсора в ходе *operando*-эксперимента для оценки динамики сорбции в процессах нагревания/охлаждения ячейки. Кроме того, ячейка должна иметь контакты для измерения емкости/сопротивления сенсора. А для измерения спектров рентгеновского поглощения для газочувствительных материалов газового сенсора необходимо предусмотреть прозрачное для рентгеновских лучей окно.

Цель настоящей работы – создание ячейки для измерения спектров рентгеновского поглощения в режиме *operando*. В качестве тестовых образцов выбрали газовые сенсоры на основе нанопленок ZIF-8/ZIF-67.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЕНСОРА

Контактные дорожки на стекле были изготовлены по ранее описанному протоколу [44, 45]. Методом магнетронного распыления сформировали трехслойную структуру на основе металлических пленок Cr (15 нм)/Cu (100 нм)/Cr (15 нм). Топология электродов была создана методом фотолитографии на установке экспонирования MJB4 (SUSS, Швейцария). Дизайн фотошаблона разработали на основе электродной структуры с перемычкой (IDA). Ширина электродов была равна зазору между ними и составляла 200 мкм. Размер прокладок для подключения измерительного оборудования составлял 2.5 × 2.5 мм². Многослойную структуру пленок травили растворами на основе HCl : H₂O (1 : 1) для Cr и H₃PO₄ : HNO₃ : CH₃COOH : H₂O (45 : 2 : 9 : 3) для Cu.

Слой газочувствительного материала на основе ZIF-8/ZIF-67 наносили на контактные дорожки в соответствии с процедурой, описанной в [46]. Чтобы очистить поверхность чипа, его погружали в гексан и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. Затем чип высушивали на воздухе, промывали ацетоном и снова сушили. После этого чип погружали на 30 мин в раствор, полученный путем смешивания 10 мл 25 ммоль раствора нитрата цинка (для ZIF-8) или двухвалентного кобальта (для ZIF-67) в метаноле и 10 мл 50 ммоль раствора 2-метилимидазола в метаноле. Далее чип извлекали из раствора и промывали чистым метанолом.

РАЗРАБОТКА OPERANDO-ЯЧЕЙКИ

CAD-модель газовой ячейки была спроектирована с помощью системы автоматизированного проектирования и доступна для скачивания. Тело и крышки ячейки (рис. 1а) выполнены из стали марки AISI-304. Тело ячейки представляет собой цельную деталь размером 60 × 60 мм и тол-

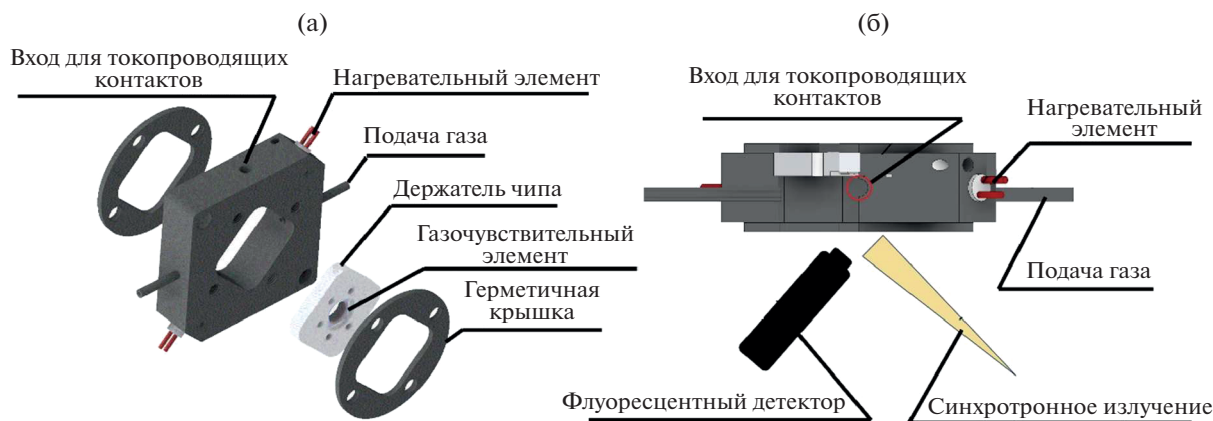


Рис. 1. Схема газовой ячейки для измерения спектров рентгеновского поглощения для газочувствительных материалов в режиме *operando* (а); схема эксперимента (б).

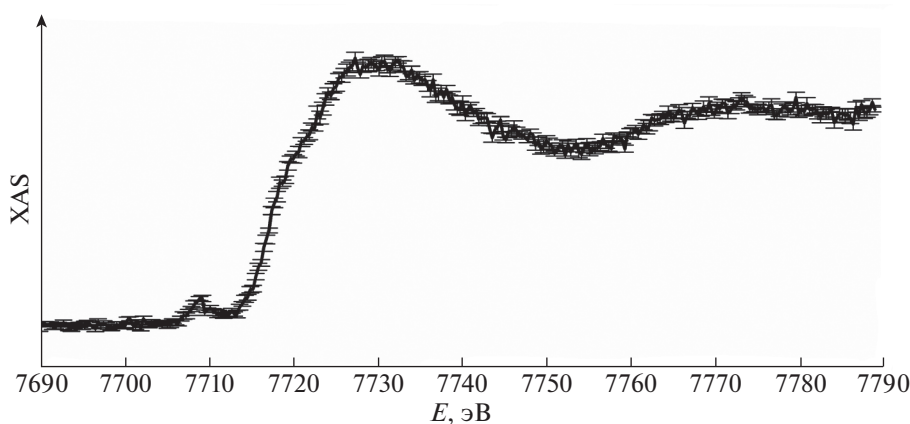


Рис. 2. Суммированный спектр за *K*-краем поглощения кобальта, зарегистрированный в разработанной газовой ячейке.

щиной 15 мм. В центре детали отверстие в виде суперэллипса, в эту зону на держателе из фторопласта Ф4 помещен чип с газочувствительным покрытием. Также в эту зону подведены трубки для подачи и отведения газов. Еще одно отверстие в верхней части основной детали сделано для подведения контактов к газовому сенсору для измерения изменений сопротивления между контактами чипа. Реакционную зону герметично закрыли с обеих сторон плотными крышками с окнами из прозрачного для рентгеновского излучения материала (каптон). В тело ячейки вставлены два нагревательных элемента.

На рис. 1б показана схема измерения спектров рентгеновского поглощения в процессе напуска газа в газовую ячейку. Экспериментальная газовая ячейка была протестирована на станции структурного материаловедения Курчатовского источника синхротронного излучения (энергия электронного пучка 2.5 ГэВ, ток накопительного кольца в диапазоне 50–120 мА). Для выделения

энергии падающих фотонов использовали двухкристалльный монохроматор Si (220). Измерения проводили в режиме детектирования выхода флуоресценции.

Перед измерениями ячейку заполняли СО и нагревали до 180°C. На рис. 2 представлен спектр рентгеновского поглощения за *K*-краем кобальта, измеренный с использованием разработанной газовой ячейки для газочувствительного материала на основе нанопленок ZIF-8/ZIF-67.

Для регистрации изменения локальной атомной и электронной структуры материала сенсора провели исследования реакции образца на NO₂ различных концентраций (рис. 3а) при температуре 180°C. С использованием измерителя импеданса Agilent E4980A исследовали изменения электрических характеристик газочувствительной пленки. Измерение проводили при частоте 100 Гц и напряжении 1 В. В результате обработки полученных данных (рис. 3) значения емкостной

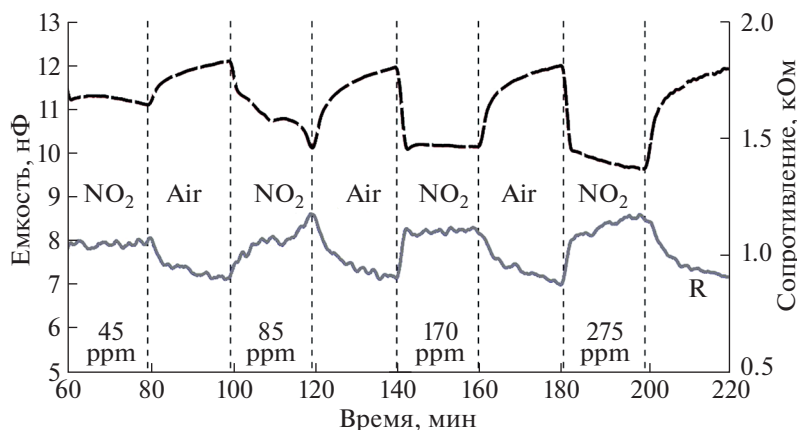


Рис. 3. Отклик сенсора на подачу NO₂ различных концентраций.

и резистивной чувствительности образца к различным концентрациям NO₂ сведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при увеличении концентрации NO₂ с 45 до 275 частей на миллион сигнал S_R и S_C увеличивается с 3 до 19 и с 6 до 20% соответственно. При этом сильная нелинейность изменения емкости и сопротивления при подаче NO₂ в концентрации 25 частей на миллион не позволила оценить реакцию датчика при заданной концентрации газа. Также при подаче газа концентрацией 85 частей на миллион наблюдались переходные процессы при изменении емкостного и резистивного сигналов, что может быть связано с изменениями в структуре самой пленки.

СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ NO₂

Цвет материала сенсора после взаимодействия с NO₂ изменился на коричневый. Анализ дифрактограмм до и после обработки NO₂ показал нарушение кристалличности нанопленок ZIF-8/ZIF-67. До обработки образца на дифрактограмме явно заметны пики, соответствующие структурам

ZIF-8/ZIF-67 (7°, 10°, 13°, 15°), однако после обработки NO₂ на дифракционной картине видны только широкий пик аморфного кремнезема и пики, соответствующие металлической меди от контактных дорожек (рис. 4а). Принимая во внимание, что чип продолжает работать как датчик после повторной обработки NO₂, можно предположить, что фаза ZIF-8/ZIF-67 стала аморфной, потеряв дальний порядок.

Образец S2 представляет собой чип с нанесенными тремя слоями ZIF-8 и тремя слоями ZIF-67. На рис. 4б представлены спектры рентгеновского поглощения, измеренные для кристаллического ZIF-67, ZIF-67, нанесенного на контактные дорожки в виде нанопленки, и ZIF-67, нанесенного на контактные дорожки в виде нанопленки после воздействия NO₂. Видно, что интенсивность предкраевой особенности на энергии ~7705 эВ и форма основного максимума на энергии 7730 эВ у кристаллического ZIF-67 и ZIF-67, нанесенного на контактные дорожки в виде нанопленки, практически совпадают, что может свидетельствовать об идентичных локальной атомной и электронной структурах. Однако после воздействия NO₂ пропадает предкраевая особенность и увеличивается интенсивность основного максимума, что говорит об изменении локального окружения атомов кобальта.

Известно, что даже при комнатной температуре NO₂ может проявлять окислительные функции и, следовательно, становится акцептором электронов. Когда NO₂ вступает в контакт с пленками ZIF-8 и ZIF-67, электроны теряются, в результате количество дырок в пленке МОК увеличивается, что вместе с высокой активностью NO₂ приводит к снижению сопротивления [41]. С другой стороны, известно, что ион кобальта(II) имеет 3d⁷-электронный уровень, содержащий свободную орбиталь. В результате становится возможной миграция электронов внутри d-подуровня. В ионе цинка

Таблица 1. Резистивная (S_R) и емкостная (S_C) чувствительность сенсора к NO₂ различной концентрации

Концентрация NO ₂ , ppm	Чувствительность, %	
	S_R	S_C
25		0.001
45	3.87674	6.52156
85	14.28571	14.65482
170	15.30398	17.60784
275	19.17373	20.00164

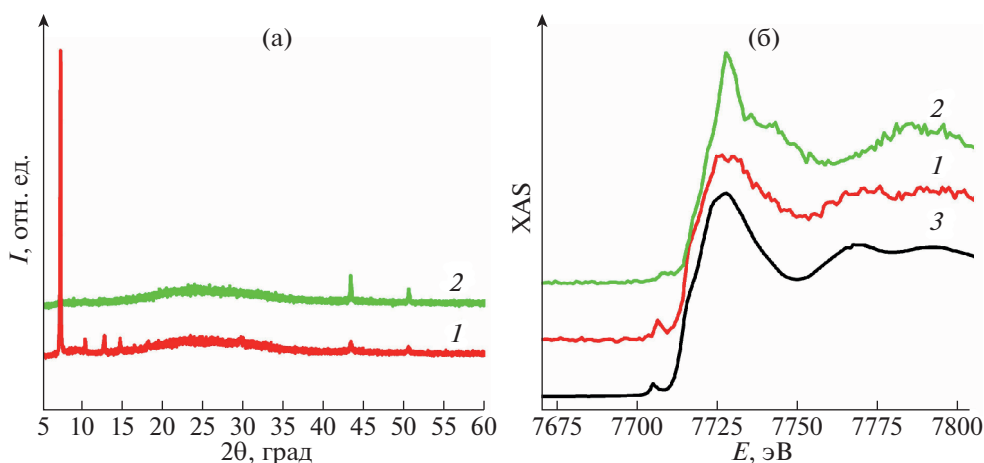


Рис. 4. Профили рентгеновской дифракции образцов S_2 до (1) и после (2) обработки NO_2 (а). Спектры рентгеновского поглощения, полученные для чипов после воздействия NO_2 в сравнении с исходным покрытием для Co: 1 – S_2 до обработки NO_2 , 2 – S_2 после обработки NO_2 , 3 – ZIF-67 кристаллический (б).

внешний электронный слой имеет электронную конфигурацию $3d^{10}$, что означает отсутствие вакантной d -орбитали. В результате при переходе от цинка к кобальту электропроводность увеличивается.

Функционализация ZIF-8 слоями ZIF-67 приводит к увеличению чувствительности и величины отклика датчика. Это может быть связано со снижением энергии активации за счет повышения температуры до $180^\circ C$, в результате чего повышается эффективность переноса электронов примесей-доноров NO_2 , что обеспечивает высокую проводимость чувствительного слоя. В то же время слои ZIF-67 способствуют увеличению импеданса за счет образования дополнительных емкостей, что влияет на общее сопротивление конструкции и ее реакцию при подаче газов. Более того, газ с одинаковой концентрацией вызывает разный уровень емкостного и резистивного отклика датчика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана ячейка для измерения спектров рентгеновского поглощения для газочувствительных материалов в режиме *operando*. Ячейка позволяет нагревать газовый сенсор, создавать атмосферу различных газов, измерять сопротивление и емкость газового сенсора. Зарегистрированы спектры рентгеновского поглощения за K -краем кобальта и цинка с использованием разработанной газовой ячейки для газочувствительного материала на основе нанопленок ZIF-8/ZIF-67. На основании анализа данных рентгеновской дифракции установлено, что после воздействия NO_2 в структуре МОК теряется дальний порядок и происходит аморфизация пленки, в то время как датчик сохраняет работо-

способность и свою чувствительность к NO_2 . Спектры рентгеновского поглощения, измеренные для газочувствительного материала на основе нанопленок ZIF-8/ZIF-67 до и после воздействия NO_2 , свидетельствуют об изменении локальной атомной и электронной структур вблизи атомов кобальта.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-01124) в Южном федеральном университете. Авторы выражают благодарность КИСИ Курчатов за выделение синхротронного времени (заявка № 2315) и Александра Тригуба за техническую поддержку измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang C., Yin L., Zhang L. et al. // Sensors (Basel). 2010. V. 10. № 3. P. 2088. <https://doi.org/10.3390/s100302088>
2. Eranna G., Joshi B.C., Runthala D.P., Gupta R.P. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2004. V. 29. P. 111.
3. Llobet E. // Sens. Actuators B. Chem. 2013. V. 179. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.014>
4. Eranna G., Joshi B.C., Runthala D.P., Gupta R.P. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2004. V. 29. № 3–4. P. 111. <https://doi.org/10.1080/10408430490888977>
5. Dey A. // Mater. Sci. Eng. B. 2018. V. 229. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
6. Gu H., Wang Z., Hu Y. // Sensors. 2012. V. 12. P. 5517. <https://doi.org/10.3390/s120505517>
7. Jiménez-Cadena G., Riu J., Rius F.X. // Analyst. 2007. V. 132. № 11. P. 1083. <https://doi.org/10.1039/B704562J>

8. Farahani H., Wagiran R., Hamidon M.N. // *Sensors*. 2014. V. 14. P. 7881. <https://doi.org/10.3390/s140507881>
9. Al-Hashem M., Akbar S., Morris P. // *Sens. Actuators. B. Chem.* 2019. V. 301. P. 126845. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126845>
10. Yuan H., Aljneibi S.A.A.A., Yuan J. et al. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. 11. P. 1807161. <https://doi.org/10.1002/adma.201807161>
11. Manisalidis I., Stavropoulou E., Stavropoulos A., Bezirtzoglou E. // *Front. Public Health*. 2020. V. 8. P. 14. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>
12. Boningari T., Smirniotis P.G. // *Cur. Opin. Chem. Eng.* 2016. V. 13. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.09.004>
13. Wetchakun K., Samerjai T., Tamaekong N. et al. // *Sens. Actuators. B. Chem.* 2011. V. 160. № 1. P. 580. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.032>
14. Goulding K.W.T. // *Soil Use Manag.* 2016. V. 32. № 3. P. 390. <https://doi.org/10.1111/sum.12270>
15. Eyring V., Isaksen I.S.A., Berntsen T. et al. // *Atmospheric Environ.* 2010. V. 44. № 37. P. 4735. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.059>
16. Zhou X., Lee S., Xu Z., Yoon J. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 15. P. 7944. <https://doi.org/10.1021/cr500567r>
17. Li H.-Y., Zhao S.-N., Zang S.-Q., Li J. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 17. P. 6364. <https://doi.org/10.1039/C9CS00778D>
18. Nazemi H., Joseph A., Park J., Emadi A. // *Sensors*. 2019. V. 19. <https://doi.org/10.3390/s19061285>
19. Wang T., Guo Y., Wan P. et al. // *Small*. 2016. V. 12. № 28. P. 3748. <https://doi.org/10.1002/smll.201601049>
20. Zhang J., Qin Z., Zeng D., Xie C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 9. P. 6313. <https://doi.org/10.1039/C6CP07799D>
21. Šutka A., Gross K.A. // *Sens. Actuators. B. Chem.* 2016. V. 222. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.027>
22. van den Broek J., Abegg S., Pratsinis S.E., Güntner A.T. // *Nature Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 4220. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12223-4>
23. Chen X., Wong C.K.Y., Yuan C.A., Zhang G. // *Sens. Actuators. B. Chem.* 2013. V. 177. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.134>
24. Agarwal S., Rai P., Gatell E.N. et al. // *Sens. Actuators. B. Chem.* 2019. V. 292. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.083>
25. Chavali M.S., Nikolova M.P. // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. № 6. P. 607. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0592-3>
26. Norizan M.N., Moklis M.H., Ngah Demon S.Z. et al. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 71. P. 43704. <https://doi.org/10.1039/D0RA09438B>
27. Wang J., Shen H., Xia Y., Komarneni S. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 6. P. 7353. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.187>
28. Kida T., Nishiyama A., Hua Z. et al. // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 9. P. 2571. <https://doi.org/10.1021/la4049105>
29. Masikini M., Chowdhury M., Nemraoui O. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 3. P. 037537. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab64bc>
30. Zheng W., Yang C., Li Z. et al. // *Sens. Actuators. B. Chem.* 2021. V. 329. P. 129127. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129127>
31. Yuan H., Li N., Fan W. et al. // *Adv. Sci.* 2022. V. 9. № 6. P. 2104374. <https://doi.org/10.1002/advs.202104374>
32. Wang L. // *Sens. Actuators. A. Physical.* 2020. V. 307. P. 111984. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111984>
33. Yao M.-S., Li W.-H., Xu G. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 426. P. 213479. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213479>
34. Koo W.-T., Jang J.-S., Kim I.-D. // *Chem.* 2019. V. 5. № 8. P. 1938. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.04.013>
35. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
36. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 4. P. 1304. <https://doi.org/10.1021/ja056639q>
37. Tanaka S., Fujita K., Miyake Y. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 51. P. 28430. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09520>
38. Zhou K., Mousavi B., Luo Z. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. № 3. P. 952. <https://doi.org/10.1039/C6TA07860E>
39. Sun W., Zhai X., Zhao L. // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 289. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.076>
40. Chen E.-X., Yang H., Zhang J. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 11. P. 5411. <https://doi.org/10.1021/ic500474j>
41. Chen E.-X., Fu H.-R., Lin R. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. № 24. P. 22871. <https://doi.org/10.1021/am5071317>
42. de Groot F. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 6. P. 1779. <https://doi.org/10.1021/cr9900681>
43. Bartell F.E., Thomas T.L., Fu Y. // *J. Phys. Chem.* 1951. V. 55. № 9. P. 1456. <https://doi.org/10.1021/j150492a005>
44. Safi I. // *Surf. Coat. Technol.* 2000. V. 127. № 2. P. 203. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00566-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00566-1)
45. Musil J., Baroch P., Vlček J. et al. // *Thin Solid Films.* 2005. V. 475. № 1. P. 208. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.041>
46. Aboraia A.M., Darwish A.A.A., Polyakov V. et al. // *Opt. Mater.* 2020. V. 100. P. 109648. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109648>