

Особенности самоорганизации газочувствительных пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила

С.П. Коноваленко^{1,*}, Т.А. Бедная²

¹ Ростовский государственный экономический университет, ул. Инициативная, 48,
347936 Таганрог, Россия

² Донской государственный технический университет, ул. Петровская, 109 а, 347904 Таганрог, Россия

(Получено 29.08.2016; опубликовано online 29.11.2016)

В данной работе рассмотрены газочувствительные пленки кобальтсодержащего полиакрилонитрила (ПАН). Исследованы газочувствительные характеристики полученных пленок по отношению к газам-окислителям диоксиду азота и хлору. Методом атомно-силовой микроскопии получены изображения поверхностей образцов пленок. Проведен анализ морфологии поверхности с позиций теории самоорганизации с использованием метода вложения Такенса и алгоритма Грассбергера-Прокаччиа. Рассчитаны коэффициент увеличения площади поверхности, а также величина корреляционной и фрактальной размерности образцов пленок. Установлено, что модифицирование полимерной пленки переходным металлом (кобальт) с разной процентной концентрацией и применение различных температурно-временных режимов ее формирования приводит к изменению морфологии поверхности пленок. Оценено влияние температуры отжига образцов и концентрации легирующего компонента на образование фрактальных структур в исследованных материалах.

Ключевые слова: Полиакрилонитрил, Газочувствительные материалы, Металлсодержащие органические полимеры, Самоорганизация.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(1)).04024

PACS numbers: 73.61. – r, 73.50.Bk, 05.65. + b

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения функциональных материалов с оптимальными характеристиками, используя заданные технологические параметры для их формирования является актуальной для современной микро- и наноэлектроники.

Использование органических полисопряженных материалов позволяет управлять их свойствами при формировании благодаря способности таких полимеров при термообработке изменять электропроводность от диэлектрической до металлической за счет перехода химической структуры полимера от линейной формы до полисопряженной. Одним из таких полимерных органических материалов является полиакрилонитрил (ПАН) [1, 2]. Влияние состава пленок на основе ПАН, их морфологии поверхности и структуры на газочувствительные характеристики недостаточно изучено. Морфология поверхности пленок ПАН и структура полимерной молекулы взаимосвязаны через процессы, протекающие при формировании структуры материала. Методика теории самоорганизации [3-6] позволяет управлять процессами формирования материала пленок ПАН и их свойствами, используя заданные технологические параметры и не прибегая к полному описанию, а также изучению процессов формирования пленок неупорядоченных полупроводниковых материалов. В теории любая пространственная и динамическая характеристика несет в себе информацию о процессах, происходящих внутри системы, а все части ее взаимосвязаны и рассматриваются как единое целое [7]. В анализе нелинейных самоорганизующихся систем используют метод вложения Ф. Такенса, приводящий к нелинейным представлениям о зависи-

мости между различными частями системы [3-10].

В данной работе исследованы пленки Со-содержащего ПАН, применение которых в качестве газочувствительного слоя непогретых сенсоров NO₂, Cl₂ основывается на адсорбционно-резистивном эффекте, который обуславливает изменение сопротивления при селективном поглощении молекул газа [11, 12]. Оптимизация адсорбционно-резистивных свойств ПАН достигается в результате введения в ПАН солей переходных металлов в небольших концентрациях [13, 14] либо управлением молекулярной структурой за счет различных методов формирования пленок материала [15, 16]. Для управления молекулярной структурой полимера использованы разные температурно-временные технологические режимы формирования материала пленок Со-содержащего ПАН.

В связи со сказанным, целью предлагаемой работы является исследование влияния технологических параметров формирования материала газочувствительных пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила на их свойства с применением метода сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) и теории самоорганизации.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались пленки Со-содержащего ПАН, полученные пиролизом под воздействием некогерентного ИК-излучения. В зависимости от интенсивности и продолжительности воздействия ИК-излучения получали термоструктурированные пленки ПАН с разным характером электропроводности [17, 18].

Измерения сопротивления полученных образцов пленок Со-содержащего полиакрилонитрила проводи-

* svetlana_s12@mail.ru

лись на тераомметре E6-13A, для чего на поверхности исследуемых пленок формировали серебряные контакты, расстояние между которыми составило 2 мм.

Параметром при определении газочувствительных характеристик полученных пленок являлось сопротивление образца, которое меняет свое значение в зависимости от концентрации детектируемого газа в измерительной камере. Чувствительность сенсора по отношению к детектируемому газу (коэффициент газочувствительности S) определяли по формуле:

$$S = (R_0 - R_g)/R_0, \text{ при } R_0 > R_g,$$

$$S = |(R_0 - R_g)/R_0|, \text{ при } R_0 < R_g,$$

где S – коэффициент газочувствительности, R_0 – значение сопротивления пленки на воздухе, R_g – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

Исследование морфологии поверхности образцов пленок состава ПАН/Со проводилось в методе АСМ на микроскопе Solver P47 Pro (NT-MDT) в полуконтактном режиме в областях размером 5×5 мкм². Статистические параметры морфологии поверхности определялись с помощью программы Image Analysis NT-MDT.

Методом вложения Такенса обработана морфология поверхности, отражающая процессы, протекающие при формировании структуры материала, образцов пленок в областях размером 5×5 мкм². График функции распределения высоты профиля получен в результате обработки трехмерных изображений квадратных участков поверхности. При помощи алгоритма Грассбергера-Прокаччиа получены зависимости $D = f(\ln r)$, где D – корреляционная размерность, r – длина грани куба в n -мерном пространстве. В программе Gwyddion рассчитана фрактальная размерность (D_f), отображающая геометрические особенности морфологии поверхности пленок.

Программа Gwyddion реализует различные виды фрактального анализа: метод спектра мощности,

метод подсчета кубов, вариационный и триангуляции [19]. Наиболее близким к среднему арифметическому значению D_f по перечисленным методам является расчет фрактальной размерности методом триангуляции. Фрактальная размерность D_f позволяет отличать системы, характеризующиеся чрезвычайно сложным хаотическим, но вместе с тем детерминированным поведением от систем с чисто случайным поведением. Площадь поверхности F , как отношение площади поверхности к площади проекции рассчитаны в программе Gwyddion. Степень самоорганизации структуры материала отражает корреляционная размерность D и позволяет определить вид динамики формирования материала и ее размерность.

По алгоритму Вольфа [20] рассчитывали первый показатель Ляпунова λ_1 . Показатели Ляпунова являются топологическими инвариантами, которые характеризуют пространственно-временную эволюцию и устойчивость системы: динамика образования твердотельного состояния определяется пространственно-временным хаосом небольшой размерности [3]. По методике теории информации [21, 22] проводили расчет средней взаимной информации I (СВИ), являющаяся основной характеристикой корреляций в нелинейных системах. СВИ инвариантна относительно различных технологий и позволяет оценивать влияние различных технологических факторов на структуру материала.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условия формирования структуры пленок ПАН и пленок Со-содержащего ПАН являются управляющими параметрами при создании материала с заданными свойствами (см. Таблицу 1). Создание газочувствительного материала также связано с поиском для детектируемого газа оптимальной микроструктуры материала и температуры отклика, типа и количественного содержания модифицирующей добавки.

Таблица 1 – Технологические параметры формирования и свойства пленок кобальтсодержащего ПАН

№	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\omega(\text{Co}),$ масс. %	$R, \text{ Ом}$	$S, \text{ отн. ед.}$ $c(\text{NO}_2) = 69 \text{ ppm}$	$S, \text{ отн. ед.}$ $c(\text{Cl}_2) = 69 \text{ ppm}$
1	250	450	0	$2,3 \cdot 10^8$	0,63	0,67
2	250	500	0	$2,7 \cdot 10^6$	0,67	0,76
3	300	350	0	$5 \cdot 10^{10}$	0,22	0,18
4	300	450	0	$15 \cdot 10^6$	0,50	0,60
5	300	350	0,25	$7,5 \cdot 10^9$	0,92	0,53
6	300	450	0,25	$1,9 \cdot 10^7$	0,75	0,71
7	300	500	0,25	$14 \cdot 10^7$	0,55	0,86
8	300	350	0,5	$9,5 \cdot 10^8$	0,68	0,82
9	300	450	0,5	$1,45 \cdot 10^7$	0,72	0,47
10	300	350	0,75	$4,5 \cdot 10^9$	0,87	0,50
11	300	450	0,75	$2,6 \cdot 10^4$	0,31	0,14
12	300	350	1,0	$6,5 \cdot 10^9$	0,13	0,14
13	300	450	1,0	$3 \cdot 10^4$	0,40	0,33
14	300	350	0	$2,4 \cdot 10^9$	0,14	0,51
15	300	450	0	$8 \cdot 10^6$	0,45	0,62
16	300	500	0	$5,6 \cdot 10^4$	0,29	0,27
17	300	450	0,25	$4,3 \cdot 10^3$	0,29	0,53

18	300	500	0,25	$12 \cdot 10^{10}$	0,15	0,25
19	300	350	0,5	$1,2 \cdot 10^8$	0,74	0,64
20	300	450	0,5	$4 \cdot 10^7$	0,18	0,38
21	300	500	0,5	$2,35 \cdot 10^4$	0,09	0,15
22	300	350	0,75	$7 \cdot 10^9$	0,33	0,33
23	300	500	0,75	$2,6 \cdot 10^4$	0,27	0,27
24	300	450	1,0	$3,7 \cdot 10^4$	0,22	0,30
25	300	500	1,0	$1,4 \cdot 10^3$	0,43	0,15

Примечание: время первого и второго этапов отжига составляло 5 мин. Образцы, номер которых выделен курсивом, предварительно перед ИК-отжигом подвергали сушке в термощкафу при $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ мин}$.

Известно, что при пиролизе, протекающем при температурах более $300 \text{ }^\circ\text{C}$, линейные цепи диэлектрика ПАН подвергаются химическому превращению в полимер с циклической структурой, которая содержит сопряженные двойные связи. Свойства полиакрилонитрила при термической обработке изменяются от диэлектрических до полупроводниковых за счет изменения химической структуры [23].

Из данных Таблицы 1 очевидно, что увеличение температуры ИК-отжига приводит к уменьшению сопротивления материала. Использование ИК-отжига в два этапа с различной интенсивностью ИК-облучения дает возможность получать материал с разными электрофизическими характеристиками, что можно объяснить формированием разных структур ПАН в результате термохимического изменения структуры и формы линейного полимера в несколько этапов.

В работе [17] показано, что на значения сопротивления полученного газочувствительного материала несущественно влияют предварительная сушка образцов и временные режимы первого этапа ИК-отжига.

Независимо от массового содержания модифицирующей добавки в виде соли кобальта в пленкообразующем растворе и температурного режима формирования пленок обнаруживается небольшое изменение сопротивления материала пленок при нагреве (рис. 1), вызванное относительно слабой температурной зависимостью подвижности носителей тока, что характерно для органических полупроводников [23]. Тенденция снижения сопротивления при нагревании пленки указывает на полупроводниковый характер проводимости материала образцов.

В результате измерения эффекта Холла установлено, что материал пленок ПАН имеет p -тип проводимости [14]. Известно, что для полупроводниковых газовых сенсоров с чувствительным слоем из неорганических материалов p -типа присутствие в атмосфере газов-восстановителей приводит к уменьшению его электропроводности, что объясняется понижением концентрации электронов в приповерхностном слое и увеличению высоты межзеренных барьеров [24]. Таким образом, следует ожидать уменьшение сопротивления исследуемых пленок в атмосфере детектируемого газа-окислителя (NO_2 , Cl_2), что наглядно видно из графиков, отражающих кинетику адсорбционного отклика образцов при периодическом воздействии соответствующих газов (рис. 2).

Таким образом, использование заданных технологических параметров позволяет управлять формированием структуры ПАН на молекулярном уровне

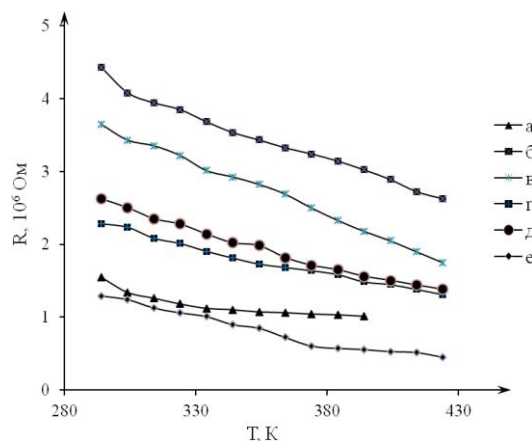


Рис. 1 – Температурные зависимости сопротивлений пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила:
 а – $T_1 = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega(\text{Co}) = 0,75 \text{ масс.}\%$;
 б – $T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega(\text{Co}) = 0,75 \text{ масс.}\%$;
 в – $T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega(\text{Co}) = 0,5 \text{ масс.}\%$;
 г – $T_1 = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega(\text{Co}) = 1 \text{ масс.}\%$;
 д – $T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega(\text{Co}) = 0,5 \text{ масс.}\%$;
 е – $T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega(\text{Co}) = 0,25 \text{ масс.}\%$

и получить материал с определенными электрофизическими характеристиками, но не обеспечивает однозначный прогноз газочувствительных свойств, поскольку влияние структуры следует рассматривать на уровне микроструктуры пленки.

Введение в пленкообразующий раствор переходного металла или его соединений исключает стадию циклизации нитрильных групп ПАН. Образующиеся в результате дегидрирования основной полимерной цепи последовательности сопряженных связей имеют большую длину по сравнению с областями сопряжения, полученных в отсутствие солей переходных металлов [25], что увеличивает проводимость материала (рис. 3). Таким образом, увеличение концентрации соли кобальта в растворе ПАН приводит к уменьшению сопротивления получаемой пленки, что в конечном итоге улучшает газочувствительность к детектируемому газу.

Так же использование свойства растворов ПАН образовывать гель при охлаждении обеспечивает равномерное распределение модифицирующей добавки и ее закрепление в объеме органической матрицы. Это позволяет создавать нанокompозитные структуры и на надмолекулярном уровне обеспечивать развитость поверхности.

При анализе АСМ-изображений поверхности материалов установлено, что модифицирование полимерной пленки переходным металлом (кобальт) с

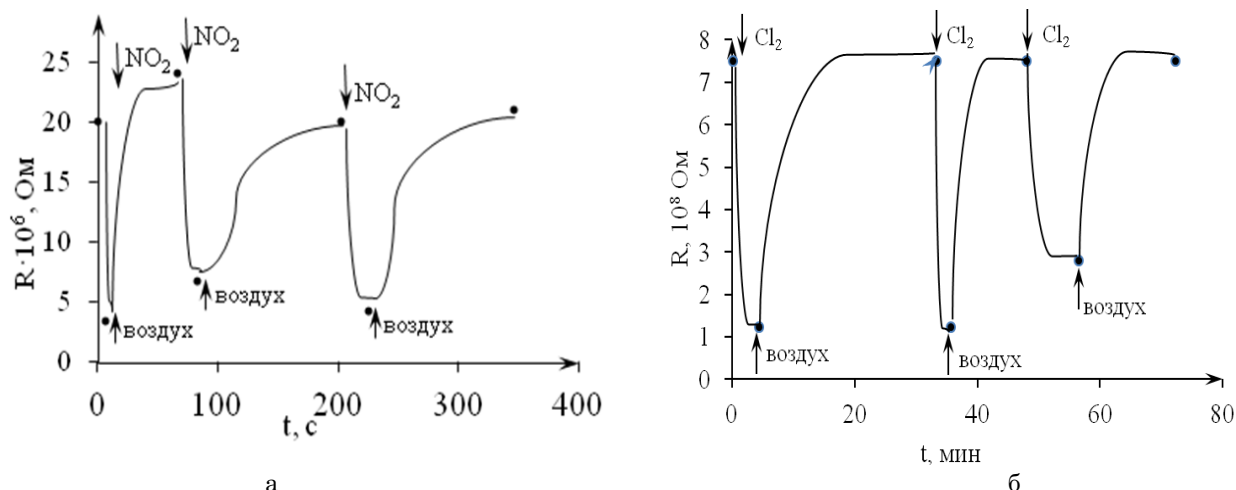


Рис. 2 – Отклик пленок Со-содержащего ПАН при циклических изменениях концентрации детектируемого газа при температуре $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$: $c(\text{NO}_2) = 68\text{ ppm}$: (а) $\omega(\text{Co}) = 0\text{ масс. \%}$, $T_1 = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_1 = 5\text{ мин.}$, $T_2 = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_2 = 2\text{ мин}$ $c(\text{Cl}_2) = 68\text{ ppm}$: (б) $\omega(\text{Co}) = 0,25\text{ масс. \%}$, $T_1 = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_1 = 15\text{ мин.}$, $T_2 = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_2 = 2\text{ мин}$

разной процентной концентрацией и применение различных температурно-временных режимов ее формирования приводит к изменению морфологии поверхности пленок. Так, с увеличением процентного содержания модифицирующей добавки в пленке исчезают выступы микрорельефа, микроструктура обретает однородный характер. Можно предположить, что рельеф становится однородным за счет встроенными в матрицу ПАН кристаллитами кобальта. Данные АСМ-изображения поверхности позволяют выявить различие свойств и структуры газочувствительной пленки при изменении температурно-временных параметров и могут быть использованы как средство контроля за структурными параметрами пленок в процессе ее формирования с позиции нелинейной динамики. Способ обработки информации о пространственном распределении вещества методами является эффективным приемом выявления порядка в структуре.

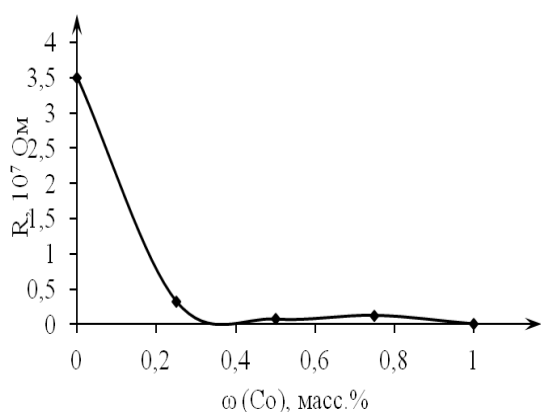


Рис. 3 – Зависимость сопротивления пленок кобальтсодержащего ПАН от процентного содержания модифицирующей добавки в пленкообразующем растворе. Пленки получены при следующих температурно-временных режимах 1-го и 2-го этапов ИК-отжига: $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 15 мин, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 2 мин

Анализируя функцию высоты профиля h (ρ – плотность вероятности, отн. ед.) видно, что наиболее

узкие пики наблюдаются у пленок кобальтсодержащего ПАН с 0,25 и 0,75 % масс. содержания кобальта (рис. 4). Данная особенность пленок кобальтсодержащего ПАН оказывает существенное влияние на газочувствительные свойства пленок на основе ПАН и позволяет добиться максимального значения коэффициента газочувствительности.

По виду зависимости корреляционной размерности $D = f(\log r)$ можно сделать вывод о наличии или отсутствии самоорганизующихся структур в нанокompозитных материалах кобальтсодержащего ПАН: поверхность образца пленки с содержанием кобальта 0,25 и 0,75 масс.% образована несколькими уровнями подобных структур (рис. 4). Увеличение значения величины корреляционной размерности указывает на усложнение типа структурной организованности, согласно исследованиям, описанным в [3].

Значения фрактальной размерности D_f самоаффинной поверхности ПАН находятся в пределах от 2,41 до 2,50 (см. Таблицу 2). Интерпретация дробной размерности заключается в том, что исследуемые поверхности пленок кобальтсодержащего ПАН хотя и близки к двумерной ($D_f = 2$), но обладают также и некоторыми свойствами трехмерности [12].

Рассчитаны значения коэффициента газочувствительности и параметры нелинейной динамики при $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ к NO_2 (69 ppm) и Cl_2 (69 ppm) пленок Со-содержащего ПАН (см. Таблицу 2).

Результаты расчета показателей Ляпунова свидетельствует о том, что технологические параметры формирования материала влияют на устойчивость его структуры: более высокие значения температуры второго этапа ИК-отжига и времени приводят к уменьшению показателя Ляпунова. Следует отметить отсутствие корреляции между значениями пространственных показателей Ляпунова λ_r и процентным содержанием модифицирующей добавки в образцах.

С увеличением температуры второго этапа ИК-отжига при одной концентрации легирующей добавки происходит увеличение СВИ, коэффициента увеличения площади и газочувствительности. По мере увеличения содержания Со происходит снижение

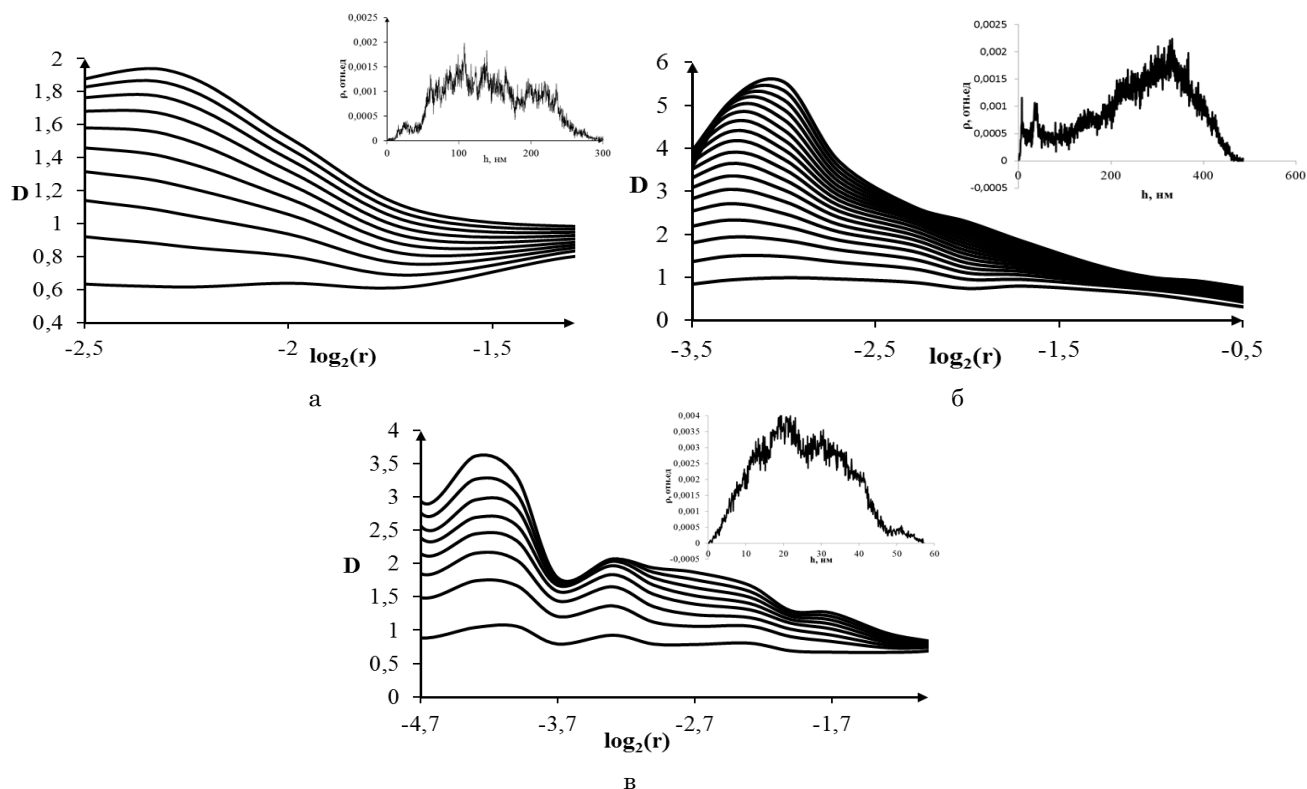


Рис. 4 – Зависимость $D = f(\log_2 r)$ и функция распределения высоты профиля h и: (а) образец № 2; (б) образец № 3; (в) образец № 11 (нумерация образцов соответственно табл. 2)

Таблица 2 – Параметры нелинейной динамики и значения коэффициента газочувствительности пленок ПАН и Со-содержащего ПАН

№	ω (Со), масс. %	$T_1, ^\circ\text{C} - t_1$, мин	$T_2, ^\circ\text{C} - t_2$, мин	S (NO ₂)	S (Cl ₂)	D	Df	F	λr	I
1	0	250-5	450-10	0,61	0,83	0,344	2,44	1,15	0,0679	0,4668
2	0	250-5	500-2	0,60	0,68	1,535	2,41	1,136	0,0277	0,2112
3	0,25	250-5	450-10	0,84	0,44	3,718	2,44	1,1330	0,0304	0,1456
4	0,25	250-5	500-2	0,83	0,81	1,345 1,137 0,983	2,44	1,1540	0,0423	0,4649
5	0,25	250-5	450-10	0,11	0,44	1,433	2,44	1,1334	0,0385	0,2927
6	0,25	250-5	500-2	0,88	0,87	1,935 3,894	2,44	1,1487	0,0534	0,6613
7	0,5	250-5	450-10	0,65	0,74	1,929	2,48	1,143	0,0303	0,25041
8	0,5	250-5	500-2	0,75	0,66	1,228	2,42	1,1217	0,0298	0,2882
9	0,75	250-5	450-10	0,11	0,25	1,294	2,47	1,1389	0,0373	0,2794
10	0,75	250-5	500-2	0,17	0,14	1,417	2,45	1,1605	0,0721	0,6070
11	0,75	250-5	350-10	0,55	0,66	2,760	2,49	1,1739	0,0558	0,6044
12	0,75	250-5	450-5	0,21	0,30	1,101	2,44	1,1256	0,0300	0,2545
13	0,75	250-5	500-2	0,14	0,23	0,536	2,47	1,1309	0,0610	0,4191
14	1	250-5	450-10	0,62	0,09	1,032	2,49	1,1703	0,0309	0,1826
15	1	250-5	500-2	0	0,13	1,402	2,46	1,1270	0,0371	0,2419

Примечание: образцы, номер которых выделен курсивом, предварительно перед ИК-отжигом подвергали сушке в термощкафу при $T = 160 ^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин

выше перечисленных коэффициентов. Достаточно высокие значения СВИ наблюдаются у образцов с малым значением высоты профиля поверхности (до 30 нм), которые обладают хорошей газочувствительностью ($S = 0,61 \div 0,88$). Высокие значения СВИ говорят о присутствии дальнедействующих корреляций в системе, которые могут быть свидетельством

порядка как результата процессов самоорганизации.

4. ВЫВОДЫ

Наиболее высокие газочувствительные свойства проявляют полимерные материалы, процессы самоорганизации в которых наиболее явно выражены, о

чем свидетельствуют присутствие структур нескольких корреляционных размерностей и высокое значение величины средней взаимной информации. Параметрами процесса самоорганизации являются процентное содержание модифицирующей добавки и технологические параметры формирования материала ПАН/Со. Указанные параметры позволят не только эффективно управлять процессом роста неупорядоченных материалов, но и программировать синтез материалов для микро- и нанoeлектроники с но-

выми уникальными свойствами.

В результате проведенных исследований установлено, что материалы на основе пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила обладают чувствительностью к газам NO₂, Cl₂. Максимальную газочувствительность к диоксиду азота проявляют пленки с массовым содержанием кобальта 0,25 %, 0,5 % и 1 %. Установлено, что к Cl₂ наибольшую чувствительность проявляют пленки с содержанием Со 0,25 масс. % и имеющие сопротивление в интервале 10⁷-10⁹ Ом.

Features Self-Cobalt Gas-sensitive Film of Polyacrylonitrile

S.P. Konovalenko¹, T.A. Bednaya²

¹ Rostov State University of Economics, 48, Inicativnaya st., 347936 Taganrog, Russia

² Don State Technical University, 109 a, Petrovskaya st., 347904 Taganrog, Russia

In this work gas-sensitive films of kobalt-containing polyacrylonitrile(PAN) are considered. Gas-sensitive characteristics of the obtained films of oxidizing gases to nitrogen of dioxide and chlorine are investigated. The images of surfaces of samples of films obtained using atomic force microscopy. The analysis of morphology of a surface with the theory of self-organization with use of a method of an investment of Takens and algorithm of Grassberger-Procaccia is carried out. The coefficient of increase in surface area, and size of correlation and fractal dimension of samples of films is calculated. It is established that modifying t PAN materials with transition metals (cobalt) with different percentage concentration and using of various time-temperature modes of her formation leads to change of morphology of a surface of films. Influence of temperature of pyrolysis of samples and mass content of the alloying component on formation of fractal structures in the studied materials is estimated.

Keywords: Polyacrylonitrile, Gas-sensing materials, Metal-containing organic polymers, Self-organization

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.С. Аль-Хадрами, А.Н. Королев, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, Т.В. Семенистая, *Изв. высш. учебн. завед., Матер. электрон. техн.* **1**, 14 (2008) (I.S. Al-Khadrami, A.N. Korolev, L.M. Zemtsov, G.P. Karpacheva, T.V. Semenistaya, *Izv. vyssh. uchebn. zaved., Mater. elektron. tekhn.* **1**, 14 (2008)).
2. Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, Г.П. Карпачева, В.В. Козлов, *Изв. высш. учебн. завед., Матер. электрон. техн.* **4**, 7 (2004) (L.V. Kozhitov, V.V. Krapukhin, G.P. Kropacheva, V.V. Kozlov, *Izv. vyssh. uchebn. zaved., Mater. elektron. tekhn.* **4**, 7 (2004)).
3. С.П. Вихров, Н.В. Бодягин, Т.Г. Ларина, С.М. Мурсалов, *Физ. и техн. полупроводников* **39**(8), 953 (2005) (S.P. Vikhrov, N.V. Bodyagin, T.G. Larina, S.M. Mursalov, *Fiz. i tekhn. poluprovodnikov* **39**(8), 953 (2005)).
4. Т.Г. Авачева, Н.В. Бодягин, С.П. Вихров, С.М. Мурсалов, *Физ. и техн. полупроводников* **42**(5), 513 (2008) (T.G. Avacheva, N.V. Bodyagin, S.P. Vikhrov, S.M. Mursalov, *Fiz. i tekhn. poluprovodnikov* **42**(5), 513 (2008)).
5. Н.А. Торхов, В.Г. Божков, И.В. Ивонин, В.А. Новиков, *Физ. и техн. полупроводников* **43**(1), 38 (2008) (N.A. Torkhov, V.G. Bozhkov, I.V. Ivonin, V.A. Novikov, *Fiz. i tekhn. poluprovodnikov* **43**(1), 38 (2008)).
6. О.В. Елюхина, Г.С. Соколовский, В.И. Кучинский, *Физ. и техн. полупроводников* **41**(2), 129 (2007) (O.V. Elyukhina, G.S. Sokolovskiy, V.I. Kuchinskiy, *Fiz. i tekhn. poluprovodnikov* **41**(2), 129 (2007)).
7. Н.В. Бодягин, С.П. Вихров, *Приложение к журналу «Вестник РГРТУ»* **4**, 25 (2009) (N.V. Bodyagin, S.P. Vikhrov, *Prilozheniye k zhurnalу «Vestnik RGRТУ»* **4**, 25 (2009)).
8. М.Ю. Яблоков, С.А. Завьялов, Е.С. Оболонкова, *Журнал физ. химии* **73**(2), 219 (1999) (M.Yu. Yablokov, S.A. Zav'yalov, Ye.S. Obolonkova, *Zhurnal fiz. khimii* **73**(2), 219 (1999)).
9. S. Konovalenko, T. Semenistaya, *II International Conference On Modern Problems In Physics Of Surfaces And Nanostructures* **57**, (2012).
10. П. Лу, В.А. Иванец, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, *Нано- и микросис. техн.* **5**, 21 (2012) (P. Lu, V.A. Ivanets, T.V. Semenistaya, N.K. Plugotarenko, *Nano- i mikrosis. tekhn.* **5**, 21 (2012)).
11. Т.А. Бедная, С.П. Коноваленко, Т.В. Семенистая, А.Н. Королев, *Перспективные материалы* **5**, 39 (2012) (T.A. Bednaya, S.P. Konovalenko, T.V. Semenistaya, A.N. Korolev, *Perspektivnyye materialy* **5**, 39 (2012)).
12. Т.А. Бедная, С.П. Коноваленко, Т.В. Семенистая, В.В. Петров, А.Н. Королев, *Изв. высш. учебн. завед. Электроника* **4**, 66 (2012) (T.A. Bednaya, S.P. Konovalenko, T.V. Semenistaya, V.V. Petrov, A.N. Korolev, *Izv. vyssh. uchebn. zaved. Elektronika* **4**, 66 (2012)).
13. Т.А. Бедная, Т.В. Семенистая *Изв. ЮФУ. Техн. науки* **9**, 178 (2014) (T.A. Bednaya, T.V. Semenistaya *Izv. YuFU. Tekhn. nauki* **9**, 178 (2014)).
14. П. Лу, Ю.А. Горбатенко, Т.В. Семенистая, Е.В. Воробьев, А.Н. Королев, *Нано- и микросис. техн.* **9**, 5 (2011) (P. Lu, Yu.A. Gorbatenko, T.V. Semenistaya, Ye.V. Vorob'yev, A.N. Korolev, *Nano- i mikrosis. tekhn.* **9**, 5 (2011)).
15. Т.В. Семенистая, С.П. Коноваленко, В.В. Петров, *Матер. электрон. техн.* **2**(66), 116 (2014) (T.V. Semenistaya, S.P. Konovalenko, V.V. Petrov, *Mater. elektron. tekhn.* **2**(66), 116 (2014)).
16. T.V. Semenistaya, V.V. Petrov, K.K. Kalazhokov, Z.K. Kalazhokov, B.S. Karamursov, K.V. Kushkhov,

- S.P. Konovalenko, *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* **51(1)**, 9 (2015).
17. С.П. Коноваленко, Т.В. Семенистая, *Изв. ЮФУ. Тех.науки.* **1**, 178 (2013) (S.P. Konovalenko, T.V. Semenistaya, *Izv. YuFU. Tekhn. nauki.* **1**, 178 (2013)).
18. T.V. Semenistaya, V.V. Petrov, T.A. Bednaya, O.A. Zaruba, *Mater. Today: Proc.* **2**, 77 (2015).
19. W. Zahn, A. Zösch, *Fresenius. J. Analen. Chem.* **365**, 168 (1999).
20. A. Wolf, J.B. Swift, H.L. Swinney, J.A. Vastano, *Physica D* **16**, 285 (1985).
21. Т.Г. Авачева, Е.В. Балашов, С.П. Вихров, Н.В. Бодягин, С.М. Мурсалов, П.Е. Старов, Вестник РГРТУ №23, 4 (2008) (T.G. Avacheva, Ye.V. Balashov, S.P. Vikhrov, N.V. Bodyagin, S.M. Mursalov, P.Ye. Starov, *Vestnik RGRTU* № 23, 4 (2008)).
22. С.М. Мурсалов, Н.В. Бодягин, С.П. Вихров, *Письма в ЖТФ* **26(1)** 5, 53 (2000) (S.M. Mursalov, N.V. Bodyagin, S.P. Vikhrov, *Pis'ma v ZhTF* **26(1)** 5, 53 (2000)).
23. M. Jing, C. Wang, Q. Wang, *Polymer Degradation and Stability* **92**, 1737 (2007).
24. А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева, *Неорганические материалы* **36(3)**, 369 (2000) (A.M. Gas'kov, M.N. Rumyantseva, *Neorganicheskiye materialy* **36(3)**, 369 (2000)).
25. В.В. Козлов, Г.П. Карпачева, В.С. Петров, Е.В. Лазовская, *Высокомолекулярные соединения* **43(1)**, 23 (2001) (V.V. Kozlov, G.P. Karpacheva, V.S. Petrov, Ye.V. Lazovskaya, *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* **43(1)**, 23 (2001)).