

Удосконалення електрохімічних суперконденсаторів шляхом використання наноструктурованих напівпровідників

С.О. Вамболь¹, І.Т. Богданов², В.В. Вамболь¹, Я.О. Сичікова^{2,*}, О.М. Кондратенко¹,
С.В. Онищенко², Т.П. Несторенко²

¹ Національний університет цивільного захисту України, вул. Чернишевська, 94, 61023 Харків, Україна

² Бердянський державний педагогічний університет, вул. Шмідта, 4, 71100 Бердянськ, Україна

(Одержано 11.02.2018, опубліковано online 25.08.2018)

У роботі розглядаються шляхи підвищення ефективності електрохімічних суперконденсаторів за рахунок використання у якості електродів поруватих напівпровідників. Представлено методику виготовлення поруватого шару на поверхні фосфіду індію. Встановлено основні закономірності формування поруватих просторів та залежності морфологічних властивостей від режимів травлення. Для того, щоб забезпечити хімічну інертність наноструктурованої поверхні, запропоновано вкривати її шаром графіту. Це підвищує опір отриманих структур та стає підґрунтям для використання їх у якості електродів суперконденсаторів.

Ключові слова: Суперконденсатор, Напівпровідники, Електрод, Фосфід індію, Наноструктури, Електрохімічне травлення.

DOI: [10.21272/jnep.10\(4\).04020](https://doi.org/10.21272/jnep.10(4).04020)

PACS numbers: 61.43.Gt, 81.65.Cf, 84.60. – h

1. ВСТУП

Аналіз сучасного стану екологічної ситуації України демонструє тенденцію к погіршенню [1]. Стрімкі темпи сучасного технологічного розвитку обумовили значне збільшення споживання енергетичних ресурсів. Енергетика є базисом для розвитку всіх галузей промисловості. У той самий час, енергетичний сектор є одним із головних джерел несприятливого впливу на навколишнє середовище, зокрема гідро-, атмо- та літосфери. Традиційна енергетика складає близько половини об'ємів техногенних викидів парникових газів та шкідливих речовин.

З точки зору сталого розвитку проблема енергозбереження стає однією з найактуальніших проблем сучасного суспільства, яка особливо гостро відчувається на тлі виснаження нафтових ресурсів і природного газу, низьких коефіцієнтів корисної дії (ККД) існуючих двигунів внутрішнього згорання і електроприводів. Спостерігається загострення екологічної ситуації у великих індустріальних містах.

Обмеженість паливних ресурсів зумовлюють поступовий перехід до поновлювальних джерел енергії. Енергетична криза і забруднення навколишнього середовища викликають зростаючу потребу в розробці та впровадженні екологічно безпечних енергетичних технологій. Серед всіх технологій використання відновлюваних джерел енергії, фотоелектрична технологія розглядається як найбільш перспективна [1, 2].

Основною проблемою застосування фотоелектричних перетворювачів енергії являється залежність від часу доби та погодних умов. В залежності від цього спостерігається або надлишок енергії, або її нестача. Подолання цього протиріччя вбачається у розробці інноваційних технологій накопичення та зберігання енергії у екологічно прийнятний спосіб. Серед пріоритетних технологій накопичення енергії слід виділити електрохімічні накопичувачі – супер-

конденсатори (СК) та літєві джерела струму (ЛДС) [2]. Перед ЛДС суперконденсатори володіють рядом переваг, найбільш істотною з яких є відсутність електрохімічних реакцій, швидкість проходження яких обмежує величину потужності [3].

Найбільш поширеним електродним матеріалом суперконденсаторів залишається активоване вугілля, яке характеризується розвиненою поруватою поверхнею, доброю поляризацією, доступністю і дешевизною виробництва [4]. Однак існує ряд факторів, які обмежують його широке застосування. Серед них внутрішній опір суперконденсатора, що залежить від провідності електроліту і електродів [3, 4]. Електропровідність поруватого вуглецевого матеріалу зменшується зі збільшенням поруватості структури, внаслідок розривів провідних шляхів і заростання контактної опору між частинками [5]. Велика питома площа поверхні також обмежує просторову ємність, яка негативно впливає на потужність суперконденсатора [6]. Вуглецевий матеріал характеризується високою активністю поверхні, яка пов'язана з наявністю різного роду функціональних груп. Адсорбовані на поверхні вугілля функціональні групи можуть взаємодіяти з електролітом, особливо при використанні органічних електролітів [7]. Цей ефект може призводити до розкладання електродів і скорочення циклів роботи суперконденсатора.

Тобто, такі матеріали, як графенові і вуглецеві нанотрубки, служать платформами для чудових характеристик конкретних пристроїв завдяки властивості електрохімічної стабільності [8, 9], але мають обмеження площі поверхні поруватих шаблонів [10, 11]. У таких пристроях об'ємна продуктивність часто не береться до уваги через неоднорідність товщини зразка, незважаючи на промислову значимість характеристик об'ємного зберігання при оцінці продуктивності транспортних застосувань [12]. Цей фактор підтверджує необхідність пошуку матеріалів

* yo_suchikova@bdpu.org.ua

з контрольованою поруватою структурою [13].

У цьому сенсі активно розглядаються напівпровідникові кристали, а саме поруваті структури, вирощені на їх основі [14, 15]. Відомо, що здатність до пороутворення виявляють такі напівпровідники, як кремній [16], германій [17], арсенід галію [18], фосфід галію [19], фосфід індію [20].

Структурна перевага контрольованих поруватих матеріалів, таких як поруваті напівпровідники, підкреслюється тим фактом, що процес електрохімічного травлення або процес виготовлення, який формує структуру активної речовини, диктує об'ємні властивості та дозволяє легко оцінювати та контролювати цей показник.

Насправді існує безліч типів поруватих матеріалів, таких як металоорганічні каркаси [20], мезо- та макропоруваті матеріали, селективно витравлені поруваті напівпровідники [21]. Тонкий контроль над площею поверхні, поруватістю і морфологією пор досягається за рахунок використання керованих технологій.

Таким чином, основна мета роботи полягає в тому, щоб вдосконалити шляхи структурного контролю поруватих матеріалів з поруватістю, яку складно досягти у звичайних вуглецевих наноматеріалах, і модифікувати стабільність поверхні цих матеріалів для використання їх у якості шаблонів, життєздатних для зберігання електрохімічної енергії.

2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Технічна реалізація суперконденсатора являє собою два послідовно з'єднаних елементарних конденсатора (рис. 1). З'єднання відбувається по електричним верствам в електроліті. Заряд знімається з електричних оболонок в поруватому матеріалі, який служить електродом. Послідовне з'єднання суперконденсаторів реалізується шляхом використання загального електроліту, розділеного сепаратором.

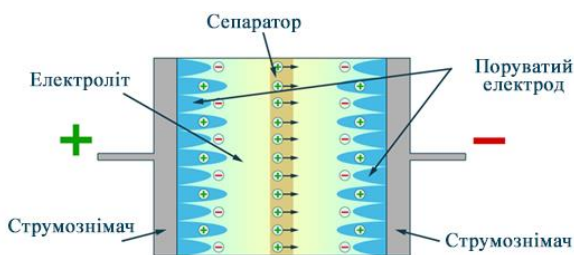


Рис. 1 – Принципова схема суперконденсатора

Суперконденсатори можуть зберігати більше енергії, ніж звичайні батареї і конденсатори, створюючи подвійний шар зарядів, розділених між двома пластинами з поруватих матеріалів. Пластини створюють між собою подвійний шар полярного електроліту.

До матеріалу обкладок пред'являється ряд вимог:

- матеріал повинен мати високу ступінь поруватості;
- пори повинні бути такого розміру, щоб іони електроліту легко могли проникати вглиб матеріалу;
- матеріал повин бути електрохімічно стійким до

іонів електроліту.

У якості вихідного матеріалу використовували набори пластин фосфіду індію *n*-типу з орієнтацією поверхні (111). Для формування на поверхні кристалу поруватого простору застосовували метод електрохімічного травлення. У якості основи електроліту нами була обрана плавикова кислота (HF), травники на основі якої є найбільш хімічно активні по пороутворенню в монокристалах інтерметалевих сполук AZB5 (електронегативність іонів F- в ряду F, Cl-, Br- є найвищою). Використовувався розчин плавикової кислоти (48 %), етилового спирту (C₂H₅OH) та води у відношенні 1:1:1. Напруга змінювалася у діапазоні 2...10 В. Катодом служила пластина платини. Час травлення обирався у діапазоні 5...25 хв (табл. 1).

На рис. 2 представлено принципову схему для електрохімічного розчинення кристалу. Електрохімічна ванна складається з двох частин – нероз'ємної основи з робочим електродом внизу й рухомого штока, який містить допоміжний, вимірювальний та зондуючий електроди. Всі електроди зроблені з палладієвого дроту з метою відповідності умовам механічної надійності й хімічної стійкості. Корпус електрохімічної ванни зроблено з фтороплату-4, що є аналогом тефлону. Вибір цього матеріалу обумовлений тим, що фторопласт-4 відповідає вимогам механічної надійності, хімічної стійкості, безпеки користування, простоти обробки й використання, довговічності.

Таблиця 1 – Умови електрохімічного травлення фосфіду індію

№ зразка	U , В	t , хв
Зразок 1	2	5
Зразок 2	2	10
Зразок 3	2	15
Зразок 4	2	20
Зразок 5	2	25
Зразок 6	6	5
Зразок 7	6	10
Зразок 8	6	15
Зразок 9	6	20
Зразок 10	6	25
Зразок 11	10	5
Зразок 12	10	10
Зразок 13	10	15
Зразок 14	10	20
Зразок 15	10	25

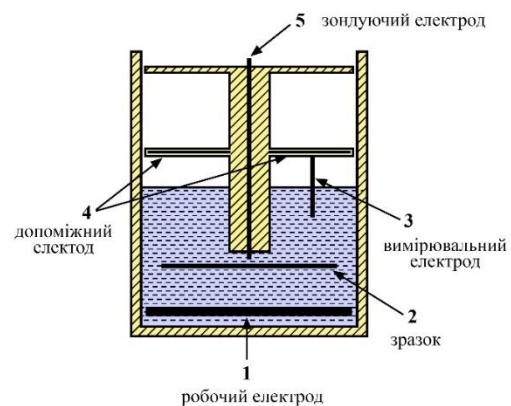


Рис. 2 – Схема електрохімічної ванни для отримання поруватих структур методом електрохімічного травлення

Пластина напівпровідника (зразок) притискається з одного боку до робочого електроду, а з іншого – до зондуєчого. Таким чином, зондуєчий електрод виконує подвійну функцію – вимірює потенціал в центрі зразку та притискає його до робочого електроду, зменшуючи тим самим величину опору переходу зразок/робочий електрод. Після експерименту для стабілізації властивостей пластини відпалювали у потоці аміаку.

Більшість електролітів на основі кислот та лугів володіють селективністю по відношенню до напівпровідників. Цей фактор ускладнює використання поруватих напівпровідників у якості електродів суперконденсаторів. Подолання цього бар'єру стає можливим за умови нанесення тонкого графітового шару на порувату поверхню напівпровідника.

Графітовий шар було нанесено на поруватий простір фосфіду індію шляхом відпалу у потоці мілкодисперсного графітового порошку при температурі 350 °С. Час відпалу обирався у діапазоні 5...25 хв. Дослідження хімічної стійкості отриманого матеріалу проводили шляхом витримки його у розчинах електролітів.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Результати скануючої електронної мікроскопії свідчать про те, що електрохімічне травлення фосфіду індію у розчині плавикової кислоти призводить до формування поруватого простору на поверхні кристалу. Наномасштаби призводять до великих площ поверхні, які дозволяють використовувати цю матеріальну архітектуру для електрохімічних суперконденсаторів.

У результаті серії експериментів було встановлено, що поруватість корелює безпосередньо з часом травлення. При однакових умовах травлення найбільшу поруватість мають ті структури, що формувалися протягом 20 хв (табл. 2).

Таблиця 6 – Поруватість зразків por-InP , що були сформовані електрохімічним травленням ($U = 6 \text{ В}$)

№ зразка	Час травлення t , хв	Поруватість, %
Зразок 1	5	20
Зразок 2	10	25
Зразок 3	15	64
Зразок 4	20	78
Зразок 5	25	53

Такий ефект можна пояснити тим, що на самому початку травлення пори утворюються на пільгових місцях поверхні напівпровідника, якими є дефекти, дислокації, мікротріщини і нерівності рельєфу. Такі пори розташовуються хаотично і розгалужуються під поверхнею зразка. При подальшому збільшенні інтервалу травлення відбувається вихід каналів пор на поверхню, об'єднання дрібних пор в більш масивні отвори і утворення нових пор, поява яких не пов'язана з дефектами кристалічної ґратки монокристала (рис. 3). При досягненні критичного часу травлення (у нашому випадку $> 20 \text{ хв}$) поруватий шар починає руйнуватися і осипатися у розчин електроліту.

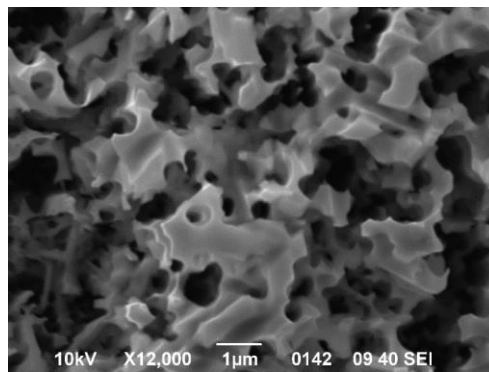


Рис. 3 – SEM-зображення por-InP ($U = 6 \text{ В}$, $t = 20 \text{ хв}$)

Мікроструктура por-InP корелює з величиною напруги пороутворення (або струму формування), що впливає з результатів досліджень поперечного відколу фосфіду індію з шаром поруватого InP на поверхні. Товщина шару поруватого фосфіду індію збільшується з 15 мкм при напрузі анодування 2 В до 40 мкм при напрузі 6 В (час формування 20 хв). При цьому морфологія por-InP переходить від слабковпорядкованої до чітко витягнутої (стовбчастої) по нормалі до поверхні пластини. На рис. 4 представлено відкол поруватої структури фосфіду індію отриманого на монокристалічній підкладці InP в розчині плавикової кислоти. Рисунок демонструє утворення паралельних один одному каналів пор, орієнтованих у напрямку струму. Товщина поруватого шару до 30 мкм.

При низькій напрузі анодування ($U = 2 \text{ В}$) формування поруватого шару відбувалося дуже повільно. При напругах у межах 4...8 В процес електрохімічного травлення відбувається з активним утворенням пор, які мають різний діаметр і глибину проростання. Однак зі збільшенням напруги до 10 В поруватий шар відокремлюється від підкладки. При цьому поверхня пластини фосфіду індію має нерівномірну структуру з множинними бугорами і ямами.

Представлені результати дають змогу проводити процес контролювано, обираючи такі режими травлення, які забезпечуватимуть формування поруватого шару із заданими морфологічними властивостями.

При нанесенні на поруваті зразки графітового шару методом відпалу на поверхні напівпровідника формується тонка плівка графіту.

Метод відпалу володіє рядом переваг, серед яких слід відмітити:

- завдяки використанню мілкодисперсного порошку графіту не відбувається заростання пор підкладки;

- метод дає можливість використовувати у якості підкладки будь-який матеріал, у тому числі і поруваті шари;

- у цього методу не має небажаних продуктів реакції, що можуть осідати на поверхні отримуваних структур;

- метод дозволяє отримувати багатокомпонентні тонкі композитні шари;

- управління здійснюється за рахунок зміни складу речовини, що напильюється і підбору оптимальних режимів напильнення;

- отримувані шари володіють високою ступеню поруватості, що забезпечує доступ реагентів до ефектної поверхні електродів;

- висока рівномірність складу, структури, товщини та інших властивостей шарів по площі;
- за рахунок високого коефіцієнту використання матеріалу, високий продуктивності, легкої керованості очікується низька собівартість продукту.

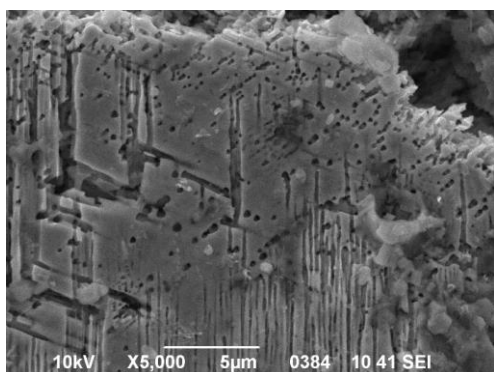


Рис. 4 – SEM-зображення відколу por-InP ($U = 6$ В, $t = 20$ хв)

Однак при цьому слід враховувати таку особливість – пори не повинні бути надто дрібними, інакше існує імовірність заростання поверхні поруватого шару суцільною плівкою (рис 5). Найоптимальнішим варіантом є використання мезо- та макропоруватих шарів з розміром пор від 30 до 300 нм. У цьому випадку графітовий шар вкриває як виступи нанокристалів, так і мезопорувату структуру.

На рис. 6 представлено SEM-мікрофотографію поверхні por-InP з плівкою графіту. Можна бачити, що мікрорельєф поверхні зберігає порувату структуру. Шари графіту заповнюють пори і утворюють суцільну плівку.

Товщина плівки корелює з часом відпалу. При коротких термінах процесу (10 хв) плівка має несучільний характер, порувата поверхня вкрита острівками графіту.

Фосфід індію володіє селективністю по відношенню до розчинів кислот і лугів. Для дослідження хімічної стійкості отриманого матеріалу проводили витримку його у розчинах плавикової та соляної кислот протягом 2х годин. У результаті експерименту було встановлено, що шари поруватого фосфиду індію, які проходили відпал протягом 5, 10 та 15 хвилин, селективно протравлювалися кислотами – на поверхні формувалися додаткові пори, ямки травлення тощо. Структури, що створювалися відпалом протягом 20 та 25 хвилин не показали такого результату, за винятком поодиноких місць розтравлювання. Це свідчить про те, що графіт утворює на поверхні por-InP суцільну плівку, яка є хімічно неактивною до розчинів кислот. Наявність розтравлених ділянок свідчить про недосконалість технологічного процесу та потребує подальшого дослідження і оптимізації умов формування плівки.

Щоб краще зрозуміти ці спостереження, ми провели наскрізні двоконтактні електричні випробування як на зразках із шаром графіту, так і на чистих зразках поруватого фосфиду індію, що контактують з плоским електродом з нержавіючої сталі. Опір є відносною мірою електропровідності через шар por-InP в обох випадках, оскільки легований фосфід індію

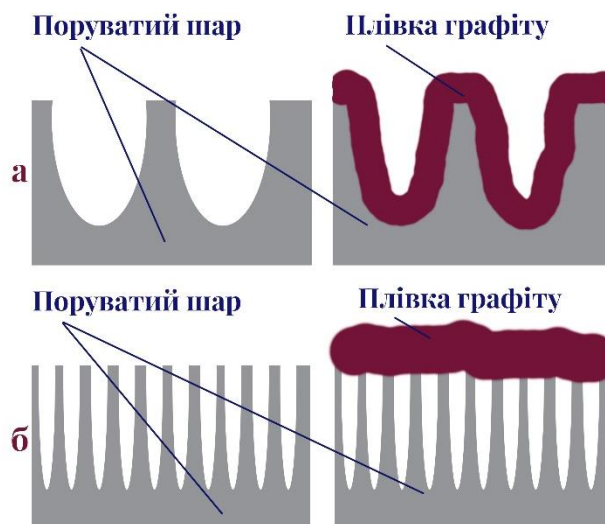


Рис. 5 – Схематичне зображення формування графітової плівки на поруватому шарі фосфиду індію: а) макропорувата структура; б) мікропорувата структура

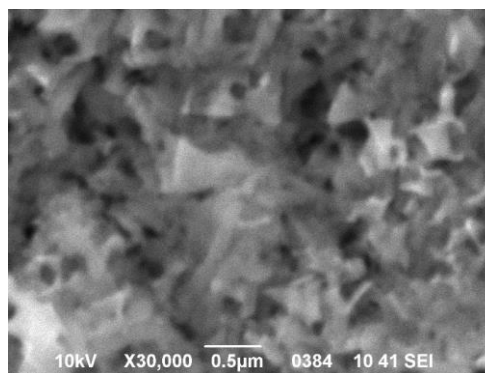


Рис. 6 – Поверхня поруватого фосфиду індію, вкрита плівкою графіту

є високопровідним матеріалом. Отримані вольт-амперні криві (рис. 7) показують, що por-InP, покритий графітом, має опір менший, ніж чистий por-InP, що пояснюється наявністю поверхневих пасток в чистому поруватому фосфиді індію. Цей факт дозволяє розглядати отриману графітову порувату структуру на основі фосфиду індію у якості електрода суперконденсатора. До речі, аналогічні результати було отримано авторами роботи [22]. У роботі розглядалася структура на основі поруватого кремнію, вкрите шаром графену. Автори змоделивали еквівалентну схему електрохімічного суперконденсатора на основі отриманої структури, ця схема показала покращення характеристик електрохімічного опору на 50 %.

Таким чином, можна стверджувати, що графіт у представленому випадку представляє собою пасивуючий шар для поверхні поруватого фосфиду індію. Існують інші пасивуючі покриття для напівпровідників групи АЗВ5. Насамперед, до них відносяться халькогеніди. Так, в роботі [23] нами представлено спосіб пасивації поверхні фосфиду індію сіркою. Однак, для використання поруватих шарів у суперконденсаторах більш вдалим пасиватором вбачається саме графіт, так як він знижує опір кристалу.

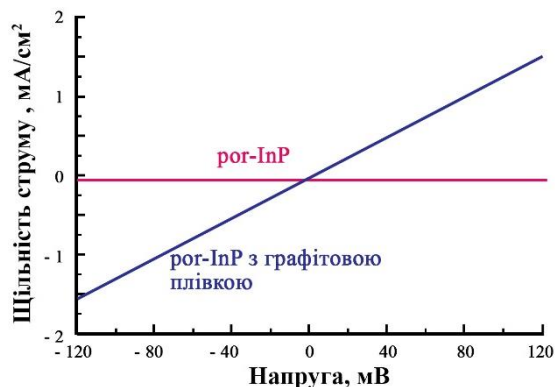


Рис. 7 – Вольт-амперна характеристика зразків пористого InP з шаром графіту та без нього, що підтверджують різке зниження опору зразка через наявність графіту

ВИСНОВКИ

У роботі розглянуто шляхи вдосконалення структурного контролю поруватих матеріалів для використання їх у якості шаблонів, життєздатних для зберігання електрохімічної енергії. На прикладі фосфіду

індію розроблено методику отримання поруватих шарів із заданими властивостями. Контрольованість процесу досягається підбором режимів електрохімічного травлення. У якості пасивуючого покриття було застосовано плівку графіту, яку наносили методом відпалу при температурі 350 °С. Встановлено, що для заповнення пор графітовим шаром необхідно застосовувати у якості підкладки поруваті шари з порами, які мають мезо- та макрометровий розмір. Показано, що графітова плівка забезпечує поверхню поруватої структури хімічну інертність та значно знижує опір зразка. Такі структури можуть служити електродами для електрохімічних суперконденсаторів та значно підвищувати їх ефективність.

ПОДЯКА

Робота була виконана у межах наукового держбюджетного дослідження «Наноструктуровані напівпровідники для енергоефективних екологічно безпечних технологій, що підвищують рівень енергозбереження та екологічної безпеки урбосистеми» (державний реєстраційний номер 0116U006961).

Усовершенствование электрохимических суперконденсаторов путем использования наноструктурированных полупроводников

С.А. Вамболь¹, И.Т. Богданов², В.В. Вамболь¹, Я.А. Сичикова², А.Н. Кондратенко¹,
Т.П. Несторенко¹, С.В. Онищенко²

¹ *Национальный университет гражданской защиты Украины, ул. Чернышевская, 94, 61023 Харьков, Украина*

² *Бердянский государственный педагогический университет, ул. Шмидта, 4, 71100 Бердянск, Украина*

В работе рассматриваются пути повышения эффективности электрохимических суперконденсаторов за счет использования в качестве электродов пористых полупроводников. Представлено методику изготовления пористого слоя на поверхности фосфида индия. Установлены основные закономерности формирования пористых пространств и зависимости морфологических свойств от режимов травления. Для того, чтобы обеспечить химическую инертность наноструктурированных поверхностей, предложено покрывать их слоем графита. Это повышает сопротивление полученных структур и становится основой для использования их в качестве электродов суперконденсаторов.

Ключевые слова: Суперконденсатор, Полупроводники, Электрод, Фосфид индия, Наноструктуры, Электрохимическое травление.

Improvement of Electrochemical Supercapacitors by Using Nanostructured Semiconductors

S.O. Vambol¹, I.T. Bohdanov², V.V. Vambol¹, Y.O. Suchikova², O.M. Kondratenko¹, T.P. Nestorenko¹,
S.V. Onyschenko²

¹ *National University of Civil Defense of Ukraine, 94, Chernyshevskaya Str., 61023 Kharkiv, Ukraine*

² *Berdiansk State Pedagogical University, 4, Schmidt Str., 71100 Berdiansk, Ukraine*

The paper considers ways to increase the efficiency of electrochemical supercapacitors by using electrodes of porous semiconductors as electrodes. The technique of manufacturing porous layer on the surface of indium phosphide is presented. The basic regularities of the formation of porous spaces and the dependence of morphological properties on the patterns of etching are established. In order to provide the chemical inertia of the nanostructured surface, it is proposed to cover it with a layer of graphite. This increases the resistance of the resulting structures and becomes the basis for their use as electrodes of supercapacitors.

Keywords: Supercapacitor, Semiconductors, Electrode, Phosphide india, Nanostructures, Electrochemical etching.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Y. Suchikova, *Eas.-Eur. J Ent. Tech.* **6/5** (84), 26 (2016).
2. О.М. Хемій, І.М. Будзуляк, Л.С. Яблонь, Д.І. Попович, О.В. Морушко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **14** No 1, 47 (2016) (О.М. Khemiy, I.M. Budzulyak, L.S. Yablon, D.I. Popovych, O.V. Morushko, *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi* **14** No 1, 47 (2016) [In Ukrainian]).
3. B. Song, X. Cui, Y. Xie, S. Cheng, Y. Shao, Y. Sun, *Cryst. Growth. Des.* **16** No 9, 4877 (2017).
4. J.Y. Hwang, M. Li, M.F. ElKady, R.B. Kaner, *Adv. Func. Mat.* **27** No 15, 1605745 (2017).
5. F. Barzegar, A. Bello, J.K. Dangbegnon, N. Manyala, X. Xia, *Energy Proc.* **105**, 4098 (2017).
6. X. Li, M. Zhou, J. Wang, F. Ge, Y. Zhao, S. Komarneni, Z. Cai, *J. Power Sources* **342**, 762 (2017).
7. M.R. Cerón, M.M. Biener, P.G. Campbell, J. Biener, L. Echegoyen, *Electrochem. Soc.* **7**, 601 (2017).
8. J. Zhu, A.S. Childress, M. Karakaya, S. Dandeliya, A. Srivastava, Y. Lin, R. Podila, *Adv. Mater.* **28** No 33, 7185 (2016).
9. V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *J. Power Sources* **177** No 2, 643 (2008).
10. Y. Zhu, *Nat. Commun.* **3** (2012).
11. N. Jha, P. Ramesh, E. Bekyarova, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Adv. Energy Mater.* **2**, 438 (2012).
12. C.L. Pint, N.W. Nicholas, S. Xu, Z. Sun, J.M. Tour, H.K. Schmidt, R.G. Gordon, R.H. Hauge, *Carbon* **49**, 4890 (2011).
13. C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mc Ilwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotech.* **3**, 31 (2008).
14. J. Zhu, C. Gladden, N.A. Liu, Y. Cui, X. Zhang, *Phys. Chem.* **15**, 440 (2013).
15. S.E. Rowlands, R.J. Latham, W.S. Schlindwein, *Ionics* **5**, 144 (1999).
16. M. Heidari, J. Yan, *Precision Eng.* (2017).
17. S. Hooda, S.A. Khan, B. Satpati, A. Uedono, S. Sellaiyan, K. Asokan, D. Kabiraj, *Micropor. Mesopor. Mater.* **225**, 323 (2016).
18. M.I. Md Taib, N. Zainal, Z. Hassan, *J. Nanomater.* 294385 (2014).
19. I. Tiginyanu, E. Monaico, V. Sergentu, A. Tiron, V. Ursaki, *ECS J. Solid State Sci. Tech.* **4** No 3, 57 (2015).
20. Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *J. Surf. Inv.* **7**, 626 (2013).
21. S. Vambol, I. Bogdanov, V. Vambol, Y. Suchikova, O. Kondratenko, O. Hurenko, S. Onishchenko, *East. Europ. J Ent. Tech.* **3/5** No 87, 37 (2017).
22. L. Oakes, A. Westover, J.W. Mares, *Sci. Rep.* **3**, 3020 (2013).
23. Y.O. Suchikova, *J. Nano- Electron. Phys.* **9** No 1, 1006 (2017).