

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.051

Получение тонкопленочного покрытия композиционного материала на основе диоксида титана и наночастиц серебра золь-гель методом на стеклянных подложках

¹Исаев А.Е., ^{1,2}Кособудский И.Д., ^{1,3}Ушаков Н.М., ^{1,2}Михайлов И.Н., ^{1,3}Васильков М.Ю.

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Саратовский филиал, <http://www.cplire.ru/rus/sfire/>

Саратов 410019, Российская Федерация

²Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, <https://www.sstu.ru/>
Саратов 410054, Российская Федерация

³Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, <https://www.sgu.ru/>

Саратов 410012, Российская Федерация

E-mail: isaevaleks@gmail.com, ikosobudskiy@gmail.com, nmu@bk.ru, ilya98mib@yandex.ru, vasilk.mikbail@yandex.ru

Поступила 24.11.2022, рецензирована 01.12.2022, принята 08.12.2022.

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиньм

Аннотация: Представлен метод получения тонкопленочных мезопористых покрытий для защитных стёкол в устройствах нано- и оптоэлектроники разного назначения, включающий в себя: получение золь-гелей оксида титана с добавлением нитрата серебра, нанесение покрытий методом «dipcoating» с дальнейшей термообработкой. Вычислены кинетические константы быстрой и медленной коагуляции Смолуховского, энергии активации процесса при различных концентрациях нитрата серебра. Методом наименьших квадратов определена оптимальная концентрация наночастиц серебра в золе.

Ключевые слова: мезопористые покрытия, композиционный материал, золь-гель метод, наночастицы, диоксид титана, серебро, константа коагуляции

УДК 539.216.2

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госзадание № 0026-2022-0002 «Сенсор-2»). Коллектив авторов выражает искреннюю благодарность с.н.с. Гераничевой О.Е. и АО «Саратовский институт стекла» за проведенные измерения микротвердости стекла и стекла с композиционными пленками.

Для цитирования: Исаев А.Е., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Михайлов И.Н., Васильков М.Ю. Получение тонкопленочного покрытия композиционного материала на основе диоксида титана и наночастиц серебра золь-гель методом на стеклянных подложках. *РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(1):51-58. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.051.

Obtaining a thin-film coating of a composite material based on titanium dioxide and silver nanoparticles by sol-gel method

Alexander E. Isaev, Nikolai M. Ushakov

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Saratov branch, <http://www.cplire.ru/rus/sfire/>
Saratov 410019, Russian Federation

E-mail: isaevaleks@gmail.com, nmu@bk.ru

Igor D. Kosobudsky, Ilya N. Mikhailov

Gagarin State Technical University of Saratov, <https://www.sstu.ru/>
Saratov 410054, Russian Federation

E-mail: ikosobudskiy@gmail.com, ilya98mib@yandex.ru

Mikhail Yu. Vasilkov

Chernyshevsky Saratov State University, <https://www.sgu.ru/>

Saratov 410012, Russian Federation

E-mail: vasilk.mikhail@yandex.ru

Received 24 November 2022, peer-reviewed 01 December 2022, accepted 08 December 2022

Abstract: A method is presented for obtaining thin-film mesoporous coatings for protective glasses in nano- and optoelectronic devices for various purposes, including: obtaining titanium oxide sols with the addition of silver nitrate, applying coatings by the “dipcoating” method with further heat treatment. The kinetic constants of Smoluchowski's fast and slow coagulation and the activation energy of the process at various concentrations of silver nitrate were calculated. The optimal concentration of silver nanoparticles in the ash was determined by the least squares method.

Keywords: mesoporous coatings, composite material, sol-gel method, nanoparticles, titanium dioxide, silver, coagulation constant

UDC 539.216.2

Acknowledgment: The work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state assignment No. 0026-2022-0002 "Sensor-2").

For citation: Alexander E. Isaev, Igor D. Kosobudsky, Nikolay M. Ushakov, Ilia N. Mikhailov, Mikhail Yu. Vasilkov. Obtaining a thin film coating composite material based on titanium dioxide and silver nanoparticles by the sol-gel method on glass substrates. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(1):51-58e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.051.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (52)
 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ (53)
 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (53)
 4. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ БЫСТРОЙ
КОАГУЛЯЦИИ - k_b (54)
 5. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ МЕДЛЕННОЙ
КОАГУЛЯЦИИ - k (54)
 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ (54)
 7. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ (55)
 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (57)
- ЛИТЕРАТУРА (57)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных потребностей современной промышленности является создание новых материалов, обладающих требуемыми свойствами, такими как энергоэффективность, безопасность для окружающей среды и человека. Создание новых гибридных просветляющих материалов на основе стекла золь-гель методом позволяет снизить потери на отражение в солнечных батареях на 12% по сравнению с батареями без специального покрытия [1]. Покрытие, обогащенное наночастицами серебра, дает эффект дополнительного светопропускания за счет поверхностного

плазмонного резонанса, что повышает эффективность солнечной батареи на 8-10% и 30-35% в зависимости от размера наночастиц серебра [2,3].

Известно, что использование покрытия из диоксида титана обусловлено ярко проявляющимся эффектом фотокатализа, что предположительно предотвращает загрязнение поверхности подложки [4]. Сам процесс синтеза достаточно сложен и зависит от многих задаваемых параметров. Так, в процессе синтеза диоксида титана кинетика роста частиц может рассматриваться как процесс полимеризации гидроксокомплексов титана, то есть присоединение заряженных гидроксокомплексов к электронейтральным частицам состава $[(TiO)_x(OH)_{2x}]$ [5]. При этом лимитирующим фактором является низкая концентрация нейтральных комплексов в кислых растворах. Степень пересыщения OH^- ионами раствора является определяющей в золь-гель синтезе оксида титана [6]. При pH менее 2 имеет место относительно малое пересыщение, скорость роста частиц снижается, создаются условия для осаждения термодинамически

стабильной кристаллической фазы – рутила. При увеличении концентрации в растворе гидроксильных ионов увеличивается скорость осаждения, и реакция приводит к образованию анатаза. Добавление нитрата серебра в раствор ещё больше усложняет золь-гель процесс гидролитической поликонденсации диоксида титана. Отсутствие открытых литературных данных по исследованию золь-гель процесса гидролитической поликонденсации диоксида титана в присутствии раствора нитрата серебра требует детального изучения этого процесса.

Цель работы – исследование золь-гель процесса гидролитической поликонденсации TiO_2 в присутствии раствора нитрата серебра, решение которой позволит подобрать оптимальные параметры реакции и получать прочные защитные покрытия на стеклянных подложках.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе синтез сферических частиц TiO_2 реализуется модифицированным методом Штобера [7,8]. Суть метода заключается в гидролизе алкооксидов титана в водно-спиртовой среде в присутствии ингибитора – уксусной кислоты, которая понижает уровень кислотности, связывая лишние ОН-группы, образовавшиеся при реакции гидролиза. Для проведения экспериментального исследования были приготовлены золи оксида титана: базовый золь TiO_2 , а также золь TiO_2 с добавлением 3%, 6%, 10 % (масс.) нитрата серебра (ч.д.а., ГОСТ 1277-55) в пересчете на металлическое серебро: 1.905%, 3.81%, 6.35% (масс.) соответственно. Подробно методика синтеза рассмотрена в работе [9].

Золь оксида титана получается гидролизом тетрабутоксититана $(C_3H_8O)_4Ti$ (массовая доля основного вещества – 98.90%, ос.ч.; ТУ 2637-059-44493179-04). В качестве растворителя использовался 96% раствор этилового спирта (ГОСТ 18300-87). В качестве ингибитора реакции использовалась уксусная кислота CH_3COOH (массовая доля основного вещества – 99.80%, х.ч.; ГОСТ 61-75).

Соотношение компонентов смеси по массе ТВТ: $H_2O:C_2H_5OH:CH_3COOH =$

0.46:1.76:14.78:0.09. В реакционном сосуде смешивается этанол и уксусная кислота в течение 2-3 минут, а затем добавляется тетрабутоксититан – ТВТ, 97% (*Sigma-Aldrich* 244112). При проведении эксперимента с добавкой нитрата серебра в раствор дополнительно добавляется раствор $AgNO_3$ (ч.д.а., ГОСТ 1277-75), итоговая смесь перемешивается при температуре $23 \pm 10^\circ C$ с помощью магнитной мешалки в течение 5 ± 0.5 мин. Оптимальное время перемешивания было установлено предварительными экспериментами.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение кинематической вязкости синтезированных золь проводилось в течение 5 суток на капиллярном вискозиметре Оствальда-Пинкевича ($d_{кан} = 0.86$ мм) (ГОСТ 33-2000) при температуре $T = 22 \pm 1^\circ C$.

Фотометрическое исследование представляло собой вычисление констант медленной коагуляции Смолуховского на основе измеренных показателей оптической плотности образцов золь для каждого момента времени. Спектры оптического поглощения золь TiO_2 измерялись с помощью спектрофотометра *Evolution300 UV-VIS*. Экспериментальные образцы представляли собой стандартные оптические ПЭТ-кюветы толщиной 1 см, заполненные зольми TiO_2 . Время изучения изменения оптических характеристик составляет не более 5 суток, измерения проводились через равные промежутки времени при температуре $23 \pm 1^\circ C$. Необходимые данные для вычисления констант медленной коагуляции Смолуховского были взяты из работы [10] и приведены в **Таблице 1**.

Полученные золи наносились на натриево-кальциевые силикатные стекла методом вытягивания из раствора (*dip-coating*) при комнатной температуре $23 \pm 1^\circ C$. Нанесение покрытий производилось сразу после созревания

Таблица 1
Справочные данные для расчетов [10].

Показатель	Значение
Плотность дисперсной фазы – оксида титана (анатаза)	4.05 г/см ³
Коэффициент преломления дисперсной фазы	1.46
Коэффициент преломления дисперсной среды – 96% этанола	1.363
Длина кюветы	0.5 см



Рис. 1. Устройство для нанесения покрытий методом *dip-coating*.

золей, не допуская гелеобразования в растворах. Стеклоподложки очищались кипячением в растворе перекиси водорода. Разработанное устройство (**Рис. 1**) позволяет извлекать образец из раствора с заранее заданной скоростью. Скорость извлечения из раствора составляет 105, 125 и 160 мм/мин.

Исследование шероховатости полученной пленки проводилось на микроскопе зондовой нанолаборатории *NT-MDTNtegraSpectra*, в полуконтактном режиме, использовались зонды серии *NSG₁₀*, производитель *NT-MDT*, радиус закругления зонда 10 нм, длина консоли 95 мкм. Изображения с масштабом 40×40 мкм были получены при частоте сканирования 0.7 Гц (время прохода одной строки), разрешение изображений 256×256 точек. Для обработки полученных данных, а именно для определения толщины пленки и шероховатости покрытий, использовано ПО для анализа данных сканирующей зондовой микроскопии *Gwyddion*.

4. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ БЫСТРОЙ КОАГУЛЯЦИИ - k_q

Процесс перехода золя в гель – процесс гелификации золя является частным случаем коагуляции дисперсной системы. Для комплексного описания кинетики этого процесса, необходимо обратиться к теории быстрой коагуляции Смолуховского [11]. Полученный золь можно условно считать монодисперсным, что является одним из

условий применимости теории Смолуховского, также принимаем допущение, что размер частицы золя равен среднему размеру частиц [12]. Коэффициент динамической вязкости золя оксида титана вычисляется исходя из данных вискозиметра:

$$k_q = \frac{2(2r)^2 kT}{3\mu r^2} = \frac{8kT}{3\mu}. \quad (1)$$

5. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ МЕДЛЕННОЙ КОАГУЛЯЦИИ - K

При коагуляции сферических частиц оксида титана, образуются агрегаты, состоящие из нескольких частиц [13]. Во время процесса коагуляции масса агрегата возрастает.

$$\frac{4}{3}\pi r_0^3 N \gamma = \frac{4}{3}\pi r^3 \gamma', \quad (2)$$

где r_0 – радиус отдельной частицы, см; r – радиус агрегата частиц, см; N – число частиц, содержащихся в агрегате, ед.; γ – плотность отдельной частицы, г/см³; γ' – плотность агрегата частиц, г/см³.

Отношение текущей оптической плотности к начальной:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{V^2 v}{V_0^2 v_0^2}. \quad (3)$$

Принимая, что: $N = C_0/C$ и $\beta = \gamma'/\gamma$ – плотность упаковки, получим:

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^6 = \left(\frac{v_0}{v}\right)^2 \cdot \frac{1}{\beta^2}, \quad (4)$$

$$D = D_0 \frac{v_0}{v \beta^2}. \quad (5)$$

Воспользуемся уравнением Смолуховского, и подставим в него предыдущее выражение:

$$\frac{1}{\frac{D_0}{D} - \frac{D}{D_\infty}} = \frac{v_0}{\beta^2} K \tau + \frac{1}{\beta^2 - \frac{D_0}{D_\infty}}. \quad (6)$$

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

Определение размера частиц в спиртовом золе оксида титана проводилось методом турбидиметрии с использованием метода Рэлея [14]. Для определения радиуса, применяется выражение, полученное преобразованием уравнения Рэлея, путем введения величины весовой концентрации:

$$C = \left[\frac{\Gamma_{\text{dispersed phase substance}}}{1 \text{ cm}^3_{\text{disp. phases}}} \right] = V \cdot \nu \cdot \rho_{ph}, \quad (7)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{0.07197D\rho_{ph}\lambda^4}{\pi^4 CL} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2}, \quad (8)$$

где D – оптическая плотность дисперсной системы; ρ_{ph} – плотность дисперсной фазы; ν – количество коллоидных частиц в 1 cm^3 дисперсной системы; V – объем одной частицы, cm^3 ; L – длина кюветы, cm ; n – коэффициент преломления дисперсной фазы; n_0 – показатель преломления дисперсной фазы.

Располагая данными о радиусе частиц в нулевой момент времени и зная весовую концентрацию, возможно вычисление числа частиц в нулевой момент времени.

7. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Константа скорости быстрой коагуляции Смолуховского (k_q) является теоретической константой, которая достижима при условии, что каждое столкновение частиц приводит к их агрегации. В реальной системе присутствуют силы отталкивания между частицами, поэтому не каждое столкновение приводит к агрегированию (слипанию). Для агрегации частицам нужно преодолеть потенциальный барьер – энергию активации (E_A).

$$K = k_q \cdot e^{\frac{E_A}{RT}}. \quad (9)$$

Откуда следует:

$$E_A = -RT \ln \frac{K}{k_q}. \quad (10)$$

Результаты вычислений констант скорости быстрой и медленной коагуляции Смолуховского, энергии активации и коэффициенты β для золь с разными концентрациями нитрата серебра приведены в **Таблице 2**.

Таблица 2

Результаты фотометрического исследования коагуляции золь оксида титана и композитных золь, содержащих нитрат серебра

C (AgNO ₃), масс%	C(Ag ⁺), %	K, м ³ (моль·сутки)	k _q , м ³ (моль·сутки)	β	E _A , Дж/моль
0	0	2.82·10 ⁻¹⁸ ±6.01·10 ⁻²¹	7.26·10 ⁻⁷	0.8924	64442
3	1.905	8.99·10 ⁻¹⁸ ±6.12·10 ⁻²⁰	7.02·10 ⁻⁷	0.9672	61516
6	3.81	1.81·10 ⁻¹⁷ ±3.40·10 ⁻¹⁹	6.62·10 ⁻⁷	0.9828	59656
10	6.35	1.60·10 ⁻¹⁷ ±1.93·10 ⁻¹⁹	6.34·10 ⁻⁷	0.9782	59852

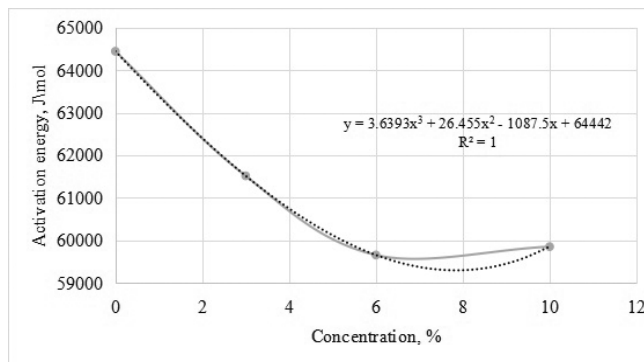


Рис. 2. Корреляционная зависимость энергии активации от массовой концентрации нитрата серебра.

Проанализировав полученную зависимость, можно сделать вывод о том, что добавление нитрата серебра к золю оксида титана снижает энергию активации процесса конденсации, катализируя процесс нуклеации (агрегирования). На **Рис. 2** приведена аналитическая корреляционная зависимость энергии активации от массовой концентрации нитрата серебра, полученная методом наименьших квадратов по результатам экспериментальных данных:

$$y = 3.6393x^3 + 26.455x^2 - 1087.5x + 64442. \quad (11)$$

Выполнив поиск локального экстремума, можно найти оптимальную концентрацию нитрата серебра, при которой энергия активации процесса будет минимальна при постановке эксперимента в абсолютно идентичных условиях, т.е. при таких же температуре, давлении, рН и т.д.

$$(3.6393x^3 + 26.455x^2 - 1087.5x + 64442)dx = 388.56x - 2679.5 = 0. \quad (12)$$

Получим $x = 7.89\%$.

После высушивания композитного золь TiO₂ и Ag (7.89% AgNO₃ или 5.01% Ag), был проведен рентгенофазовый анализ двух образцов, один из которых был высушен при 23±1°C, а второй – при 50±5°C в течение 4 часов. Полученные дифрактограммы приведены на **Рис. 3**.

Анализ рентгенограмм показал, что при обжиге происходит переход из аморфного состояния TiO₂ в кристаллическое – анатаз, о чем свидетельствует интенсивный пик при 2θ = 38°. Обнаружение анатаза является следствием того, что синтез проводился при рН 5.2-5.5. Предполагается, что дифракционная линия металлического серебра не обнаружена по двум

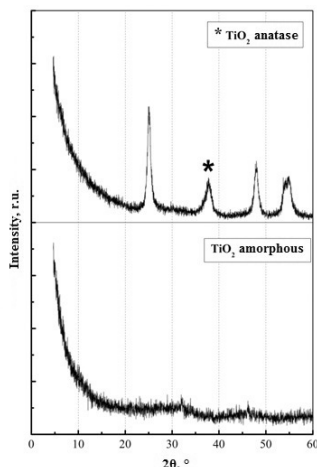


Рис. 3. Дифрактограммы порошков $TiO_2@Ag$ (5.01%). а) образец обработан при $500^\circ \pm 50$, звездочкой изображены РФА рефлексы, отнесенные к анатазу; б) образец высушен на воздухе.

причинам: недостаточность концентрации серебра в золе, который послужил материалом для пленки, а также возможное перекрытие дифракционного пика серебра $2\theta = 38^\circ$ более мощной линией анатаза.

В дальнейшем было проведено нанесение золя TiO_2 на твердую подложку методом *dipcoating*, с термообработкой при температуре $50 \pm 5^\circ C$, что привело к кристаллизации с образованием структуры анатаза.

Результаты измерений шероховатости и толщины покрытий методом атомно-силовой микроскопии представлены в **Таблице 3**. Микрофотографии поверхности покрытий разного состава представлены на **Рис. 4**.

Раствор для получения покрытия с добавлением серебра позволяет получить более гладкий рельеф поверхности, а также уменьшить шероховатость в полтора раза, по сравнению с покрытием чистым оксидом титана. При этом, чем выше скорость извлечения подложки из раствора, тем больше шероховатость.

Таблица 3

Определение шероховатости и толщины пленки методом атомно-силовой микроскопии

Образец	Шероховатость, нм	Толщина пленки, мкм
Стекло без покрытия	2.21	-
TiO_2 , 105 мм/мин	41.05	0.16
$TiO_2+Ag(5.01\%)$, 105 мм/мин	26.47	0.15
$TiO_2+Ag(5.01\%)$, 125 мм/мин	27.22	0.22
$TiO_2+Ag(5.01\%)$, 160 мм/мин	29.32	0.26

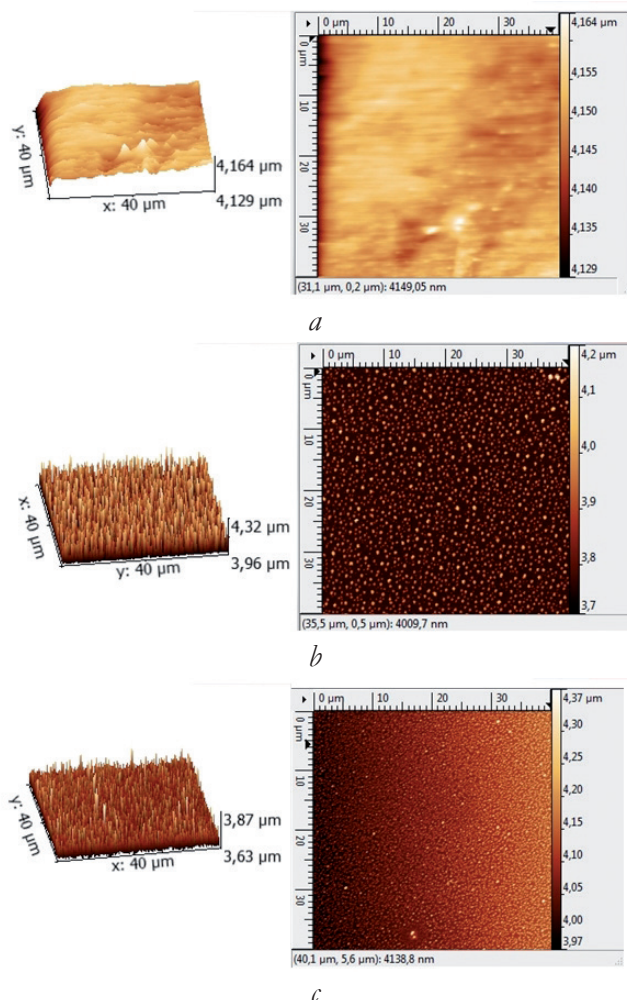


Рис. 4. Микрофотографии поверхности стекла без покрытия (а), стекла с покрытием из TiO_2 (б) и стекла с покрытием $TiO_2@Ag$ (с).

Оксид титана, нанесенный на стеклянную подложку, предположительно позволяет микротрещинам релаксировать, следствием чего является упрочнение стекла, что было экспериментально обнаружено. Также проявление данного эффекта возможно обусловлено образованием связей поверхностных атомов кислорода в тетраэдре SiO_4 с атомами титана. Для выявления эффекта упрочнения стекла, была измерена микротвердость образцов стекла без покрытия, с покрытием слоем TiO_2 и слоем композиционного покрытия $TiO_2 + Ag$. Наиболее прецизионным и подходящим для определения микротвердости поверхностного слоя хрупких материалов является способ определения по Виккерсу [15]. Результаты измерения микротвердости стеклянных подложек с нанесённым покрытием $TiO_2 + Ag$

Таблица 4

Определение микротвердости стеклянных подложек для разных скоростей извлечения из раствора

Покрытие	Скорость извлечения из раствора, мм/мин	Среднее значение микротвердости, ГПа
Без покрытия	-	4.620
TiO ₂ + Ag (5.01%)	105	4.720
	125	4.923
	160	5.475

(5.01%) для разных скоростей извлечения из раствора показаны в **Таблице 4**.

8 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из полученных результатов исследования, можно сделать вывод о том, что вычисленные константы скорости быстрой и медленной коагуляции Смолуховского указывают на каталитический эффект добавления нитрата серебра на скорость золь-гель процесса. Согласно уравнению (11), вычисленная энергия активации реакции осаждения оксида титана при использовании добавки нитрата серебра в количестве 7.89% AgNO₃ или 5.01% Ag будет равна 59296 Дж/моль, то есть меньше на 8.67% от базового результата.

Вязкость золь возрастает с увеличением концентрации нитрата серебра от 0% до 6%, это объясняется увеличением скорости реакции гомогенной нуклеации с ростом ионной силы раствора. Кроме того, высокую вязкость золь с добавлением нитрата серебра можно объяснить образованием при диссоциации нитрата серебра положительно заряженных ионов серебра, действующих как коагулянт для заряженных отрицательно мицелл оксида титана.

Методом наименьших квадратов найдена оптимальная концентрация нитрата серебра в золе, при которой энергия активации процесса минимальна при заданных начальных условиях эксперимента.

Рентгенофазовый анализ показал, что при обжиге происходит переход из аморфного состояния TiO₂ в кристаллическое – анатаз. Толщина покрытий Ag + TiO₂ (6.3%) при скорости вытягивания 105 мм/мин составляет около 150 нм, а при 125 мм/мин – 220 нм. Внедрение в структуру покрытия наночастиц серебра уменьшает шероховатость покрытия приблизительно в полтора раза. Управление

скоростью извлечения образца из раствора позволяет управлять толщиной и свойствами покрытия образца.

Нанесение покрытий увеличивает микротвердость стекла при скорости извлечения 105 мм/мин на 2.16%, при 125 мм/мин на 6.56%, при 160 мм/мин на 18.5%. Известно, что при увеличении скорости извлечения, толщина покрытия увеличивается соответственно и увеличивается значение микротвердости образца стекла с пленкой оксида титана и композита оксида титана с наночастицами серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорофеев СГ, Кононов НН, Звероловлев ВМ, Зиновьев КВ, Суханов ВН, Суханов НМ, Грибов БГ. Применение тонких пленок из наночастиц кремния для увеличения эффективности солнечных элементов. *Физика и техника полупроводников*, 2014, 48(3):375-383.
2. Ушаков НМ, Подвигалкин ВЯ, Кособудский ИД. Кремниевые фотоэлектрические преобразователи с нанокompозитными толстопленочными покрытиями. *Приборы*, 2014, 5(167):27-33.
3. Гадамский ОН, Алтунин КК, Ушаков НМ. Идеальное оптическое просветление композитных пленок, активированных сферическими наночастицами. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2009, 90(4):273-278.
4. Постникова ОА, Пыкин АА, Лукутцова НП, Тужикова МЮ. Самоочищающиеся покрытия на основе нанодисперсного диоксида титана. *Эффективные строительные композиты*, 2015:523-530.
5. Graetzel M, Rotzinger FP. Raman spectroscopic evidence for the existence of titanyl (TiO₂⁺) in acidic aqueous solutions. *Inorganic Chemistry*, 1985, 24(14):2320-2321; doi: 10.1021/ic00208a041.
6. Николенко АН, Чабан ЕВ, Мельников БИ. Синтез и исследование свойств рутил-анатазного композитного фотокатализатора. *Вопросы химии и хим. технологии*, 2010:105-114.
7. Avci N, Smet P, Lauwaert J, Vrielinck H, Poelman D. Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol-gel technique. *Journal of sol-gel science and technology*, 2011, 59(2):327-333.

8. Никитина ЛВ, Кособудский ИД, Гвоздев ГА. Получение золь-гель методом оптических нанокompозитных покрытий. *Научный альманах*, 2016, 2-3:179-183.
9. Еськин СВ, Кособудский ИД, Жималов АБ, Ушаков НМ, Кочубей ВИ, Захаревич АМ, Горбачев ИА, Горин ДА, Кульбацкий ДМ. Просветляющие покрытия на основе аморфных субмикронных частиц диоксида кремния для силикатного стекла: получение, морфология поверхности, оптические свойства. *Российские нанотехнологии*, 2013, 8(11-12):69-75.
10. Сигов АС, Суржиков АП, Иванов ВИ, Лучников ПА, Гуляев ЮВ. *Основы конструирования и технологии производства радиоэлектронных средств. Интегральные схемы*. Москва, Издательство Юрайт, 2018, 460 с.
11. Корепанов МА, Груздь СА. Моделирование гомогенной конденсации с учетом квазиравновесной концентрации малых агломератов. *Химическая физика и мезоскопия*, 2014, 16(1):22.
12. Masalov VM, Sukhinina NS, Emel'chenko GA. Colloidal particles of silicon dioxide for the formation of opal-like structures. *Physics of the Solid State*, 2011, 53(6):1135-1139.
13. Старцев ЮК. *Стекла в дисплеях. Требования, особенности технологии, моделирование свойств*. Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 2008, 134 с.

Исаев Александр Евгеньевич

инженер

СФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Саратов 410019, Россия

E-mail: isaevaleks@gmail.com

Кособудский Игорь Донатович

д.х.н., проф.

Саратовский гос. техн. ун-т им. Ю.А. Гагарина

77, ул. Политехническая, Саратов 410054, Россия

E-mail: ikosobudskiy@gmail.com

Ушаков Николай Михайлович

д.ф.-м.н., проф.

СФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Саратов 410019, Россия

E-mail: nmu@bk.ru

Михайлов Илья Николаевич

инженер

Саратовский гос. техн. ун-т им. Ю.А. Гагарина

Саратов 410019, Россия

E-mail: ilya98mih@yandex.ru

Васильков Михаил Юрьевич

к.т.н., с.н.с.

Сар. нац. иссл. гос. ун-т им. Н.Г. Чернышевского

Саратов 410012, Россия

E-mail: vasilk.mikhail@yandex.ru.