

УДК 538.975:535.211

## Влияние лазерного облучения на чувствительность к газам и деформационную устойчивость пленок композита «диоксид олова-полианилин» на полимерной подложке

Д. А. Кириенко, О. Я. Березина

*В работе представлены исследования влияния импульсного лазерного облучения на чувствительность к этанолу, ацетону и аммиаку, а также на деформационную устойчивость газового сенсора, представляющего собой пленку композита SnO<sub>2</sub>/PANI на гибкой полимерной PET-подложке. Описывается низкотемпературная методика получения пленок. Показано, что после облучения лазерными импульсами определенной интенсивности можно добиться увеличения чувствительности и деформационной устойчивости сенсоров, существенно улучшить их устойчивость к воздействию высоких температур и временную стабильность.*

PACS: 82.47.Rs, 42.62.Cf, 83.80.Ab

*Ключевые слова:* газовый сенсор, композит оксида олова и полианилина, лазерная обработка, гибкая электроника, деформационная стойкость, температурная стабильность, временная стабильность.

### Введение

Электронные устройства на гибких полимерных подложках, в частности, сенсоры представляют несомненный интерес благодаря таким их привлекательным достоинствам, как низкая стоимость, простота изготовления, легкость, гибкость, прозрачность и т.д. В отличие от обычных «жестких» систем, гибкие устройства способны принимать различные формы, что позволяет встраивать и размещать их на сложных поверхностях, например, таких как гибкие газовые подводки, одежда и аксессуары (носимые устройства) и т.п.

Примером подобного гибкого электронного устройства является газовый сенсор на основе диоксида олова SnO<sub>2</sub>. Чувствительность диоксида олова к парам этанола может быть применена, например, для контроля процессов ферментации и тестирования паковки пищевых продуктов, а чув-

ствительность к парам ацетона, аммиака и угарного газа — для контроля наличия вредных для человека соединений в атмосфере.

Принцип действия резистивного газового сенсора на основе SnO<sub>2</sub> основан на зависимости электропроводности пленок SnO<sub>2</sub> от состава газовой среды. Диоксид олова представляет собой полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ [1, 2]. Химически чистая двуокись олова является плохим проводником, поэтому для повышения электропроводности к SnO<sub>2</sub> добавляют окислы сурьмы Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [2], однако измерение концентрации газов такими датчиками производится при температуре 250—300 °С. Требование дополнительно подогрева усложняет конструкцию газового сенсора, а работа датчика при повышенной температуре ведет к постепенному изменению свойств пленки и накоплению отклонений в показаниях устройства [3]. В работе [4] предложено для улучшения газовой чувствительности сенсора на основе пленок оксида олова, легированного сурьмой, работающего при температуре 300 °С, использовать импульсную лазерную обработку.

Для снижения температуры работы датчика до комнатной применяют легирующие добавки на основе органических соединений: политиофен, полипирроль, полиэтилендиокситиофен (PEDOT), полидиаллилдиметиламмоний хлорида (PDDAC) и полианилин (PANI) [5—10]. Отсутствие необхо-

Кириенко Дмитрий Александрович, ведущий научный сотрудник.

Березина Ольга Яковлевна, доцент.

Петрозаводский государственный университет.

Россия, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск,

пр. Ленина, 33.

Тел. (8142) 71-10-29. E-mail: kirienko@petrsu.ru

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2016 г.

© Кириенко Д. А., Березина О. Я., 2016

димости нагрева в процессе работы могло бы позволить изготавливать такие датчики на гибких полимерных подложках. Однако для увеличения стабильности работы газовых сенсоров все равно необходим высокотемпературный отжиг (250—600 °С) [11—13], чего, очевидно, не выдержит полимерная подложка.

Не менее важное значение при производстве гибких сенсоров играет адгезия сенсорной пленки к полимерной подложке. Многократная деформация гибкого датчика приводит к снижению чувствительности и отслоению композитной пленки от подложки [14]. Для повышения адгезии и стабильности работы газовых сенсоров на основе композита диоксид олова-полимер в настоящее время применяют химическое связывание, допирование органическими или неорганическими материалами и др. [5, 10, 15, 16] Лазерная обработка сенсора на гибкой подложке могла бы стать более простым и дешевым способом увеличения стабильности, чувствительности и деформационной стойкости газовых сенсоров на гибких подложках.

Цели данной работы — совершенствование методики изготовления композитного газового сенсора на основе SnO<sub>2</sub> на полимерной подложке и определение возможности применения лазерной обработки для увеличения его стабильности и повышения устойчивости к деформациям.

### Методика эксперимента

Электропроводящая пленка композита оксида олова и полианилина SnO<sub>2</sub>/PANI была получена по методу, предложенному в [17]. Гидратированный тетрагидроксид олова SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O при непрерывном помешивании растворялся в дистиллированной воде. При этом с помощью раствора соляной кислоты поддерживался уровень кислотности pH ниже 4. Затем для синтеза диоксида олова в раствор добавлялась перекись водорода. Далее в 40 мл полученной и остуженной с помощью элемента Пельтье до 4 °С суспензии растворялось 0,25 М анилина. После чего при непрерывном перемешивании в раствор был добавлен персульфат аммония. Затем в полученную суспензию вертикально погружались предварительно очищенные с помощью этилового спирта полиэтилентерефталатовые (PET) подложки размером 4×3×0,025 см. Через час подложки с осажденной пленкой SnO<sub>2</sub>/PANI вынимались из раствора, причем одна сторона подложки с помощью ацетона очищалась от композита. Затем образцы промывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе при температуре 60 °С. Толщина пленок, измеренная с помощью профилометра, составила ~650 нм. Контроль элементного состава проводился методом рентгенов-

ской спектроскопии. На дифрактограммах SnO<sub>2</sub>/PANI наблюдались пики, соответствующие отражению рентгеновского излучения от плоскостей (110), (101), (200), (211), (310) и (301) тетрагональной кристаллической структуры SnO<sub>2</sub>. Но из-за влияния матрицы полианилина эти пики имеют меньшую интенсивность и слегка смещены относительно их положения на дифрактограммах пленок чистого диоксида олова [17, 18].

Пленки обрабатывались излучением александритового (BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, активированный хромом) лазера, настроенного на генерацию импульсов на длине волны 820 нм. Подложка с пленкой располагалась на автоматизированном двухкоординатном рабочем столике. Обработка лазером происходила в сканирующем режиме при возвратно-поступательном движении рабочего столика. Режим работы лазера: длительность импульса 80 нс, частота следования импульсов 10 Гц, область воздействия лазерного луча представляла из себя круг с диаметром 1 мм, скорость сканирования 0,2 мм/с, максимальная плотность энергии в импульсе варьировалась в диапазоне 1—1000 мДж/см<sup>2</sup>. Выбор длины волны 820 нм обусловлен необходимостью селективного воздействия на структуру PET-SnO<sub>2</sub>/PANI. Подложка прозрачна в видимом и ближнем ИК-диапазоне [19], а композит SnO<sub>2</sub>/PANI имеет пики поглощения в районах ~430 нм и ~820 нм [20]. По сравнению с фиолетовым диапазоном (около 430 нм), излучение на длине волны 820 нм имеет большую оптическую глубину проникновения, что должно приводить к более однородному эффекту прогревания пленки по всей толщине.

Для исследования чувствительности композита SnO<sub>2</sub>/PANI к парам аммиака, этанола и ацетона после лазерного облучения на поверхность пленки методом магнетронного напыления через маску были нанесены золотые контакты. Расстояние между контактами составило 0,5 мм, толщина — ~20 нм. Чувствительность к газам оценивалась по относительному изменению сопротивления между контактами

$$\gamma = (|R - R_0|/R_0) \times 100 \%, \quad (1)$$

где  $R$  — сопротивление между контактами в присутствии газа,  $R_0$  — сопротивление между контактами на воздухе. Измерение сопротивления проводилось с помощью автоматизированного комплекса на базе мультиметра Keithley 2636A.

Деформацию пленок для исследования влияния деформации на сцепление пленок с подложкой и на изменение чувствительности к газам проводили методом знакопеременного кручения при комнатной температуре. Один конец образца был жестко закреплен в неподвижном захвате, а

другой конец совершал вращательные движения с постоянной частотой 1 Гц и амплитудой  $\pm 45^\circ$ .

При исследовании влияния деформации на чувствительность к газам сопротивление пленок измерялось четырехзондовым методом без напыления контактов.

### Результаты и их обсуждение

Перед проведением исследований чувствительности пленок SnO<sub>2</sub>/PANI к различным газам были измерены сопротивления образцов с напыленными контактами. Для необработанных лазером пленок сопротивление составило  $\sim 1,2$  МОм. После облучения лазерным пучком малой плотности энергии в импульсе (10—80 мДж/см<sup>2</sup>) сопротивление пленок упало до  $\sim 1,0$  МОм, что, предположительно, обуславливается уменьшением размера частиц композита и диэлектрических прослоек между ними. С ростом плотности энергии импульса до 300 мДж/см<sup>2</sup> наблюдалось пропорциональное увеличение сопротивления до 3 МОм. Видимо, это обусловлено образованием дефектов

на поверхности пленки и частичным испарением вещества с поверхности.

Импульсы с плотностью энергии больше 300 мДж/см<sup>2</sup> не использовались, т.к. при плотностях, больших 500 мДж/см<sup>2</sup>, происходила деформация подложки из-за разогрева пленки SnO<sub>2</sub>/PANI.

В ходе исследования были проведены измерения чувствительности композитной пленки к аммиаку и парам этанола (табл. 1), а также к парам ацетона при комнатной температуре 25 °С. При этом чувствительность к ацетону и парам этанола оказалась примерно одинаковой. Наибольшей чувствительностью структура обладает к парам аммиака. После лазерной обработки наблюдается рост чувствительности сенсора, пропорциональный значению плотности энергии импульса. С ростом концентрации газов чувствительность сенсора возрастает, но после достижения определенной концентрации газов (порог насыщения) чувствительность практически не меняется. Порог насыщения сенсора, обработанного лазером, для аммиака увеличивается с ростом плотности энергии импульса, а для паров этанола и ацетона изменяется незначительно.

Таблица 1

Чувствительность к аммиаку и парам этанола пленки SnO<sub>2</sub>/PANI в зависимости от параметров лазерной обработки

Объемная доля газа, ppm		Плотность энергии лазерного импульса, мДж/см <sup>2</sup>							
		0	20	50	100	150	200	250	300
Этанол	20	—	2,0	2,0	2,1	2,3	2,7	3,0	3,0
	50	3,3	4,0	4,5	5,7	6,0	6,2	6,2	6,5
	100	3,7	4,2	5,5	6,6	7,0	7,0	7,1	7,2
	300	4,7	4,5	5,6	7,5	7,1	8,1	8,3	8,6
	500	4,2	4,7	5,6	7,6	7,2	8,3	8,4	8,6
Аммиак	5	3,1	4,1	4,6	5,4	5,8	6,7	6,7	6,9
	10	3,8	4,0	4,1	4,8	5,3	6,1	6,7	6,9
	50	5,1	5,3	5,6	6,8	8,1	8,6	9,7	10,5
	100	11,3	11,9	12,6	12,6	13,1	14,8	15,3	16,5
	200	14,8	15,1	14,3	19,8	21,6	22,5	23,0	23,0
	300	15,0	16,8	17,0	21,2	22,1	23,3	24,0	25,0

На рис. 1 показана динамика изменения чувствительности пленок SnO<sub>2</sub>/PANI при различных концентрациях паров этанола и режимах лазерной обработки. Отмечено влияние лазерной обработки на отклик газового сенсора. Время стабилизации адсорбционно-десорбционных процессов уменьшается с ростом плотности энергии излучения, что предположительно, обуславливается уменьшением размеров наночастиц и изменением поверхностных состояний композита [5, 21].

Температурная зависимость чувствительности пленки к парам аммиака (при 30 ppm) пред-

ставлена на рис 2. Видно, что чувствительность необработанных лазером пленок значительно падает при нагревании. Лазерная обработка приводит не только к росту чувствительности при комнатной температуре, но и к повышению температурной стабильности сенсора. Пленки, обработанные импульсами с плотностью энергии больше 200 мДж/см<sup>2</sup>, демонстрируют высокую температурную стабильность: их чувствительность при нагревании до 100 °С практически не падает.

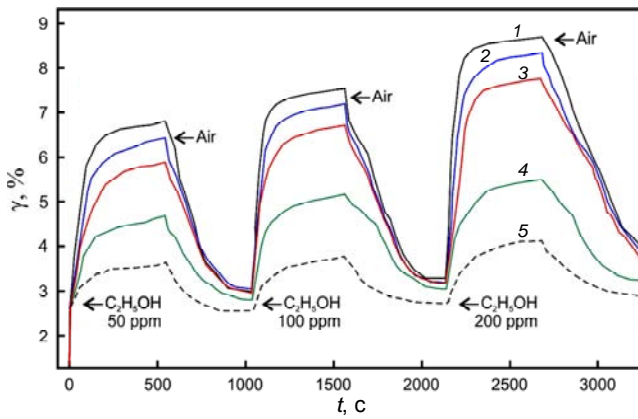


Рис. 1. Зависимость чувствительности  $\gamma$  пленки  $\text{SnO}_2/\text{PANI}$  от времени  $t$  при воздействии паров этанола с различными концентрациями. Пленки  $\text{SnO}_2/\text{PANI}$  обработаны лазерным излучением с плотностью энергии в импульсе: 1 —  $300 \text{ мДж/см}^2$ , 2 —  $200 \text{ мДж/см}^2$ , 3 —  $100 \text{ мДж/см}^2$ , 4 —  $50 \text{ мДж/см}^2$ , 5 — без обработки.

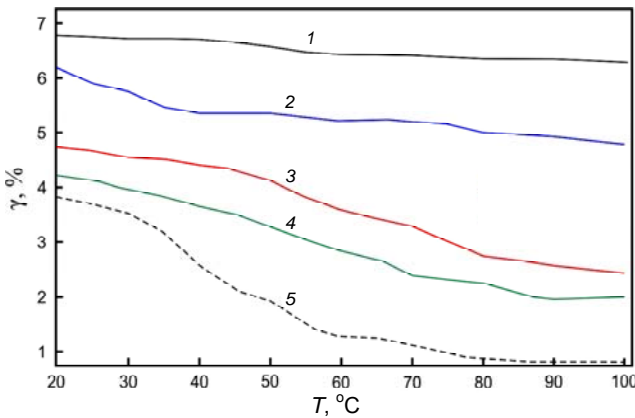


Рис. 2. Зависимость чувствительности  $\gamma$  от температуры  $T$  при концентрации аммиака  $30 \text{ ppm}$  для пленок  $\text{SnO}_2/\text{PANI}$ , обработанных лазерным излучением с плотностью энергии в импульсе: 1 —  $300 \text{ мДж/см}^2$ , 2 —  $200 \text{ мДж/см}^2$ , 3 —  $100 \text{ мДж/см}^2$ , 4 —  $50 \text{ мДж/см}^2$ , 5 — без обработки.

На рис. 3 показано изменение чувствительности пленок к парам аммиака с течением времени. Пленки хранились на воздухе при неконтролируемой температуре и влажности. Измерения проводились при концентрации аммиака  $30 \text{ ppm}$  раз в сутки в течение первых 15 дней после приготовления пленок, а затем раз в 10 суток в течение 125 дней. Отмечено, что у необработанных пленок наблюдается плавное и стабильное снижение чувствительности со временем, тогда как у пленок, облученных с плотностью более  $100 \text{ мДж/см}^2$  чувствительность падает примерно на единицу за

первые 10 дней, а затем остается почти неизменной.

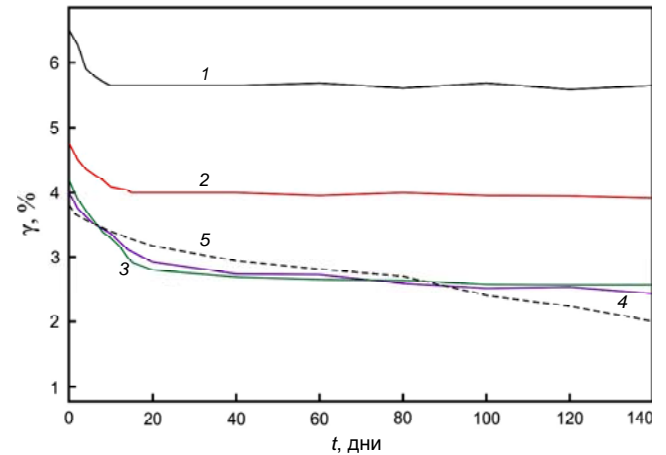


Рис. 3. График зависимости чувствительности  $\gamma$  от времени  $t$  при концентрации аммиака  $30 \text{ ppm}$  пленок  $\text{SnO}_2/\text{PANI}$ , обработанных лазерным излучением с плотностью энергии в импульсе: 1 —  $300 \text{ мДж/см}^2$ , 2 —  $100 \text{ мДж/см}^2$ , 3 —  $50 \text{ мДж/см}^2$ , 4 —  $20 \text{ мДж/см}^2$ , 5 — без обработки.

В табл. 2 представлены результаты исследования влияния лазерной обработки на деформационную устойчивость пленок на полимерной подложке. Исследовалось изменение чувствительности пленки к аммиаку ( $30 \text{ ppm}$ ) в неизогнутом состоянии и после проведения определенного количества циклов скручивания. Деградацией сенсора считали отслаивание пленки от подложки или изменение  $\gamma$  на  $30\%$ . На необработанных пленках начинается видимое формирование складок через  $\sim 550$  циклов. Лучшую деформационную устойчивость показали пленки, обработанные импульсами со значениями плотности  $20\text{--}80 \text{ мДж/см}^2$ . Пленки, облученные импульсами с плотностью энергии, превышающей  $110 \text{ мДж/см}^2$  демонстрировали существенное снижение сцепления с подложкой, при этом на поверхности пленки наблюдалось формирование складок уже после  $\sim 400$  циклов кручения, а после  $\sim 600$  циклов происходило отслоение. Предположительно, снижение адгезии при облучении лазерными импульсами с энергией более  $110 \text{ мДж/см}^2$  связано с формированием пористо-деформационно-тепловой неустойчивости, вызванной быстрым перепадом температур и ударным воздействием наносекундного лазерного импульса.

Таблица 2

**Чувствительность к аммиаку (30 ppm) пленки SnO<sub>2</sub>/PANI после деформации в зависимости от параметров лазерной обработки**

Плотность энергии импульса, мДж/см <sup>2</sup>	Количество циклов кручения											
	300	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2400	2800
0	4,3	4,0	3,8	3,0	Отслоение пленки							
10	4,7	4,7	4,5	4,4	4,4	4,0	4,0	Отслоение пленки				
20	5,0	5,0	5,0	4,6	4,5	4,3	4,0	4,0	3,6	3,6	3,5	—
30	5,1	5,1	5,1	5,0	5,0	4,5	4,1	4,0	3,8	3,8	3,7	3,6
50	5,2	5,2	5,2	5,2	5,0	4,9	4,0	4,0	3,8	3,8	3,8	3,7
70	5,6	5,6	5,5	5,4	5,0	4,5	4,0	3,9	3,8	3,4	3,4	—
80	6,0	5,9	5,9	6,0	5,4	5,0	5,0	5,5	4,8	4,3	—	
100	6,0	6,0	5,8	5,7	5,5	5,5	5,0	4,5	4,2	—		
110	6,8	6,8	6,5	6,0	5,9	5,5	Отслоение пленки					
120	7,2	7,2	7,0	6,8	5,4	Отслоение пленки						
150	7,4	7,3	Отслоение пленки									

**Заключение**

В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что обработка лазерными импульсами наносекундной длительности с длиной волны 820 нм способна существенно улучшить свойства газовых сенсоров на основе композита диоксида олова и полианилина на гибкой полимерной PET подложке. Причем выбор плотности энергии импульсов, используемых для обработки пленки, определяется тем, какие именно свойства сенсора наиболее существенны в каждом конкретном случае. Определено, что для достижения лучшей устойчивости к деформации значения плотности энергии импульса должны находиться в диапазоне 30—50 мДж/см<sup>2</sup>, а для достижения наибольшей чувствительности при сохранении целостности PET подложки лучше обрабатывать пленку импульсами с плотностью 250—300 мДж/см<sup>2</sup>. Кроме того, исследование показало, что обработку лазерными импульсами с плотностью энергии 250—300 мДж/см<sup>2</sup> имеет смысл проводить для сенсоров, которые будут использоваться в условиях повышенных температур, хотя и импульсы меньшей энергии повышают температурную стабильность. При этом обработка пленки импульсами даже малой плотности энергии существенно повышает долговечность работы сенсора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-60090 мол\_а\_дк).

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Batzill M., Diebold U. // Progress in Surface Science. 2005. Vol. 79. No. 2—4. P. 47.
2. Антоян А. И., Смолин М. Д., Гребенкина В. Г. Переменные толстоплёночные резисторы. — Киев: Наук. думка, 1980.
3. Андриевский Р. А. // Успехи физических наук. 2014. Т. 184. № 10. С. 1017.
4. Логинов В. А., Рембеза С. И., Свистова Т. В. Щербачев Д. Ю. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 7. С. 57.
5. Tseng S. F., Hsiao W. T., Chiang D., Huang K. C., Chou C. P. // Appl. Surf. Science. 2011. Vol. 257. No. 16. P. 7204.
6. Ma K., Li G., Xu H. Z., Chen H. Z. // Thin. Solid Films. 2006. Vol. 515. No. 4. P. 2700.
7. Yadong J., Tao W., Ziming W., Dan L., Xiangdong C., Dan X. // Sens. Actuators B. 2000. Vol. 66. No. 1—3. P. 280.
8. Hosseini S. H., Entezami A. A. // Polym. Adv. Technol. 2001. Vol. 12. No. 9. P. 524.
9. Ram M. K., Yavuz O., Aldissi M. // Synth. Met. 2005. Vol. 151. No. 1. P. 77.
10. Zhan S., Li D., Liang S., Chen X., Li X. // Sensors. 2013. Vol. 13. No. 4. P. 4378.
11. Govardhan K., Grace A. N. // Journal of Sensors. 2016. No. 2016. P. 1.
12. Talegaonkar J., Patil D. R. // IJERT. 2016. Vol. 5. No. 10. P. 296.
13. Filipovic L., Selberherr S. // Sensors. 2015. Vol. 15. No. 4. P. 7206.
14. Kumar L., Rawal I., Kaur A., Annapoorni S. // Sensors and Actuators B. 2016. Vol. 240. P. 408.
15. Rac O., Suchorska-Wozniak P., Fiedot M., Teterycz H., Beilstein J. // Nanotechnol. 2014. Vol. 5. P. 2192.
16. Севастьянов Е. Ю., Максимова Н. К., Новиков В. А., Рудов Ф. В., Сергейченко Н. В., Черников Е. В. // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 6. С. 820.
17. Deshpande N. G., Gudagea Y. G., Sharma R, Vyash J. C., Kimc J. B., Leec Y. P. // Sensors and Actuators B. 2009. Vol. 138. № 1. P. 76.

18. Kondawar S. B., Agrawal S. P., Nimkar S. H., Sharma H. J., Patil P. T. // *Adv. Mat. Lett.* 2012. Vol. 3. No. 5. P. 393.  
 19. Faraj M. G., Ibrahim K., Ali M. // *Optoelectronics and advanced materials.* 2011. Vol. 5. No. 8. P. 879.

20. Thomas S., Rouxel D., Ponnappa D. *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites.* — Elsevier, 2016.  
 21. Румянцова М. Н., Макеева Е. А., Гасков А. М. // *Российский химический журнал.* 2008. Т. LII. № 26. С. 122.

## Gas sensitivity and stress resistance of tin oxide-intercalated polyaniline composite on polymer substrate after pulsed laser annealing

D. A. Kirienko and O. Y. Berezina

Petrozavodsk State University  
 33 Lenina str., Petrozavodsk, 185910, Russia  
 E-mail: kirienko@petsu.ru

Received November 15, 2016

*The paper discusses the results of the investigation of the properties of a tin oxide-intercalated polyaniline thin film on a flexible polymeric substrate treated by the pulsed laser radiation. First, thin composite films were obtained at room temperature. After laser annealing, the sensitivity to ethanol, acetone, ammonium and stress stability of these films was studied. The diapasons and certain thresholds of laser pulse radiation intensity corresponding to the increase of gas sensitivity, stress, thermal and time stability were determined.*

PACS: 82.47.Rs, 42.62.Cf, 83.80.Ab

*Keywords:* gas sensor, tin oxide polyaniline nanocomposite, laser irradiation, flexible electronics, stress stability, thermal stability, time stability.

### REFERENCES

1. M. Batzill and U. Diebold, *Progress in Surface Science.* **79**, 2-4 (2005).
2. A. I. Antonyan, M. D. Smolin, and V. G. Grebenkina, *Variable Thick-Film Resistors* (Kiev, Nauk. Dumka, 1980) [in Russian].
3. R. A. Andrievski, *Phys. Usp.* **184**, 10 (2014)
4. V. A. Loginov, S. I. Rembeza, T.V. Svistova, and D. Yu. Shcherbakov, *Technical Physics Letters.* **24**, 4 (1998)
5. S. F. Tseng, W. T. Hsiao, D. Chiang, K. C. Huang, and C. P. Chou, *Appl. Surf. Science.* **257**, 16 (2011).
6. K. Ma, G. Li, H. Z. Xu, and H. Z. Chen, *Thin. Solid Films.* **515**, 4 (2006).
7. J. Yadong, W. Tao, W. Ziming L. Dan, C. Xiangdong, and X. Dan, *Sens. Actuators B.* **66**, 1-3 (2000).
8. S. H. Hosseini and A. A. Entezami, *Polym. Adv. Technol.* **12**, 9 (2001).
9. M. K. Ram, O. Yavuz, and M. Aldissi, *Synth. Met.* **151**, 1 (2005).
10. S. Zhan, D. Li, S. Liang, X. Chen, and X. Li, *Sensors* **13**, 4 (2013).
11. K. Govardhan and A. N. Grace, *Journal of Sensors*, No. 2016, 1 (2016).
12. J. Talegaonkar and D. R. Patil, *IJERT* **5**, 10 (2016).
13. L. Filipovic and S. Selberherr, *Sensors* **15**, 4 (2015).
14. L. Kumar, I. Rawal, A. Kaur, and S. Annapoorni, *Sensors and Actuators B.* **240**, 408 (2016).
15. O. Rac, P. Suchorska-Wozniak, M. Fiedot, H. Teterycz, and J. Beilstein, *Nanotechnol.* **5**, 2192 (2014).
16. E. Y. Sevastyanov, N. K. Maksimova, V. A. Novikov, F. V. Rudov, N. V. Sergeychenko, and E. V. Chernikov, *Semiconductors.* **46**, 6 (2012).
17. N. G. Deshpande, Y. G. Gudagea, R. Sharma, J. C. Vyash, J. B. Kimc, and Y. P. Leec, *Sensors and Actuators B.* **138**, 1 (2009).
18. S. B. Kondawar, S. P. Agrawal, S. H. Nimkar, H. J. Sharma, and P. T. Patil, *Adv. Mat. Lett.* **3**, 5 (2012).
19. M. G. Faraj, K. Ibrahim, and M. Ali, *Optoelectronics and Advanced Materials.* **5**, 8 (2011).
20. S. Thomas, D. Rouxel, and D. Ponnappa, *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites.* (Elsevier, 2016).
21. M. N. Rumyantseva, E. A. Makeeva, and A. M. Gaskov, *Russian Journal of General Chemistry.* **78**, 2556 (2008).