

Научная статья

УДК 543.552.054.1

doi: 10.17223/24135542/25/1

Золь-гель синтез прозрачных проводящих пленок ZnO из раствора салицилата цинка

**Светлана Анатольевна Кузнецова¹, Ольга Сергеевна Халипова²,
Евгения Владимировна Пак³, Александра Геннадьевна Мальчик⁴**

^{1, 2, 3} *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

⁴ *Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета, Юрга, Россия*

¹ *onm@chem.tsu.ru*

² *chalipova@mail.ru*

³ *Gemmei@yandex.ru*

⁴ *ale-malchik@yandex.ru*

Аннотация. Разработка золь-гель методов получения тонких пленок оксидов с низкими температурами их образования способствует развитию производства фотоэлементов на основе оксида цинка, нанесенного не только на стекла, но и на прозрачные термостойкие полимерные материалы, для создания на их основе гибких солнечных элементов. Данная работа посвящена низкотемпературному получению пленок оксида цинка из пленкообразующего раствора (ПОР) на основе салицилата цинка. Методом вискозиметрии и ИК-спектроскопии установлено, что в состав ПОР входит салицилат цинка $ZnSal_2$, и раствор пригоден для получения пленок со стабильными свойствами уже через сутки со дня его приготовления. Термическая деструкция ПОР протекает в три этапа и завершается при температуре 350°C образованием оксида цинка структуры вюрцита. Увеличение времени отжига пленок с 24 до 48 ч позволяет формировать более кристаллическую структуру оксида, что приводит к росту проводимости тонкопленочного материала как на кремниевой, так и на стеклянной подложке при сохранении коэффициента прозрачности в видимой области спектра (75–78%). Увеличение толщины пленок ZnO приводит к нарушению их сплошности (двух- и трехслойные пленки содержат дендрообразные макродефекты-трещины) и снижению сопротивления, а также к снижению их прозрачности ($T = 60\%$).

Ключевые слова: пленкообразующий раствор, салицилат цинка, оксид цинка, тонкие пленки, солнечные элементы

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11037.

Для цитирования: Кузнецова С.А., Халипова О.С., Пак Е.В., Мальчик А.Г. Золь-гель синтез прозрачных проводящих пленок ZnO из раствора салицилата цинка // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 25. С. 7–19. doi: 10.17223/24135542/25/1

Sol-gel synthesis of transparent conductive ZnO films from zinc salicylate solution

Svetlana A. Kuznetsova¹, Olga S. Khalipova²,
Evgeniya V. Pak³, Alexandra G. Malchik⁴

^{1, 2, 3} National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

⁴ Yurga Institute of Technology (branch), National Research Tomsk Polytechnic University, Yurga, Russia

¹ onm@chem.tsu.ru

² chalipova@mail.ru

³ Gemmei@yandex.ru

⁴ ale-malchik@yandex.ru

Abstract. The development of low temperatures sol-gel methods for producing thin oxide films contributes to the development of the direction of creating photocells based on zinc oxide applied not only to glass, but also to transparent heat-resistant polymeric materials to create flexible solar cells. This work is devoted to the low-temperature preparation of zinc oxide films from a film-forming solution (FFS) based on zinc salicylate. By viscometry and IR spectroscopy it was established that the FFS contains ZnSal₂ and the solution is suitable for obtaining films with stable properties within a day from the day of its preparation. Thermal destruction of FFS proceeds in three stages and ends at a temperature of 350°C with the formation of zinc oxide with the wurtzite crystal structure. An increase in the annealing time of the films from 24 to 48 hours makes it possible to form a more crystalline structure of the oxide, which leads to an increase in the conductivity of the thin-film material on both silicon and glass substrates while maintaining the transparency coefficient in the visible region of the spectrum (75–78%). An increase in the thickness of ZnO films leads to a violation of their continuity (two and three-layer films contain dendro-like macro defects-cracks) and a decrease in resistance, as well as to a decrease in their transparency (T = 60%).

Keywords: film-forming solution, zinc salicylate, zinc oxide, thin films, solar cells

Acknowledgments: The study was financially supported by RFBR within the framework of the scientific project № 18-29-11037.

For citation: Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Pak E.V., Malchik A.G. Sol-gel synthesis of transparent conductive ZnO films from zinc salicylate solution. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 25, 7–19. doi: 10.17223/24135542/25/1

Введение

Одним из важных применений оксида цинка в науке и технике является область фотовольтаики, в частности производство солнечных батарей. Пленки ZnO, которые наносятся на стеклянную или полимерную подложку, применяются в качестве материалов фотоактивных частей электродов. Обычно оксид цинка выступает как *n*-полупроводниковый слой, который

при совместном приложении с *p*-полупроводником способен генерировать электрический ток после светового облучения [1–3]. Это происходит из-за внутреннего фотоэффекта электронов и последующего *n–p*-перехода зарядов на границе полупроводниковых слоев. Оптическая прозрачность полученного оксидного слоя должна быть максимальной, поскольку одним из основных требований к солнечным элементам является высокая степень поглощения света в фотоактивном элементе [4]. Вторым, не менее важным, требованием является высокая проводимость оксидного слоя, поскольку он должен обеспечить максимальную передачу сгенерированных фотоэлектронов на преобразователь электроэнергии. В случае с оксидом цинка для увеличения коэффициента полезного действия солнечных батарей возможно легирование оксида ионами редкоземельных металлов [5], характеризующимися сильной люминесценцией в видимом диапазоне, или алюминием [6].

В настоящее время в сфере солнечной энергетики кроме прозрачных оптических стекол используются полимерные материалы, обладающие достаточной прозрачностью в видимой области спектра. К таким полимерам относятся фторопласты (класс PFA, perfluoroalkoxy alkanes), в частности фторопласт-50 (Neoflon-PFA), фторопласт-40 (ETFE, ethylene tetrafluoroethylene), тефлон / фторопласт-4 (PTFE, polytetrafluoroethylene) и иные полимеры, имеющие рабочие температуры вплоть до 260–350°C [7, 8]. Однако применение даже самых термостойких полимеров накладывает ограничение на температуры получения тонких пленок оксидов золь-гель методом и требует разработки новых составов прекурсоров с низкими температурами их образования.

Данная работа посвящена получению пленок оксида цинка из пленкообразующего раствора соли цинка с анионом органической кислоты, которая может обеспечить получение чистого оксида цинка с удовлетворительными оптическими и электрофизическими свойствами при относительно низких температурах. В качестве такой кислоты использовалась салициловая кислота. Она является одним из первых членов гомологического ряда ароматических кислот, что дает возможность получать пленки с низкой степенью зауглероживания, а присутствие ароматического кольца позволяет повысить адгезию пленкообразующего раствора с твердотельной подложкой [9]. Ранее нами было показано [10, 11], что этанольный пленкообразующий раствор (ПОР) на основе комплексного соединения нитрата салицилата цинка при отсутствии поверхностно-активных веществ обладает пленкообразующей способностью. Использование данного ПОР при кинематической вязкости 2,24 мм²/с позволяет получать пленки ZnO со стабильными свойствами золь-гель методом при температуре отжига 500°C. Отжиг таких пленок при температуре менее 500°C не приводит к образованию оксида цинка. Соль же салицилата цинка не содержит анионов неорганической природы и должна разлагаться при относительно низких температурах, что может способствовать развитию производства фотоэлементов на основе оксида цинка, нанесенного не только на стекла, но и на прозрачные термостойкие полимерные материалы. Кроме того, салицилат цинка соответствует требованиям, предъявляемым к пленкообразующим веществам в золь-гель методе [12]:

хорошая растворимость в спиртовых растворах и способность подвергаться гидролизу.

Цель работы – исследование состава, структуры, пропускающей способности в видимой области спектра и проводимости пленок ZnO, полученных золь-гель методом из ПОР на основе салицилата цинка на твердотельных подложках при температуре 350°C.

Экспериментальная часть

Для получения пленок ZnO использовали пленкообразующий этанольный раствор на основе салицилата цинка с концентрацией 1 моль/л. Методика приготовления ПОР: навеску дигидрата салицилата цинка ($\text{ZnSal}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) растворяли в 96%-ном по массе этаноле и перемешивали в течение суток. После этого раствор становился пригодным для получения пленок. Нанесение раствора с двух сторон на подложки из предметного стекла проводили методом вытягивания на автоматической установке фирмы ИТМ при скорости погружения и вытягивания подложки 10 мм/мин; с одной стороны – на подложке из монокристаллического кремния методом центрифугирования на приборе Mechanika Precyzyjna MPW-340 при скорости 2 500 об/мин. Подложки из стекла и кремния предварительно были механически очищены и обезжирены этиловым спиртом. Для закрепления ПОР на твердотельных подложках и удаления растворителя образцы сушили 1 ч при 60°C и затем отжигали при 350°C в течение 24 и 48 ч. Таким образом, были получены образцы с одним, двумя и тремя слоями оксида цинка.

Для исследования состава ПОР и процессов, протекающих в нем со временем, применяли методы ИК-спектроскопии и вискозиметрии. Вязкость ПОР измеряли при температуре 25°C на капиллярном вискозиметре ВПЖ-2м с диаметром капилляра 0,73 мм. ИК-спектры снимали против воздуха на спектрофотометре Agilent Cary 630 FTIR в диапазоне частот 400–4 000 см^{-1} . Анализ ИК-спектров проводили согласно литературным данным [13]. Для определения процессов, протекающих при разложении высушенного ПОР на основе салицилата цинка, осуществляли термический анализ кристаллогидрата салицилата цинка. Термограмму получали на термическом анализаторе Netzsch STA 449 C (режим съемки: в атмосфере воздуха; скорость нагрева: 5 град/мин; температурный интервал: 30–700°C; прободержатель DSC/TG Cr S/S). Энергию активации каждого этапа разложения соли определяли методом Колмогорова–Ерофеева [14]. При определении кристаллической структуры, размеров кристаллитов и чистоты продукта разложения салицилата цинка использовались рентгенофазовый анализ (РФА) и микро-рентгеноспектральный анализ (МРСА). Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 20\text{--}120^\circ$, шаг сканирования $0,02^\circ$, скорость непрерывного сканирования 2 град/мин). Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-3000. Качественный состав пленок определяли методом МРСА с использованием приставки Quantax-70 для энергодисперсионного микроа-

нализа. Параметры съемки: ускоряющее напряжение 15 кВ, электронная пушка $5 \cdot 10^{-2}$ Па, камера для образца 30–50 Па. Спектры пропускания пленок ZnO на стеклянных подложках снимали на спектрофотометре ПЭ-5400 в области длин волн 400–1100 нм. Толщину и показатель преломления оксидных пленок исследовали методом эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М. Сопротивление пленок измеряли двухзондовым методом.

Результаты и обсуждение

Измерения вязкости приготовленного ПОР проводили после полного растворения дигидрата салицилата цинка в 96%-ном спирте (через сутки). Как видно из рис. 1, вязкость ПОР во времени остается постоянной. Это указывает на то, что за сутки в ПОР установилось равновесие, и раствор стал пригодным для получения пленок со стабильными свойствами.

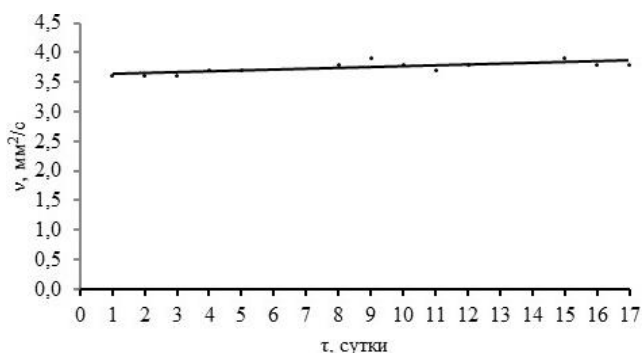


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости ПОР от времени

Анализ результатов ИК-спектроскопии кристаллогидрата салицилата цинка, ПОР и высушенного при 60°C ПОР свидетельствует, что в составе ПОР присутствует ZnSal_2 (табл. 1).

Таблица 1

Данные и анализ ИК-спектров $\text{ZnSal}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ПОР и высушенного ПОР

Положение пика, см ⁻¹			Колебание связи
$\text{ZnSal}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ПОР	Высушенный ПОР	
670; 756; 816; 955; 1 032; 1 095; 1 146	669; 758; 808; 959; 1 043; 1 086; 1 146	663; 754; 816; 956; 1 031; 1 099; 1 151	δ (1,2-замещ. в аром. кольце)
699; 1 410	702; 1 408	698; 1 408	ν (–O–H)
877	878	863	ν (C–C–O)
1 233; 1 339	1 250; 1 336	1 245; 1 340	δ (C–O–H в фенолах)
1 308	1 308	1 307	ν_s (C–O)
1 377	1 388	1 368	δ (–COOH)
1 456; 1 532; 1 589	1 456; 1 483; 1 598	1 456; 1 482; 1 575	ν (аром. кольцо)
1 622	1 626	1 606	ν_{as} (C–O)
–	2 886	(слаб.)	ν (–OH в спиртах)
–	2 929	(слаб.)	
3 299	3 350	(шир., слаб.)	ν (–OH)

В ИК-спектрах всех трех образцов наблюдаются колебания С–Н связей замещенного 1,2-бензольного кольца (внеплоскостные и плоскостные деформационные колебания связей в области $650\text{--}1\,200\text{ см}^{-1}$), а также колебания связей фенольной группы –ОН (деформационные колебания при $698\text{--}1\,408\text{ см}^{-1}$) и карбоксильной группы (деформационные колебания при $1\,308, 1\,307\text{ см}^{-1}$). При сопоставлении интенсивности максимумов поглощения деформационных плоскостных колебаний связи С–Н 1,2-замещенного ароматического кольца кристаллогидрата салицилата цинка с максимумами поглощения ПОР этих же колебаний наблюдается увеличение их интенсивности. Появляются колебания связи ОН-группы, соответствующие колебаниям гидроксильной группы в первичных спиртах. Так как в ИК-спектре ПОР не наблюдается поглощения, соответствующего колебаниям связи Zn–ОН, нами сделано предположение, что степень гидролиза салицилата цинка в 96%-ном спирте невелика. В ИК-спектре образца высушенного ПОР наблюдается лишь снижение интенсивности пиков (в сравнении с ПОР), соответствующих валентным колебаниям спиртовой гидроксильной группы (в области $2\,900$ и $3\,300\text{ см}^{-1}$), что говорит о неполном удалении растворителя после высушивания ПОР при 60°C до постоянной массы.

Результаты термического анализа кристаллогидрата салицилата цинка указывают на то, что процесс разложения данной соли протекает в три этапа (рис. 2).

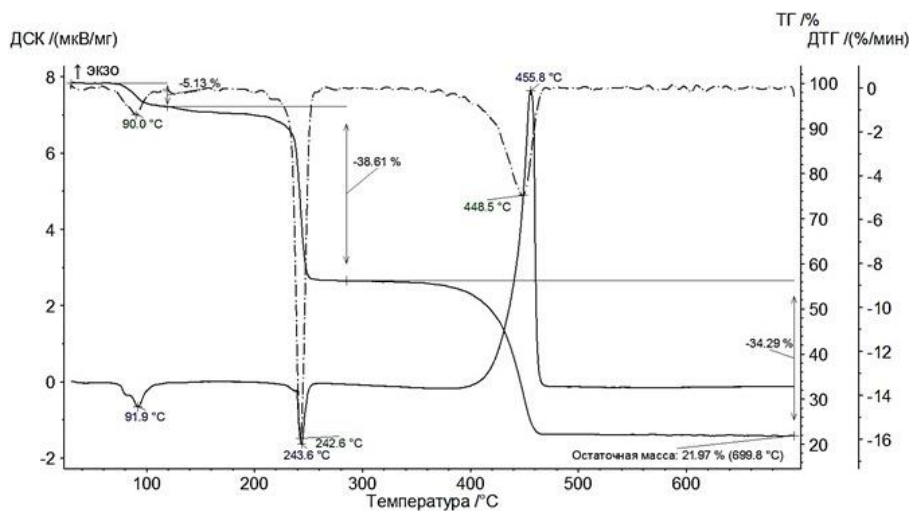


Рис. 2. Термограмма разложения $\text{ZnSal}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

На первом этапе – в области температур $20\text{--}110^\circ\text{C}$ – наблюдается убыль массы $5,13\text{ мас. \%}$ с эндотермическим эффектом с максимумом $91,9^\circ\text{C}$. Этот этап соответствует удалению 1 молекулы кристаллизационной воды ($5,32\text{ мас. \%}$ теорет.) из структуры салицилата цинка. Энергия активации первого этапа составляет 37 кДж . Второй этап разложения при температурах $110\text{--}288^\circ\text{C}$ с эндотермическим эффектом соответствует разложению

салицилата цинка с удалением из структуры одного салицилат-иона с убылью массы 38,61 мас. % (38,32 мас. % теорет.). Салицилат цинка $\text{Zn}(\text{Sal})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ разлагается до ZnOHSal с энергией активации 148 кДж. Экзотермический эффект с максимумом при 455,8°C, сопровождающий третий этап с потерей массы в 34,29 мас. % (37,17 мас. % теорет.) и энергией активации 231 кДж, свидетельствует о дальнейшем разложении салицилата цинка с выгоранием органического аниона. Минимальная температура отжига, необходимая для получения оксида цинка, определяется началом третьего этапа, являющегося конечным, и соответствует 340°C. Схема разложения данной соли представлена на рис. 3.

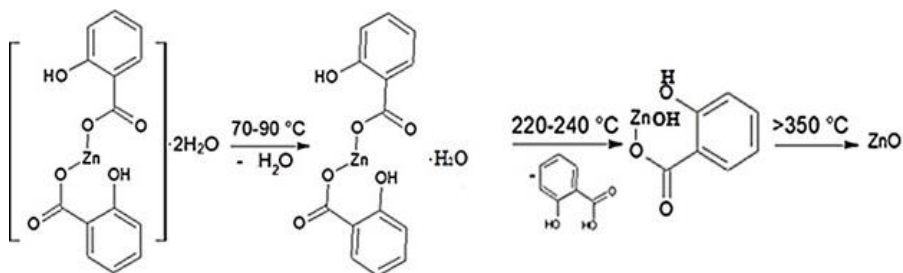


Рис. 3. Схема разложения $\text{ZnSal}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Термограмма разложения высушенного ПОР в целом соответствует термограмме разложения кристаллогидрата салицилата цинка.

По результатам РФА, образцы, полученные при температуре 350°C представляют собой оксид цинка структуры вюрцита (кристаллическая структура $\text{P6}_3\text{mc}$). При отжиге ПОР в течение 24 ч полученные дифракционные максимумы (рис. 4, а) становятся шире и имеют более высокий фоновый шум, чем дифракционные максимумы образцов, полученных при этой же температуре в течение 48 ч отжига (рис. 4, б). Это косвенно указывает на то, что с увеличением времени отжига при температуре 350°C повышается степень кристалличности оксида цинка.

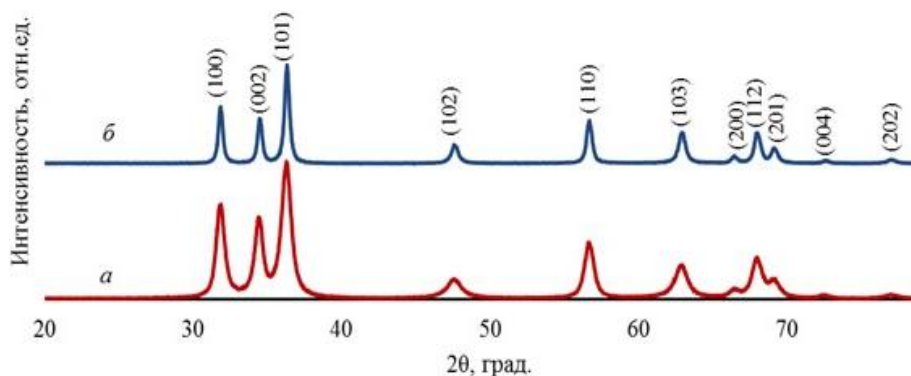


Рис. 4. Рентгенограммы образцов ZnO , полученных при $T = 350^\circ\text{C}$: а – 24 ч, б – 48 ч

Увеличение времени отжига высушенного ПОР приводит и к незначительному изменению параметров кристаллической решетки и росту области когерентного рассеяния (ОКР): 24 ч – ОКР = 128 Å, $a = b = 3,247$ Å, $c = 5,208$ Å; 48 ч – ОКР = 254 Å, $a = b = 3,246$ Å, $c = 5,201$ Å.

Образование оксида цинка в тонкопленочном состоянии, полученного при этих же температурных и временных режимах отжига, подтверждается результатами качественного МРСА. Анализ энергетических спектров эмитированного рентгеновского излучения в пленках на кремниевых подложках указывает на наличие максимумов эмиссии элементов Si, материала подложки, а также Zn и O, входящих в состав пленок (рис. 5).

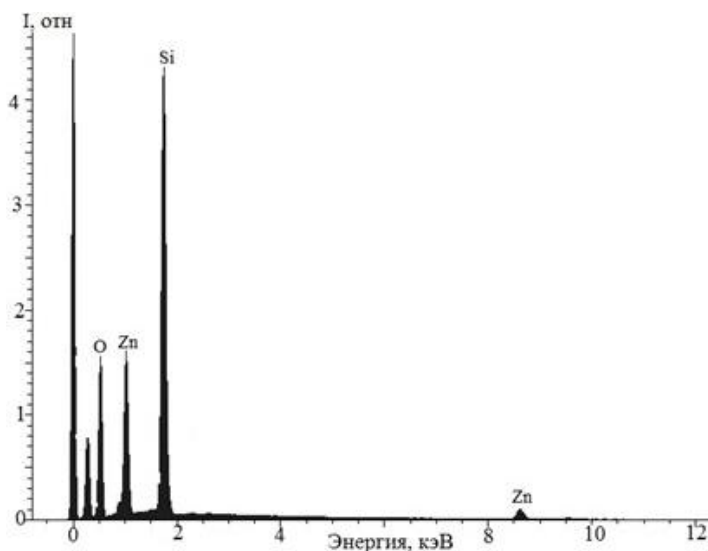


Рис. 5. Энергетический спектр пленки ZnO, полученной при $T = 350^\circ\text{C}$ и $\tau = 24$ ч

Толщину пленок оксида цинка оценивали с помощью лазерного эллипсометра в трех точках для каждого образца. Средние значения толщин и показателей преломления пленок ZnO на кремниевой и стеклянной подложках приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты эллипсометрического определения толщины и показателя преломления пленок ZnO на стеклянной и кремниевой подложках

Режим отжига и количество слоев	Стеклянная подложка		Кремниевая подложка	
	d , нм	n	d , нм	n
24 ч, 1 слой	112,4	1,28	82,1	1,95
24 ч, 2 слоя	117,5	1,30	84,4	1,96
24 ч, 3 слоя	121,4	1,30	87,9	1,94
48 ч, 1 слой	112,7	1,28	82,2	1,82
48 ч, 2 слоя	117,9	1,29	85,0	1,82
48 ч, 3 слоя	121,3	1,29	88,1	1,83

Согласно полученным данным, нанесение дополнительного слоя приводит к незначительному увеличению толщины пленки, а показатель преломления практически не изменяется. Однослойные пленки представляют собой сплошные равномерные поверхности без видимой зернистости (рис. 6, а).

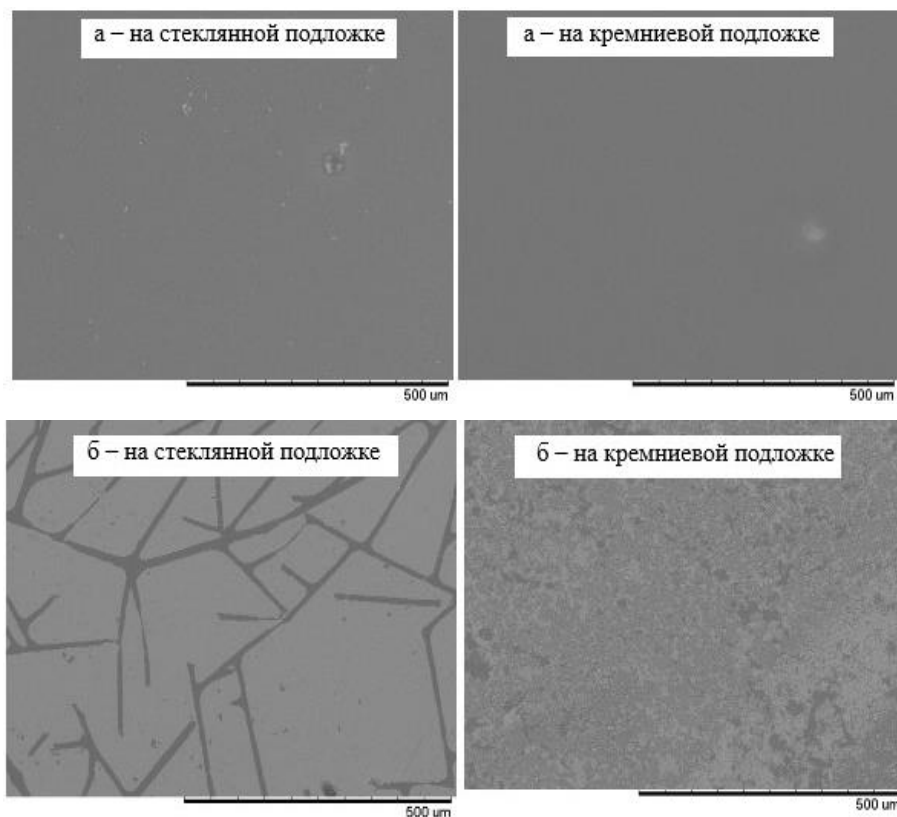


Рис. 6. Электронные микрофотографии поверхности однослойных (а) и трехслойных (б) пленок ZnO

Двухслойные пленки не являются сплошными и содержат дендрообразные макродефекты-трещины с длиной отростков в форме прямых лучей от 100 до 500 мкм, образуются неправильные многоугольники, внутри которых располагаются относительно ровные участки поверхности ZnO. Дефектность трехслойных пленок становится более хаотичного характера: количество макротрещин увеличивается, на поверхности обнаружены отдельные точечные участки повышенной концентрации вещества, где произошел усиленный рост кристаллитов (рис. 6, б). По краям трещин также заметны утолщения и отслаивание частиц. Это объясняется тем, что дефекты, появившиеся при получении второго слоя, стали зародышевыми участками для дефектов, возникших при нанесении третьего слоя. При сравнении спектров пропускания пленок оксида цинка в видимой области, полученных при разных

временных режимах и разном количестве слоев, отмечается, что увеличение времени отжига и рост количества слоев приводят к уменьшению прозрачности пленок в видимой области спектра (рис. 7). Максимальной пропускающей способностью характеризуются однослойные пленки ZnO: для пленок, полученных за 24 ч отжига, коэффициент пропускания составляет 75–78%; для пленок, полученных за 48 ч отжига – 75–76%.

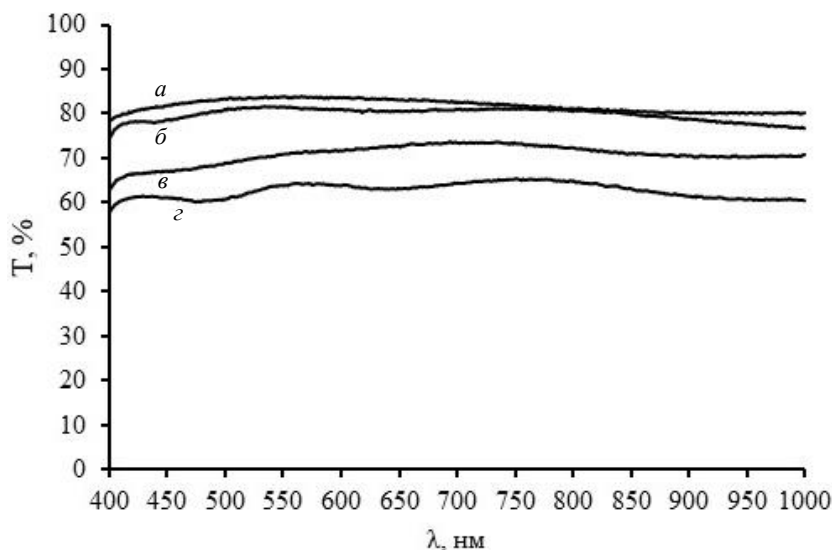


Рис. 7. Спектр пропускания пленок ZnO на стеклянных подложках в видимой области: а – 1 слой (24 ч), б – 1 слой (48 ч), в – 3 слоя (24 ч), г – 3 слоя (48 ч)

Эти же факторы оказывают влияние на проводимость пленок оксида цинка. Как видно из табл. 3, увеличение времени отжига и количества слоев, приводящее к росту толщины пленок, повышает их проводимость.

Таблица 3

Поверхностное сопротивление пленок ZnO

Режим отжига и количество слоев	Сопротивление пленки на стеклянной подложке, Ом	Сопротивление пленки на кремниевой подложке, Ом
24 ч, 1 слой	$> 10^{10}$	$> 10^{10}$
24 ч, 2 слоя	$> 10^{10}$	$> 10^{10}$
24 ч, 3 слоя	$> 10^{10}$	$> 10^{10}$
48 ч, 1 слой	$6,2 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^8$
48 ч, 2 слоя	$5,4 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^6$
48 ч, 3 слоя	$1,8 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^6$

Низкая проводимость пленок ZnO может быть объяснена относительно низкой степенью их кристалличности, что подтверждается значениями показателей преломления (см. табл. 2). Показатель преломления кристаллического ZnO равен 1,9 [15].

Выводы

Таким образом, золь-гель методом при температуре 350°C были получены проводящие прозрачные высокоомные пленки ZnO на твердотельных подложках из ПОР на основе салицилата цинка. Установлены состав, основные стадии термической деструкции ПОР и температурный режим получения оксида цинка. Показано влияние времени температурной обработки ПОР на прозрачность и проводимость пленок ZnO. Увеличение времени отжига пленок до 48 ч позволяет формировать более кристаллическую структуру оксида с большим размером ОКР, что приводит к росту проводимости тонкопленочного материала как на кремниевой, так и на стеклянной подложке при сохранении коэффициента прозрачности в видимой области спектра. Увеличение толщины пленок ZnO приводит к снижению сопротивления, а также к снижению их прозрачности.

Полученные в работе тонкопленочные материалы ZnO (350°C, 48 ч) по оптическим свойствам не уступают описанным в литературе пленкам ZnO, приготовленным при более высоких температурах [11, 16].

Список источников

1. Ziyao Zh., Zhongming D., Xiangxin L., Yufeng Zh., Qiuchen W., Xinlu L. Mechanism of chlorine treatment in the resistivity stabilization of highperformance // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. P. 20819–20829.
2. Tsukazaki A., Ohtomo A., Onuma T., Ohtani M., Makino T., Sumiya M., Ohtani K., Chichibu Sh.F., Fuke S.; Segawa Y., Ohno H., Koinuma H., Kawasaki M. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO // *Nature materials*. 2005. Vol. 4 (1). P. 42–46.
3. Ryu Y., Lee T.-S., Lubguban J.A., White H.W., Kim B.-J., Park Y.-S., Youn Ch.-J. Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88 (24). Art. 241108.
4. Hussain B., Ebong A., Ferguson I. Zinc oxide and silicon based heterojunction solar cell model // *IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. 2015. P. 1–4.
5. Laurenti M., Cauda V. Porous zinc oxide thin films: Synthesis approaches and applications // *Coatings*. 2018. Vol. 8 (67). P. 1–24.
6. Novák P. Possibilities of Increasing the Usability of Sputtered AZO Films as a Transparent Electrode // *Phys. Status Solidi A*. 2019. Vol. 216 (7). Art. 1800814.
7. Жирнов А.Е., Аржаков М.С. Структура полимеров. М., 2013. 41 с. URL: <http://vmsmsu.ru/structure.pdf> (дата обращения: 13.12.2021).
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб. : Профессия, 2006. 624 с.
9. Зандберг Э.Я., Нездюрлов А.Л., Палеев В.И., Пономарев Д.А. Поверхностная ионизация ароматических углеводов // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1988. Т. 24, № 6. С. 733–778.
10. Монгуш Е.Э., Кузнецова С.А. Получение и свойства пленкообразующих растворов на основе нитрата цинка, тетраэтоксисилана и салициловой кислоты // *III Байкальский материаловедческий форум : материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Улан-Удэ : Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. Вып. 2. С. 92.*
11. Kuznetsova S.A., Mal'chik A.G., Kozik V.V. Properties of ZnO:Al, ZnO:Al–SiO₂ Films Obtained in Sol Gel Process from Coating Solutions // *Russian Physics Journal*. 2020. Vol. 63 (4). P. 591–598.

12. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы / под ред. В.В. Козика. Томск : Том. гос. ун-т, 2012. 134 с.
13. Колесник И.В., Саполетова Н.А. Инфракрасная спектроскопия : метод. разработка. М. : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. 88 с.
14. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1981. 110 с.
15. Baydogan N., Ozdurmusoglu T., Cimenoglu H. Refractive Index and Extinction Coefficient of ZnO:Al Thin Films Derived by Sol-Gel Dip Coating Technique // Defect and Diffusion Forum. 2013. Vol. 290. P. 334–335.
16. Rembeza S.I., Prosvetov R.E., Rembeza E.S., Vinokurov A.A., Makagonov V.A., Agapov B.L. Influence of Al impurities on the electrical properties of ZnO films // Letters on Materials. 2019. Vol. 9 (3). P. 288–293.

References

1. Ziyao, Zh.; Zhongming, D.; Xiangxin, L.; Yufeng, Zh.; Qiuchen, W.; Xinlu, L. Mechanism of chlorine treatment in the resistivity stabilization of highperformance. *Ceramics International*. 2020, 46, 20819–20829.
2. Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Onuma, T.; Ohtani, M.; Makino T.; Sumiya, M.; Ohtani, K.; Chichibu, Sh.F.; Fuke, S.; Segawa, Y.; Ohno, H.; Koinuma, H.; Kawasaki M. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature materials*. 2005, 4(1), 42–46.
3. Ryu, Y.; Lee, T.-S.; Lubguban, J. A.; White, H. W.; Kim, B.-J.; Park, Y.-S.; Youn, Ch.-J. Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes. *Applied Physics Letters*. 2006, 88 (24), 241108.
4. Hussain, B.; Ebong, A.; Ferguson, I. Zinc oxide and silicon based heterojunction solar cell model. *IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. 2015, 1–4.
5. Laurenti, M.; Cauda, V. Porous zinc oxide thin films: Synthesis approaches and applications. *Coatings*. 2018, 8(67), 1–24.
6. Novák P. Possibilities of Increasing the Usability of Sputtered AZO Films as a Transparent Electrode. *Phys. Status Solidi A*. 2019, 216(7), 1800814.
7. Zhimov, A.E.; Arzhakov, M.S. Structure of polymers [Struktura polimerov]. 2013. 41 p. <http://vmsmsu.ru/structure.pdf> (accessed 13.12.2021).
8. Mikhailin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymeric materials [Termoustojchivye polimery i polimernye materialy]. St. Petersburg: Profession, 2006, 624 p. (In Russian)
9. Zandberg, E.Ya.; Nezdyurov, A.L.; Paleev, V.I.; Ponomarev, D.A. Surface ionization of aromatic hydrocarbons [Poverhnostnaya ionizaciya aromatcheskih uglevodorodov]. Theoretical and experimental chemistry. 1988, 24(6), 733-778. (In Russian)
10. Mongush, E.E.; Kuznetsova, S.A. Preparation and properties of film-forming solutions based on zinc nitrate, tetraethoxysilane and salicylic acid [Poluchenie i svoystva plen-koobrazuyushchih rastvorov na osnove nitrata cinka, tetraetoksi-silana i salicilovoj kisloty]. Proceedings of the All-Russian scientific conference with international participation "III Baikal materials science forum". Ulan-Ude: BNTs SB RAS, 2018, 2, p. 92. (In Russian)
11. Kuznetsova, S.A.; Mal'chik, A.G.; Kozik, V.V. Properties of ZnO:Al, ZnO:Al–SiO₂ Films Obtained in Sol Gel Process from Coating Solutions. *Russian Physics Journal*. 2020, 63(4), 591–598.
12. Borilo, L.P. Thin-film inorganic nanosystems [Tonkoplenochnye neorganicheskie nanosistemy] / ed. Dr. tech. sciences, prof. V.V. Kozik. – Tomsk: Tomsk State University. 2012, 134 p. (In Russian)
13. Kolesnik, I. V.; Sapoletova, N. A. Infrared spectroscopy. Methodology [Infrakrasnaya spektroskopiya. Metodicheskaya razrabotka]- M.: Lomonosov Moscow State University. 2011, 88 p. (In Russian)

14. Fialko M. B. Nonisothermal kinetics in thermal analysis [Neizotermicheskaya kinetika v termicheskom analize]/ M. B. Fialko. - Tomsk: Publishing House of Tomsk University. 1981, 110 p. (In Russian)
15. Baydogan, N.; Ozdurmuglu, T.; Cimenoglu H. Refractive Index and Extinction Coefficient of ZnO:Al Thin Films Derived by Sol-Gel Dip Coating Technique. *Defect and Diffusion Forum*. 2013, 290, 334–335.
16. Rembeza, S.I.; Prosvetov, R.E.; Rembeza, E. S.; Vinokurov, A.A.; Makagonov V.A.; Agapov B.L. Influence of Al impurities on the electrical properties of ZnO films. *Letters on Materials*. 2019, 9 (3), 288–293.

Сведения об авторах:

Кузнецова Светлана Анатольевна – канд. хим. наук, доцент, кафедра неорганической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: onm@chem.tsu.ru

Халипова Ольга Сергеевна – канд. техн. наук, доцент, кафедра неорганической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: chalipova@mail.ru

Пак Евгения Владимировна – студент, кафедра неорганической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: Gemmei@yandex.ru

Мальчик Александра Геннадьевна – канд. техн. наук, доцент, кафедра БЖДЭ и ФВ, Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского Томского политехнического университета, Юрга, Россия. E-mail: ale-malchik@yandex.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Kuznetsova Svetlana A. – Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: onm@chem.tsu.ru

Khalipova Olga S. – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: chalipova@mail.ru

Pak Evgeniya V. – Student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: Gemmei@yandex.ru

Malchik Aleksandra G. – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Yurga Institute of Technology (branch), National Research Tomsk Polytechnic University, Yurga, Russia. E-mail: ale-malchik@yandex.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 20.12.2021; принята к публикации 06.05.2022
The article was submitted 20.12.2021; accepted for publication 06.05.2022