

УДК 539.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА ПРИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ФОТООТЖИГЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. А. А. Карманов<sup>1</sup>, И. А. Пронин<sup>1</sup>, \*, Н. Д. Якушова<sup>1</sup>, А. С. Комолов<sup>2</sup>, В. А. Мошников<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Пензенский государственный университет, ул. Красная, 40, Пенза, 440026 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”  
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

\*e-mail: pronin\_i90@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 14.08.2022 г.

Принята к публикации 25.09.2022 г.

С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована эволюция структуры оксида цинка, синтезированного в рамках адаптированной для гибкой электроники золь–гель-технологии. Получена зависимость атомарного содержания цинка, кислорода и углерода в различных формах от времени воздействия ультрафиолетового излучения. Установлено, что с увеличением времени УФ-обработки от 90 до 150 мин наблюдается значительное снижение концентрации цинка в поверхностном слое с одновременным ростом содержания углерода преимущественно в форме высокоориентированного пиролитического графита. Показано, что под действием фотоактивационных процессов происходит достройка и обогащение поверхности ZnO кислородом с энергией связи 531.5 эВ по типу твердого раствора вычитания.

**Ключевые слова:** оксид цинка, золь–гель-технология, УФ-излучение, структурообразование, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0002337X22110070

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более актуальными становятся исследования, связанные с управляемым синтезом наноматериалов на основе широкозонных оксидов металлов для целей гибкой электроники [1]. Однако их использование в виде тонких пленок в гибких электронных приложениях сильно затруднено, поскольку напряжения, возникающие в материале, могут привести к образованию трещин и осколков при большой деформации [2]. Оксид цинка, имеющий ширину запрещенной зоны  $\approx 3.3$  эВ при комнатной температуре [3], является перспективным представителем данной группы наноматериалов. Интерес к нему обусловлен, с одной стороны, его разнообразными применениями в области микро- и нанoeлектроники [4], газовой сенсорики [5] и фотокатализа [6]. С другой стороны, важны фундаментальные свойства ZnO, включая большую энергию связи экситонов  $\approx 60$  мэВ, высокую подвижность носителей заряда, а также хорошую термическую стабильность [7].

В контексте гибкой электроники перспективность оксида цинка обусловлена как его вероятными практическими приложениями, включая создание носимых сенсоров и изогнутых дисплеев с новым форм-фактором [8], так и возможностью управления его электропроводностью за счет модификации поверхности. При этом проблема деградации пленок ZnO может быть решена при синтезе наноматериалов с иерархической пространственной организацией [9], например, по типу трехмерной сетки, допускающей определенную степень изгиба и растяжения/сжатия. Такой тип структуры наноматериала является естественным продуктом в золь–гель-технологии [10], однако в процессе формирования оксида цинка применяется высокотемпературный отжиг, который плохо совместим с использованием гибких легкоплавких полимерных подложек.

В связи с этим был разработан вариант золь–гель-технологии наноструктурированного ZnO, ключевой идеей которого является замена высокотемпературного отжига операцией параллель-

ного совмещения низкотемпературного нагрева и фотоотжига под действием УФ-излучения [11]. При этом, несмотря на реализуемость данного подхода, не изучены особенности структурообразования оксида цинка и модификации его поверхности под действием УФ-излучения. Ответы на эти вопросы еще более актуальны в контексте известных работ по управлению электропроводностью ZnO за счет ультрафиолетовой обработки [12].

Целью настоящей работы является исследование поверхностных превращений в золь–гель-пленках на основе оксида цинка, вызванных ультрафиолетовым фотоотжигом различной продолжительности на воздухе, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез тонких пленок ZnO с иерархической структурой.** Синтез оксида цинка проводился согласно описанной в работе [11] методике в рамках адаптированной для целей гибкой электроники золь–гель-технологии. Прекурсорами для приготовления пленкообразующего золя выступали: дигидрат ацетата цинка  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2-метоксиэтанол  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 2-аминоэтанол  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , для которых однозначно показано значительное поглощение УФ-излучения, приводящее к перестройке химических связей. Полученный золь созрел в течение 24 ч при комнатной температуре. Формирование тонких пленок ZnO осуществлялось методом центрифугирования на подложках из окисленного монокристаллического кремния (КДБ10 (111)). На последнем этапе синтеза в течение 90 и 150 мин на воздухе проводился УФ-фотоотжиг, который совмещали с низкотемпературным нагревом (60–200°C). При этом в качестве источника УФ-излучения использовалась ртутная лампа с максимумами спектральной интенсивности при 185 и 254 нм, а для низкотемпературной обработки образцов применялся плоский нагреватель открытого типа с металлической поверхностью.

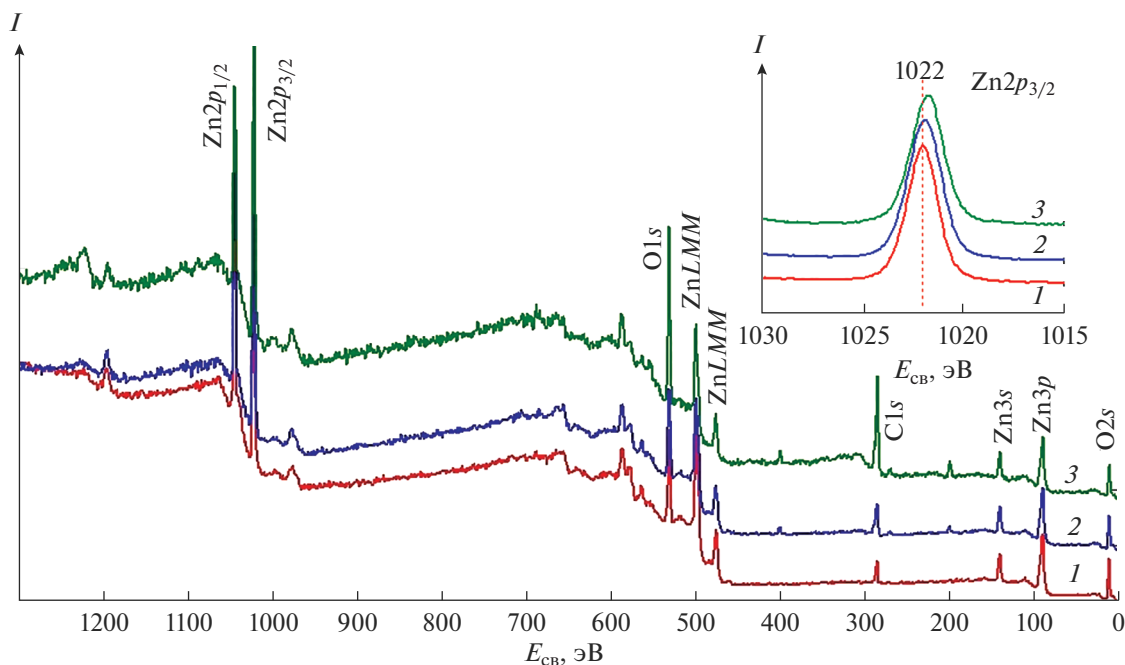
В качестве образцов сравнения выступали пленки ZnO, полученные из золь аналогичного состава согласно классической методике золь–гель-синтеза [13], которые также наносили методом центрифугирования и отжигали на воздухе в течение 30 мин при температуре 550°C.

**Исследование тонких пленок ZnO с иерархической структурой.** Для исследования особенностей структурообразования оксида цинка и модификации его поверхности под действием УФ-излучения использовалась РФЭС. Спектры измеряли в сверхвысоковакуумных условиях ( $p \sim 10^{-7}$  Па) на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) с энергией фотонов  $\text{AlK}_\alpha = 1486$  эВ. Обзорные спектры и

спектры остовных уровней были записаны при энергии пропускания анализатора 100 и 50 эВ соответственно. При анализе измеренных РФЭС использовали библиотеку стандартных РФЭС производителя оборудования (Thermo Fisher Scientific Inc.) и учитывали табличные значения факторов чувствительности регистрации сигнала согласно результатам работ [14]. Известно, что на поверхности оксидов металлов, синтезируемых в виде тонких пленок, активно адсорбируются из воздуха кислород- и углеродсодержащие примеси [15], поэтому измерения проводили как до, так и после очистки поверхности ионами  $\text{Ag}^+$ . При этом первоначально применяли  $\text{Ag}^+$ -очистку при 500 В в течение 300 с (1-е травление), а затем проводили повторную очистку при 3 кВ в течение 30 с (2-е травление). Согласно приближенной оценке, такой очистки достаточно, чтобы удалить примерно 10 нм поверхностного слоя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Обзорные РФЭС остовных уровней пленок ZnO.** Результаты обзорной спектроскопии оксида цинка, синтезированного в рамках адаптированной для целей гибкой электроники золь–гель-технологии, представлены на рис. 1. Кривая 1 отвечает образцу сравнения – образцу 1 (ZnO, синтезируемый с использованием высокотемпературного отжига), кривые 2 и 3 отвечают пленкам, полученным в соответствии с описанной методикой при времени УФ-обработки 90 мин (образец 2) и 150 мин (образец 3). В целом представленные спектры содержат характеристические пики для остовных уровней цинка, углерода и кислорода, а также оже-пики, такие как Zn LMM. При этом присутствие пика C1s в спектре можно объяснить как остаточным содержанием не полностью удаленных в процессе отжига органических компонентов из состава золя, так и взаимодействием пленки с атмосферой. Сигналы атомов Si подложки не различимы на спектрах, что отражает отсутствие сквозных пор в наноматериале. Следует отдельно отметить, что в большинстве исследований ZnO предполагается высокая информативность пика  $\text{Zn}2p_{3/2}$  (1022.0 эВ), однако, как демонстрирует вставка к рис. 1, для анализируемых образцов наблюдается лишь незначительный сдвиг максимума в низкоэнергетическую область ( $\approx 0.2$  эВ) с ростом времени УФ-облучения. Данную особенность анализируемого пика можно трактовать как увеличение числа кислородных вакансий, окружающих связанный с кислородом цинк. Очистка поверхности пленок ZnO ионами  $\text{Ag}^+$  нивелирует наблюдаемый химический сдвиг, что позволяет сделать вывод о преимущественной модификации поверхностного слоя оксида цинка. В табл. 1 представлены обобщенные параметры  $\text{Zn}2p_{3/2}$  для образцов согласно данным РФЭС.



**Рис. 1.** Обзорный РФЭС пленок ZnO (1 – высокотемпературный отжиг, 2 – УФ-фотоотжиг 90 мин, 3 – УФ-фотоотжиг 150 мин).

Также в соответствии с результатами обзорной спектроскопии проводилась оценка содержания цинка, кислорода и углерода в зависимости от времени УФ-обработки до и после очистки поверхности. Результаты оценки атомной концентрации элементов исходя из площадей пиков и факторов чувствительности представлены в табл. 2.

Анализ представленных в табл. 2 данных показывает, что в процессе воздействия УФ-облучения значительно изменяется соотношение между атомным содержанием цинка и кислорода в поверхностном слое пленок ZnO, которое для образца сравнения составляет 0.47 : 0.53, а для образцов 2 и 3 – 0.45 : 0.55 и 0.32 : 0.68 соответственно. Данный факт можно трактовать как обеднение поверхности атомами цинка и/или обогащение атомами кислорода, приводящее к высокой нестехиометричности оксида цинка. С учетом отмеченного ранее роста количества вакансий в подрешетке кислорода с увеличением продолжительности вре-

мени фотоотжига, вызывающего сдвиг энергии связи Zn $2p_{3/2}$ , анализируя данные по эволюции стехиометрии, можно сделать следующие предположения о перестройке поверхности: формирование кислородных вакансий сопровождается не переходом кислорода в атмосферу, а заполнением междоузлий; обеднение приповерхностного слоя цинком вызвано диффузией этого элемента в объем материала. Подробно соотношения между энергией связи, стехиометрией и дефектностью структуры оксида цинка рассмотрены нами в работе [16]. При этом после двухэтапной очистки Ag<sup>+</sup> соотношение Zn : O возрастает, однако для облученных пленок содержание Zn после травления больше, чем для необлученных (0.62 : 0.38 и 0.68 : 0.32 по сравнению с 0.58 : 0.42), что не может быть объяснено только десорбцией кислородсодержащих адсорбатов. Также для всех образцов характерно высокое содержание углерода – 25.91, 35.16 и 58.54 ат. %, которое в процессе очистки суще-

**Таблица 1.** Обобщенные параметры Zn $2p_{3/2}$  для образцов с разным временем УФ-облучения согласно данным РФЭС

Время воздействия УФ-излучения, мин	E, эВ		
	0	1	2
0	1022.02	1021.93	1022.05
90	1021.91	1021.79	1021.89
150	1021.78	1021.75	1021.94

Примечание. До травления (0), после 1-го (1), 2-го травления (2).

**Таблица 2.** Атомный состав по данным РФЭС для образцов с различным временем УФ-облучения

Элемент	Содержание, ат. %								
	образец 1			образец 2			образец 3		
	0	1	2	0	1	2	0	1	2
Zn	34.91	54.85	56.13	29.15	49.15	50.81	13.24	39.62	51.44
O	39.18	40.75	40.60	35.69	37.80	31.08	28.22	30.90	23.97
C	25.91	4.40	3.27	35.16	13.05	18.11	58.54	29.48	24.59

Примечание. 0, 1, 2 – см. табл. 1.

**Таблица 3.** Параметры O1s для образцов с различным временем УФ-облучения согласно данным РФЭС

Время УФ-облучения, мин	$E_{св}$ , эВ/С, ат. %					
	0		1		2	
	OI	OII	OI	OII	OI	OII
0	530.69/59.71	532.09/40.29	530.42/77.24	531.98/22.76	530.52/82.59	532.32/17.41
90	530.47/31.82	531.93/68.18	530.32/63.04	532.04/36.96	530.02/62.39	531.85/37.61
150	–/–	531.49/100	530.11/26.73	531.91/73.27	530.28/36.38	531.99/63.62

Примечание. 0, 1, 2 – см. табл. 1.

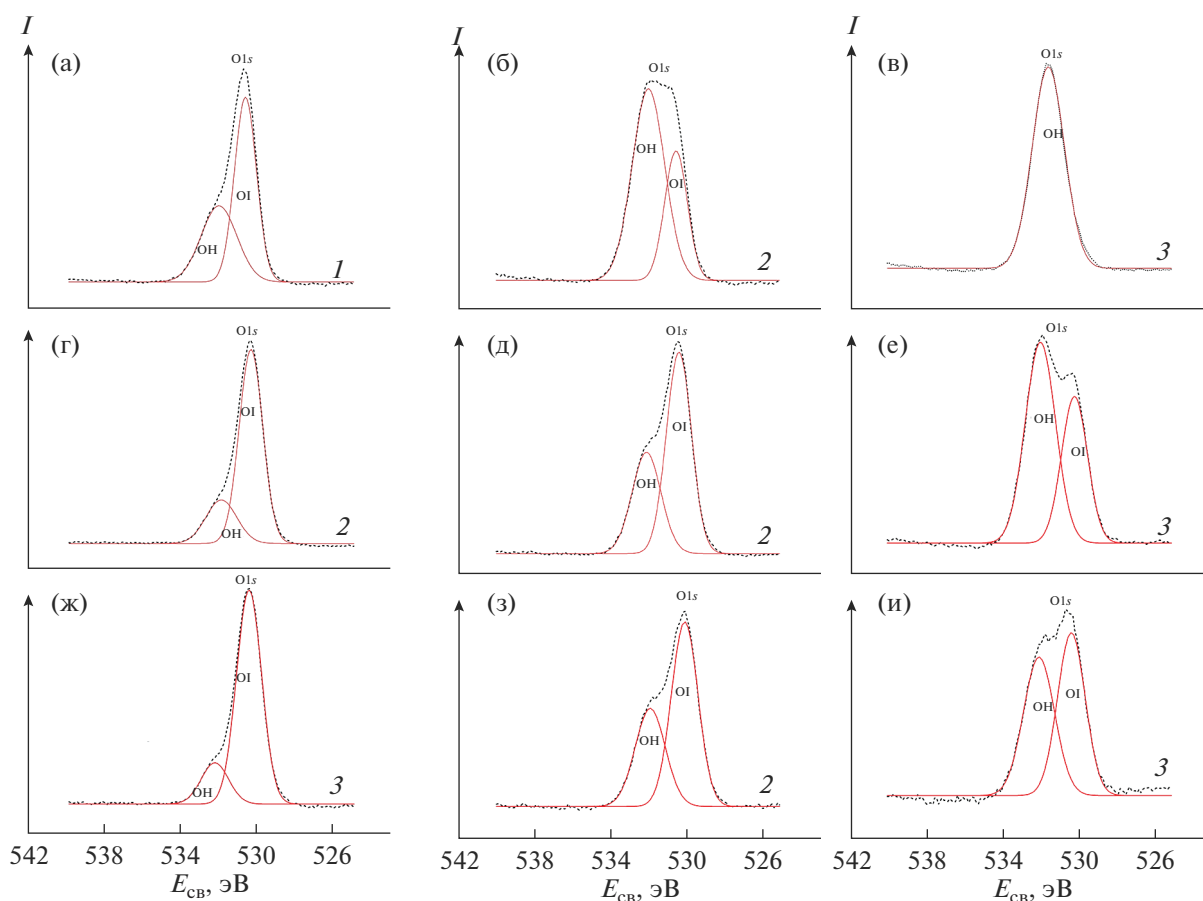
ственно уменьшается: для образца 1 до 4.40 и 3.27 ат. %, для образцов 2 и 3, подвергнутых УФ-обработке в течение 90 и 150 мин, менее значительно. На основании данных по атомной концентрации С можно сделать вывод, что углерод не только адсорбируется на ZnO, но и залегает значительно глубже слоя пленки толщиной  $\approx 10$  нм, т.е. является элементом ее структурообразования.

**Особенности остоного уровня O1s в пленках ZnO.** Как уже было отмечено, информации по остоному уровню  $Zn2p_{3/2}$  недостаточно для анализа особенностей структурообразования оксида цинка в золь–гель-наносистемах под действием УФ-излучения. В связи с этим целесообразным представлялось изучение уровня O1s, что, согласно близким по сути исследованиям, позволяет получить ценные данные не только о стехиометрии образцов, но и о концентрации адсорбционных центров [17]. На рис. 2 представлено семейство РФЭС O1s для исследуемых пленок до и после двухэтапной очистки поверхности. Семейство кривых на рис. 2а–2в отвечает образцам до обработки ионами  $Ag^+$ , на рис. 2г–2е – после 1-го травления, на рис. 2ж–2и – после 2-го травления.

Анализ представленных спектров показывает, что сигнал O1s раскладывается на компоненты с энергией связи  $\sim 530.5$  (OI) и  $\sim 532.0$  эВ (OII). При этом компонента с низкой энергией отвечает кислороду в кристаллической решетке ZnO, а высокоэнергетическая форма может быть связана как с общим дефицитом решеточного кислорода в наноматериале (т.е. связь O–Zn, окруженная кислородными вакансиями), так и с адсорбцией на

поверхности оксида цинка гидроксильных групп OH. В целом компонента OI является доминирующей для образца сравнения, однако с увеличением времени воздействия УФ-облучения наблюдается перераспределение в сторону формы OII. Причем это перераспределение столь существенно, что для образца 3 (с максимальным временем УФ-обработки) наблюдается сигнал только от высокоэнергетической компоненты, что может являться следствием высокой дефектности поверхности ZnO. Обобщенные параметры O1s для исследуемых образцов, согласно данным РФЭС, а также расчетные данные по соотношению форм OI и OII представлены в табл. 3.

Исходя из оценочных данных табл. 3 и РФЭС, представленных на рис. 2, можно сделать вывод об уменьшении доли формы OII для всех образцов при очистке ионами аргона, что можно связать с удалением дефектного поверхностного слоя. Однако для образцов, синтезированных в рамках адаптированной для гибкой электроники золь–гель-технологии, даже при двухэтапной очистке высокоэнергетическая компонента остается ярко выраженной (ее вклад составляет 63.62 ат. %). В целом такой характер поведения компонент OI и OII не может быть объяснен только удалением с поверхности гидроксильных групп OH, поэтому с учетом данных по изменению атомного состава можно сделать предположение о возникновении дополнительного механизма структурообразования пленок ZnO под действием УФ-излучения. Конечным результатом данного процесса является



**Рис. 2.** РФЭС O1s пленок ZnO, синтезированных при различном времени УФ-фотоотжига: а, г, ж – высокотемпературный отжиг; г, д, е – УФ-фотоотжиг 90 мин; ж, з, и – УФ-фотоотжиг 150 мин; г, д, е – первый этап травления  $Ag^+$ ; ж, з, и – второй.

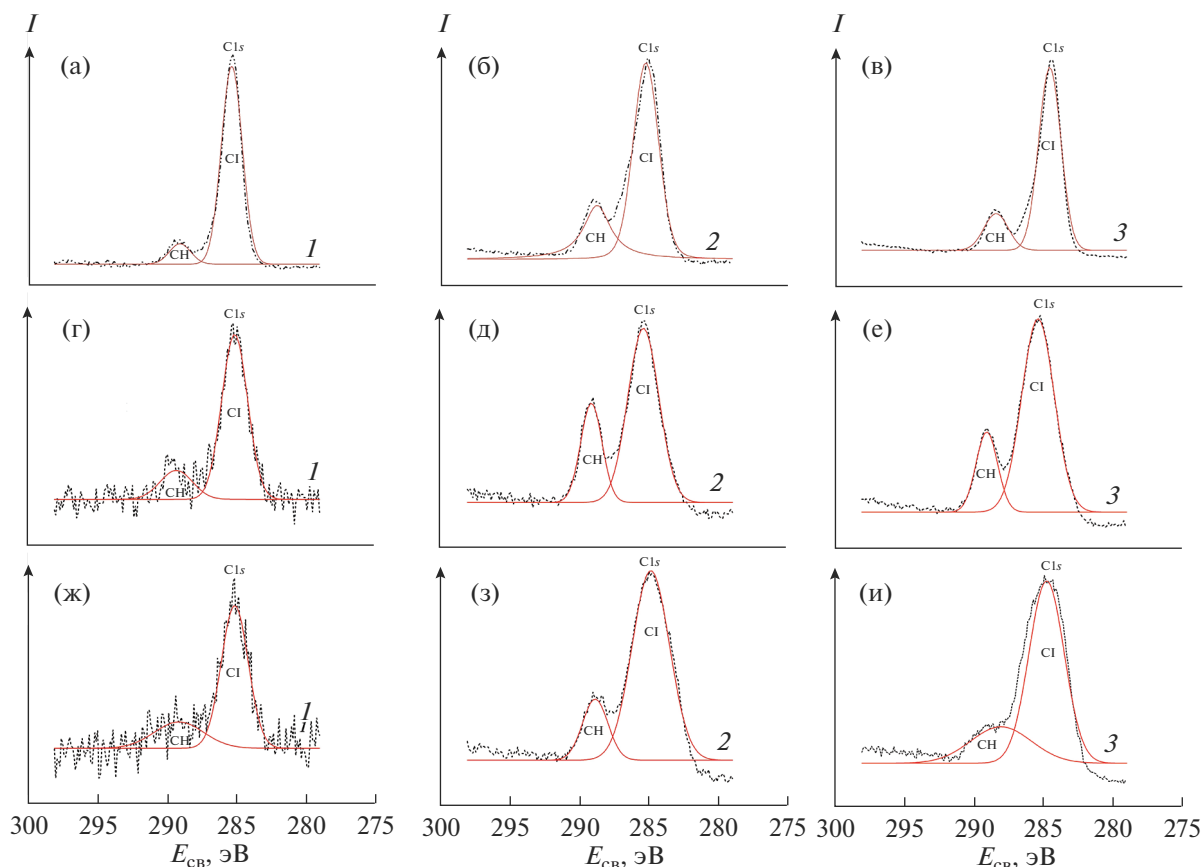
ся достройка и обогащение поверхности оксида цинка кислородом с энергией связи  $\sim 532.0$  эВ.

**Особенности основного уровня C1s в пленках ZnO.** В контексте выдвинутого предположения целесообразным также представляется рассмотрение особенностей основного уровня C1s. На рис. 3 представлено семейство РФЭС C1s для исследуемых пленок до и после двухэтапной очистки поверхности. Семейство кривых на рис. 3а–3в отвечает образцам до обработки ионами  $Ag^+$ , на рис. 3г–3е – после 1-го травления, на рис. 3ж–3и – после 2-го травления. В рассматриваемом диапазоне энергий связи (275–300 эВ) отчетливо выражены пики с максимумами 285.0 (C1) и 289.0 эВ (C2), первый из которых наиболее вероятно соответствует углероду в форме пиролитического графита, а второй – группе  $O=C-O$ , связанной с атомами Zn [14, 18, 19]. В целом, данные формы адсорбированного на поверхности углерода характерны для всех трех образцов, при этом для пленок оксида цинка, синтезированных с использованием УФ-излучения, характерны рост атомного содержания компоненты C2 по отношению к C1, а так-

же сдвиг максимума в низкоэнергетическую область ( $\approx 0.5$  эВ для образцов без очистки поверхности и  $\approx 1$  эВ при двухэтапном травлении).

Механизм образования рассматриваемых групп при низкотемпературном нагреве ( $\approx 333$  К) не до конца ясен, однако, по всей видимости, может быть обусловлен протеканием фотоактивационных процессов, включая фотокаталитическое окисление и озонирование, приводящее к частичному разложению органических компонентов пленкообразующего золя на воздухе [20]. Обобщенные параметры C1s для исследуемых образцов согласно данным РФЭС, а также расчетные данные по отношению форм C1 и C2 представлены в табл. 4.

Очистка поверхности пленок ZnO ионами  $Ag^+$  приводит к перераспределению атомного содержания компонент C1 и C2. При этом для образцов 1 и 3 наблюдается рост доли формы C2, в то время как для оксида цинка, синтезированного при воздействии УФ-излучения в течение 90 мин характерна обратная зависимость, согласно которой содержание C1 увеличивается от 70.50 до 71.81 и 82.08 ат. % после первого и второго травления



**Рис. 3.** РФЭС Cl1s пленок ZnO, синтезированных при различном времени УФ-фотоотжига (а, г, ж – высокотемпературный отжиг; г, д, е – УФ-фотоотжиг 90 мин; ж, з, и – УФ-фотоотжиг 150 мин; г, д, е – первый этап травления Ag<sup>+</sup>; ж, з, и – второй).

соответственно. На основании данного факта, а также данных по атомному составу (табл. 1) и аналогичному поведению пика O1s (рис. 2), согласно которому компонента ОII преобладает над ОI, можно сделать вывод, что образец 2 является промежуточным звеном между образцами, полученными в рамках классической технологии и адаптированной золь–гель-технологии. Это в свою очередь позволяет предположить, что процессы структурообразования, протекающие в пленках ZnO, являются не полностью завершенными даже при

УФ-обработке 90 мин. При этом можно прогнозировать, что увеличение температуры низкотемпературного отжига позволит ускорить завершение структурообразования ZnO.

**Механизм структурообразования пленок ZnO в золь–гель-наносистемах под действием УФ-излучения.** На основании обобщенного анализа данных РФЭС можно предположить, что процесс структурообразования пленок ZnO связан с протеканием трех основных процессов:

**Таблица 4.** Параметры Cl1s для образцов с различным временем воздействия УФ-облучения согласно данным РФЭС

Время УФ-облучения, мин	$E_{св}$ , эВ/С, ат. %					
	0		1		2	
	CI	СИ	CI	СИ	CI	СИ
0	285.28/90.44	288.99/9.56	285.08/82.03	289.26/17.97	285.08/74.74	289.07/25.26
90	285.21/70.50	288.71/29.50	285.39/71.81	289.12/28.19	284.85/82.08	288.84/17.92
150	284.5/81.98	288.41/18.02	285.35/78.46	289.03/21.54	284.77/74.31	288.02/25.69

Примечание. 0, 1, 2 – см. табл. 1.

1) под действием высокоэнергетических фотонов происходят фотохимический раскол алкоксигрупп, а также активация атомов металла и кислорода для облегчения формирования сетей Zn—O—Zn;

2) взаимодействие УФ-излучения с кислородом воздушной среды приводит к образованию молекул озона, который в свою очередь взаимодействует с оксидом цинка, обогащая его поверхность адсорбированным кислородом по типу твердого раствора вычитания;

3) протекает окисление органических остатков пленкообразующего золя за счет взаимодействия как с кислородом, так и с существенно более реакционноспособным озоном.

Первый и третий из указанных процессов играют положительную роль с точки зрения формирования пленок ZnO, пригодных для целей гибкой электроники, в то время как второй процесс является негативным. Его следствием являются существенная нестехиометричность поверхности оксида цинка, а также накопление углерода в объеме пленки из-за того, что адсорбированный кислород препятствует полной десорбции органических компонентов золь—гель-наносистемы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием РФЭС проанализированы особенности структурообразования оксида цинка в золь—гель-наносистемах под действием УФ-излучения. На основании обзорной спектроскопии основных уровней установлена зависимость атомарных содержаний Zn, O и C от времени воздействия УФ-излучения. Проанализированы особенности основных уровней O1s и C1s до и после двухэтапной очистки поверхности ионами Ag<sup>+</sup>.

Наблюдаемое разложение характеристических пиков на низко- и высокоэнергетические компоненты O1 (530.5 эВ), O1 (532.0 эВ) и C1 (285.0 эВ), C1 (289.0 эВ), а также изменение их долей позволяют сделать вывод о дополнительном механизме структурообразования оксида цинка. Конечным результатом протекания фотоактивационных процессов в рассматриваемой золь—гель-наносистеме является достройка и обогащение поверхности ZnO кислородом с энергией связи 532.0 эВ по типу твердого раствора вычитания.

В целом полученные результаты могут представлять интерес при управляемом синтезе наноматериалов на основе широкозонных оксидов металлов для целей гибкой электроники.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных

школ Российской Федерации (проекты МД-172.2021.4, СП-3720.2021.1, МК-3541.2021.1.2).

Диагностика атомного состава ZnO выполнена при поддержке гранта РФФИ (20-03-00026).

В работе использовано оборудование ресурсного центра “Физические методы исследования поверхности” Научного парка СПбГУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu K.J., Yan Z., Han M., Rogers J.A. Inorganic Semiconducting Materials for Flexible and Stretchable Electronics // *NPJ Flexible Electron.* 2017. V. 1. № 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41528-017-0003-z>
2. Park S., Park H., Seong S., Chung Y. Multilayer Substrate to Use Brittle Materials in Flexible Electronics // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2647964>
3. Thejaswini H.C., Agasanapura B., Hopwood J. Deposition and Characterization of ZnO Films Using Microplasma at Atmospheric Pressure // *Thin Solid Films.* 2016. V. 603. P. 328–333. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.048>
4. Son D.I., Kwon B.W., Park D.H., Seo W.S., Yi Y., Angadi B., Lee C.L., Choi W.K. Emissive ZnO—Graphene Quantum Dots for White-Light-Emitting Diodes // *Nat. Nanotech.* 2012. V. 7. № 7. P. 465. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.71>
5. Dimitrov D.T., Nikolaev N.K., Papazova K.I., Krasteva L.K., Pronin I.A., Averin I.A., Bojinova A.S., Georgieva A.Ts., Yakushova N.D., Peshkova T.V., Karmanov A.A., Kaneva N.V., Moshnikov V.A. Investigation of the Electrical and Ethanol-Vapour Sensing Properties of the Junctions Based on ZnO Nanostructured Thin Film Doped with Copper // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 392. P. 95–108. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.049>
6. Tekin D., Tekin T., Kiziltas H. Photocatalytic Degradation Kinetics of Orange G Dye Over ZnO and Ag/ZnO Thin Film Catalysts // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54142-w>
7. Buonsanti R., Llordes A., Aloni S., Helms B.A., Milliron D.J. Tunable Infrared Absorption and Visible Transparency of Colloidal Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals // *Nano Lett.* 2011. V. 11. № 11. P. 4706–4710. <https://doi.org/10.1021/nl203030f>
8. Lee S.M., Kwon J.H., Kwon S., Choi K.C. A Review of Flexible OLEDs toward Highly Durable Unusual Displays // *IEEE Trans. Electron. Devices.* 2017. V. 64. № 5. P. 1922–1931. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2647964>
9. Pronin I.A., Averin I.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Terukov E.I. Directional Self-Assembly of Zinc Oxide Micro- and Nanowires // *Tech. Phys. Lett.* 2019. T. 45. № 6. P. 628–631. <https://doi.org/10.1134/S1063785019060282>
10. Znaidi L. Sol-gel-Deposited ZnO Thin Films: A Review // *Mater. Sci. Eng., B.* 2010. V. 174. № 1–3. P. 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>
11. Averin I.A., Pronin I.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A., Alimova E.A., Igoshina S.E., Moshnikov V.A., Terukov E.I.

- Sol-Gel Technology Adaptation of Nanostructured Zinc Oxide for Flexible Electronics // *Tech. Phys.* 2019. V. 64. № 12. P. 1821–1826.  
<https://doi.org/10.1134/S1063784219120028>
12. *Han W., Kim J., Park H.H.* Control of Electrical Conductivity of Highly Stacked Zinc Oxide Nanocrystals by Ultraviolet Treatment // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-42102-3>
  13. *Pronin I.A., Yakushova N.D., Averin I.A., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Dimitrov D.Ts.* Development of a Physical Model of Thermovoltaic Effects in the Thin Films of Zinc Oxide Doped with Transition Metals // *Coatings.* 2018. V. 8. № 12. P. 433.  
<https://doi.org/10.3390/coatings8120433>
  14. *Komolov A., Schaumburg K., Møller P.J., Monakhov V.* Characterization of Conducting Molecular Films on Silicon: Auger Electron Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and Surface Photovoltage // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 142. № 1–4. P. 591–597.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00924-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00924-6)
  15. *Li L., Fang L., Zhou X.J., Liu Z.Y., Zhao L., Jiang S.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Study and Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO Thin Films // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2009. V. 173. № 1. P. 7–11.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.03.001>
  16. *Pronin I.A., Averin I.A., Karmanov A.A., Yakushova N.D., Komolov A.S., Lazneva E.F., Sychev M.M., Moshnikov V.A., Korotcenkov G.* Control over the Surface Properties of Zinc Oxide Powders via Combining Mechanical, Electron Beam, and Thermal Processing // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 11. P. 1924.  
<https://doi.org/10.3390/nano12111924>
  17. *Pronin I.A., Yakushova N.D., Sychev M.M., Komolov A.S., Myakin S.V., Karmanov A.A., Averin I.A., Moshnikov V.A.* Evolution of Acid–Base Properties of the Surface of Zinc Oxide Powders Obtained by the Method of Grinding in an Attritor // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 5. P. 464–473.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659618050140>
  18. *Brinzari V., Cho B.K., Korotcenkov G.* Carbon 1s Photoemission Line Analysis of C-based Adsorbate on (111) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface: The Influence of Reducing and Oxidizing Conditions // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 390. P. 897–902.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.142>
  19. *Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б., Панина Ю.А., Барамыгин А.В., Зашихин Г.Д., Пшеничнюк С.А.* Структура вакантных электронных состояний поверхности окисленного германия при осаждении пленок перилен-тетракарбонowego диангидрида // *ФТТ.* 2016. Т. 58. № 2. С. 367–371.
  20. *Kumar B.G., Singh R.P., Nakamura T.* Degradation of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation // *J. Compos. Mater.* 2002. V. 36. № 24. P. 2713–2733.  
<https://doi.org/10.1177/002199802761675>