

Научная статья

УДК 539.216.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-2-154-166

ИНВЕРТИРОВАННЫЕ ОПАЛЫ НА ОСНОВЕ ZnO(Al)

Н.А. Мартынова¹, Н.О. Тайбарей^{1, 2}, Н.Н. Кузнецова¹, С.В. Савилов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия; dekanat@chem.msu.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Разработана методика электрохимического формирования инвертированных опалов на основе ZnO и ZnO(Al) с использованием коллоидных кристаллов в качестве темплата. Исследована зависимость фазового состава и микроструктуры инвертированных опалов от условий двухстадийного синтеза, включающего электрохимически индуцированное осаждение и последующий отжиг. В результате отжига образуется однофазный легированный алюминием оксид цинка с заданной структурой инвертированного опала. Изучены фотолюминесцентные и фотонные свойства инвертированных опалов на основе ZnO(Al).

Ключевые слова: инвертированные опалы, прозрачные полупроводящие покрытия, оксид цинка, электрохимически индуцированное осаждение, циклическая вольтамперометрия, фотолюминесцентная спектроскопия, оптическая спектроскопия

Для цитирования: Мартынова Н.А., Тайбарей Н.О., Кузнецова Н.Н., Савилов С.В. Инвертированные опалы на основе ZnO(Al) // Труды ВИАМ. 2026. № 2 (156). С. 154–166. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-2-154-166.

Scientific article

INVERSE OPALS BASED ON ZnO(Al)

N.A. Martynova¹, N.O. Taibarei^{1, 2}, N.N. Kuznetsova¹, S.V. Savilov¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; dekanat@chem.msu.ru

²Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. A method for electrochemical formation of inverse opals based on ZnO and ZnO(Al) using colloidal crystals as a template has been developed. The dependence of the phase composition and microstructure of inverse opals on the conditions of a two-stage synthesis, involving electrochemically induced deposition and subsequent annealing, were studied. Annealing resulted in the formation of single-phase aluminum-doped zinc oxide with a given inverse opal structure. The photoluminescence and photonic properties of inverse opals based on ZnO(Al) were studied.

Keywords: inverse opals, transparent semiconductor coatings, zinc oxide, electrochemically induced deposition, cyclic voltammetry, photoluminescent spectroscopy, optical spectroscopy

For citation: Martynova N.A., Taibarei N.O., Kuznetsova N.N., Savilov S.V. Inverse opals based on ZnO(Al). *Trudy VIAM*, 2026, no. 2 (156), pp. 154–166. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-2-154-166.

Введение

В настоящее время оксидные системы находят применение в сфере авиационного материаловедения преимущественно благодаря комплексу структурно-механических [1, 2] и теплофизических свойств [3–5]. В то же время современные физико-химические подходы открывают пути к синтезу новых классов функциональных оксидных материалов. Так, например, оксид цинка применяется в покрытиях для защиты от инфракрасного обнаружения или в качестве ингибитора коррозии алюминиевых сплавов.

Новые методы синтеза прозрачных проводящих оксидных материалов (Transparent Conductive Oxides (TCO)) становятся все более популярными благодаря большому интересу промышленности к солнечной энергии как к дешевому и неисчерпаемому источнику. Уменьшить потери и повысить эффективность работы солнечных батарей позволяет такая инженерная область получения новых материалов, как формирование текстурированных антиотражающих полупроводниковых поверхностей для солнечных элементов. Оптимизация и масштабирование процессов, а также разработка TCO-материалов с новой морфологией могут привести к достижению требуемых значений прозрачности и проводимости материалов. Химический дизайн новых TCO-материалов с компактной или развитой архитектурой, хорошей адгезией и механической стабильностью – одна из важнейших задач, решение которой позволит применять TCO-пленки в структурах высокоэффективных светодиодов нового поколения [6], фотоэлектрических ячеек, сенсibilизированных красителями [7], или перовскитных [8–10], газовых сенсоров [11, 12], фотокаталитических реакторов [13, 14], топливных элементов [15]. Оксид цинка является одним из базовых соединений для TCO-покрытий. Для улучшения электрических и оптических свойств прозрачных полупроводниковых пленок ZnO можно легировать рядом металлических или неметаллических элементов. Легированные алюминием пленки ZnO(Al) считаются наиболее перспективной альтернативой прозрачному проводящему оксиду индия-олова (Indium Tin Oxide (ITO)) благодаря наилучшему сочетанию оптических и электрических характеристик.

Среди технологий получения прозрачных проводящих покрытий следует выделить метод электрохимического осаждения, являющийся воспроизводимым и недорогим способом получения сплошных или пористых пленок с большой площадью поверхности. Преимущество метода электрохимического осаждения заключается в возможности мониторинга процесса электроосаждения с помощью хроноамперометрии или кулонометрии. Электрохимический синтез как этап формирования покрытий ZnO перспективен благодаря масштабируемости, применимости для сложных поверхностей и низкой стоимости. Электрохимическое осаждение обеспечивает точный контроль толщины покрытия. Кроме того, размер зерна в пленках зависит от режима осаждения, состава электролита и скорости электрохимического осаждения [16, 17].

Электрохимические методы подходят для получения иерархически пористых структур с использованием темплатных методов. Классическим методом формирования металлических пленок является электрохимическое осаждение в потенциостатическом режиме. Для формирования полупроводниковых покрытий с различной морфологией и структурой, в том числе со структурой инвертированного опала, на электродах любой площади можно использовать метод электрохимически индуцированного осаждения. В научно-технической литературе отсутствует информация о получении легированных пленок на основе ZnO со структурой инвертированного опала методом электрохимически индуцированного осаждения. В единичных работах, посвященных синтезу опалов на основе ZnO, использовали метод пропитки матриц солями цинка с последующим прокаливанием до образования ZnO [18, 19].

Металлические цинковые покрытия можно легко получить с использованием водных или неводных электролитов. Как правило, при применении водного электролита наблюдается более низкий выход по току по сравнению с неводными электролитами. Природа этого эффекта связана с активным выделением водорода на катоде. Образование менее растворимого гидроксида $Zn(OH)_2$ также предсказывается для растворов с рН 9–11 [20], но наблюдается на рабочем электроде в самых разных электролитах из-за гидроксидов в приэлектродной области [17]. В отличие от электроосаждения цинка в водных электролитах, неводные электролиты не образуют гидроксид-анионы, что препятствует образованию гидроксида цинка [17]. Примечательно, что только в немногих работах фотоаноды из ZnO получены методом электрохимического осаждения с использованием неводных ванн [20, 21]. Данные об оптимальном размере зерна, толщине пленки и конечном составе не представлены для неводных электролитических ванн и противоречат друг другу для водных и неводных сред [19, 22].

Цель данной работы – синтез инвертированных опалов ZnO и $ZnO(Al)$ методом электрохимически индуцированного осаждения с последующим отжигом и изучение оптических свойств полученных структур с разной толщиной и морфологией поверхности.

Материалы и методы

Матрицы коллоидных кристаллов получали путем осаждения полистирольных микросфер диаметром 400 нм под воздействием внешнего электрического поля, действующего перпендикулярно подложке, из водной суспензии (~0,2 % (объемн.)) при температуре 45 ± 2 °С и внешнем напряжении 0,5 В.

Электрохимический синтез инвертированных опалов выполняли в классической трехэлектродной ячейке. Осаждение ZnO и $ZnO(Al)$ осуществляли из неводного электролита на основе диметилсульфоксида (ДМСО), содержащего 0,2 М $Zn(CH_3COO)_2$; 0,5 М KNO_3 ; 0,05 М $NaЭДТА$; 0–0,0256 М $Al(NO_3)_3$. Подложку ИТО с предварительно сформированным коллоидным кристаллом подключали как рабочий электрод, в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе KCl , в качестве вспомогательного электрода – платиновую пластинку. Для регулирования параметров осаждения использовали потенциостат-гальваностат. Длительность осаждения варьировали с целью получения пленок различной толщины. По завершении осаждения полистирольную матрицу удаляли путем растворения в толуоле.

Для изучения морфологии образцов использовали сканирующий электронный микроскоп с ускоряющим напряжением 5–20 кВ при увеличениях $\times(100–250000)$.

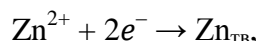
По данным циклической вольтамперометрии выбирали диапазоны потенциалов осаждения. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с. Кинетику заполнения матриц отслеживали по хроноамперограммам, регистрируемым во время электрохимического синтеза. Степень заполнения матрицы оценивали по рассчитанному количеству осажденного вещества.

Определение фазового состава пленок и уточнение параметров элементарной ячейки осуществляли с помощью дифрактометра с вращающимся анодом в режиме отражения с использованием $Cu K\alpha$ -излучения с длиной волны 0,154184 нм. Дифрактограммы регистрировали в режиме сканирования θ – 2θ с шагом 0,02 градуса и временем усреднения от 2 до 9 с в интервале углов 2θ от 5 до 120 градусов.

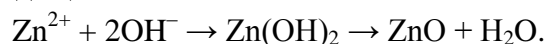
Валентные состояния Al изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре, снабженном источником монохроматического рентгеновского $Al K\alpha$ -излучения (энергия пропускания 1486,7 эВ, мощность 150 Вт). Энергия пропускания анализатора составила 160 и 40 эВ для спектров обзорных и высокого разрешения соответственно. При регистрации спектров использовали нейтрализатор, отнесение пиков проводили с поправкой на зарядку по компоненте $C1s$ пика с энергией 284,8 эВ.

Результаты и обсуждение

Особое преимущество неводных электролитов заключается в отсутствии выделения водорода на катоде при приложенных потенциалах в катодной области тока. Это приводит к более интенсивному гетерогенному процессу зародышеобразования на рабочем электроде ИТО в присутствии коллоидного кристалла, а также к отсутствию отслоения или разрушения матрицы. На рис. 1 приведена циклическая вольтамперограмма в предложенном в данной работе неводном ацетатном электролите состава 0,2 М $Zn(CH_3COO)_2$; 0,5 М KNO_3 ; 0,05 М NaЭДТА; 0,0064 М $Al(NO_3)_3$ на основе ДМСО. По данным циклической вольтамперометрии увеличение катодного тока в электролите наблюдается при потенциалах менее $-1,2$ В, что может соответствовать как процессу восстановления ионов Zn^{2+} до металлического цинка



так и образованию оксида цинка, который формируется на подложке ИТО за счет наличия в электролите большого количества гидроксид-ионов [22, 23]. После насыщения поверхности проводящей подложки ИТО гидроксильными ионами, которые вступают в реакцию с разряжающимися ионами цинка Zn^{2+} на рабочем электроде, должно происходить образование оксида цинка:



При добавлении нитрата алюминия в состав разработанного неводного ацетатного электролита для получения $ZnO(Al)$ ионы Al^{3+} также присутствуют в растворах, хотя и в чрезвычайно низких концентрациях по сравнению с Zn^{2+} , что предполагает при определенных условиях возможность образования гидроксида или оксида алюминия вместе с ZnO в соответствии с уравнением

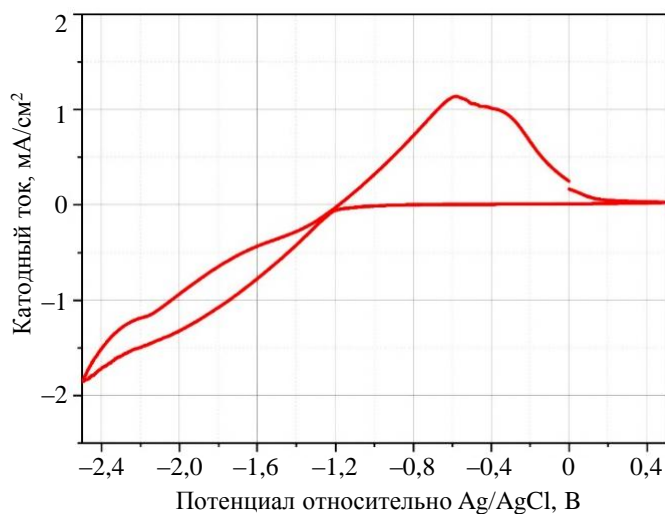


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма подложки ИТО с синтезированным коллоидным кристаллом в неводном электролите на основе диметилсульфоксида (скорость сканирования 50 мВ/с)

При добавлении в электролит ионы Al^{3+} могут влиять на рост пленок ZnO , их состав и морфологию. При этом наблюдается существенное увеличение плотности тока по сравнению с нелегированным ZnO электролитом. Увеличение концентрации ионов Al^{3+} в среде у подложки может также способствовать ускорению зародышеобразования на подложке. Вероятно, повышение концентрации ионов Al^{3+} и, как следствие, более высокая скорость роста пленок будут приводить к изменению морфологии ZnO . Скорость

роста пленки на рабочем электроде в значительной степени зависит от приложенного потенциала. Следовательно, для достижения достаточного уровня легирования Al^{3+} при сохранении желаемой высококачественной структуры ZnO с нанометровыми размерами зерен необходимо подобрать оптимальные условия электрохимического осаждения ZnO(Al). Потенциал осаждения варьировался в диапазоне от $-1,8$ до $-1,2$ В для оптимизации микроструктуры покрытий ZnO и ZnO(Al). Наилучшее сочетание скорости роста пленки с однородной и плотной микроструктурой с наименьшим размером зерен (140 ± 30 нм) для сплошных пленок ZnO(Al) достигнуто при использовании потенциала осаждения $-1,6$ В из неводного ацетатного электролита, что показано в работах [22, 23].

Для получения однофазной пленки оксида цинка (как сплошной, так и со структурой инвертированного опала) требуется провести дополнительную стадию отжига образцов, поскольку, по данным рентгенофазового анализа, в электролитических осадках присутствовали фазы вюрцита и металлического цинка. Для обеспечения сплошности покрытий, обуславливающей высокую подвижность и время жизни носителей заряда, а также для достижения высоких оптических характеристик формируемых образцов, зависящих как от размера зерна, так и от структуры инвертированного опала, необходимо оптимизировать условия термообработки. Выбор условий отжига осуществлен на основании данных термогравиметрии и дифференциального термического анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Оптимальными условиями отжига пленок ZnO(Al) со структурой инвертированного опала являются температура 500 °С и продолжительность 1 ч.

Данные термогравиметрии и дифференциального термического анализа в атмосфере аргона представлены на рис. 2. Два эндотермических пика наблюдаются при температурах ~ 55 и >140 °С, что может объясняться испарением ДМСО, оставшегося в порах, и хемосорбированной воды. Удаление оксидов углерода вследствие термического разложения органических соединений происходит при более высоких температурах, но не имеет индивидуальных максимумов: при >300 °С наблюдается широкий экзотермический максимум, связанный с процессами рекристаллизации в системе. Образцы Zn/ZnO(Al) отожжены при 500 °С в течение 1 ч с целью получения однофазных пленок ZnO. В случае синтеза легированного оксида цинка спекание при температурах >500 °С приводит к процессам сегрегации [22], поэтому продолжительность термообработки должна быть короткой.

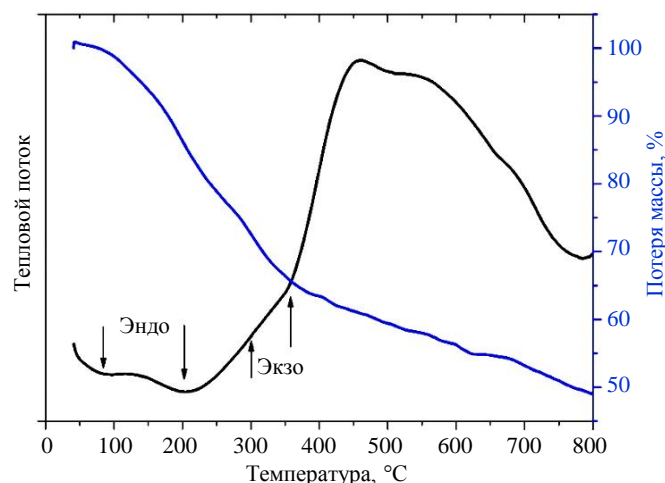


Рис. 2. Данные термогравиметрии и дифференциального термического анализа для пленок ZnO(Al), полученных из неводного ацетатного электролита при потенциале осаждения $-1,6$ В на подложке ИТО

В составе пленок инвертированных опалов, полученных после термообработки, обнаруживается ZnO со структурой вюрцита, а также In_2O_3 , входящий в состав подложки из проводящего стекла ИТО. Наиболее интенсивными рефлексами ZnO являются (100), (101), (103) и (112). Расчетные параметры ячейки оксида цинка: $a = 0,32500$ нм, $c = 0,52060$ нм.

Для сплошных пленок ZnO(Al) содержание атомной доли алюминия в полученных образцах изучено тремя независимыми методами исследования: РФЭС, рентгеноспектрального микроанализа и лазерной атомной эмиссионной спектроскопии. Легирование алюминием подтверждено результатами исследований с использованием методов рентгенофазового анализа, ядерного магнитного резонанса, фотолюминесцентной спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и просвечивающей электронной микроскопии [23]. Для полученных пленок ZnO(Al) со структурой инвертированного опала, по данным РФЭС, существует два состояния алюминия, соответствующих энергии 74,3 и 73,8 эВ. Пик, наблюдаемый при 74,3 эВ, соответствует приведенным в научно-технической литературе значениям для поверхностного Al_2O_3 (связям Al–O) [24], пик при 73,8 эВ – внедренному алюминию в позиции цинка в вюрците [25]. Пиков металлического Al (72,3–72,9 эВ) не наблюдали. Примесь Al представлена в виде окисленного состояния трехвалентного иона Al^{3+} как дефект замещения в решетке ZnO.

Успешно получены образцы тонких пленок легированного алюминием оксида цинка со структурой инвертированного опала из разработанного ацетатного неводного электролита при потенциале осаждения $E_d = -1,6$ В. Для исследования влияния морфологии на оптические свойства инвертированных опалов на основе ZnO и ZnO(Al) получена серия образцов с различной толщиной и, соответственно, разной морфологией поверхности. Для описания инвертированных структур с различной морфологией поверхности удобно ввести понятие нормированной толщины k верхнего слоя, рассчитываемой по формуле:

$$k = h/D,$$

где h – расстояние от дна сферических лунок в последнем слое до поверхности образца; D – диаметр микросфер в коллоидном кристалле.

Для полученных образцов, состоящих из одного слоя, h совпадает с их относительной толщиной. Получены образцы инвертированных опалов ZnO(Al) с нормированными толщинами 0,3; 0,5; 0,6 и 0,7.

На рис. 3 представлены микрофотографии при разном увеличении образцов инвертированных опалов с нормированной толщиной $k \approx 0,6$, полученных до и после отжига при 500 °С с охлаждением в течение 8 ч. Микроструктура образцов инвертированных опалов ZnO(Al) на второй стадии синтеза в течение 1 ч отжига при 500 °С не изменяется, структура полученных пленок характеризуется наличием периодической упорядоченной гексагональной системой пор, типичной для структуры инвертированного опала, формирующейся при удалении матрицы коллоидного кристалла после электрохимического синтеза. Каркас пор хорошо повторяет каркас микросфер матрицы. Следует отметить, что структура полученного инвертированного опала ZnO(Al) характеризуется более мелкими зернами (40 ± 10 нм) по сравнению с зернами в сплошных пленках легированного оксида цинка (140 ± 30 нм), полученных при тех же условиях электрохимического синтеза с последующим отжигом [23].

Фотолюминесцентные характеристики инвертированных опалов и сплошных пленок ZnO(Al) схожи. Регистрацию спектров фотолюминесценции инвертированных опалов ZnO(Al) осуществляли в диапазоне длин волн 300–700 нм при возбуждении

азотным лазером (длина волны 337 нм). Результаты измерений приведены на рис. 4. Спектры характеризуются наличием максимума при длине волны 370 нм (3,35 эВ), соответствующего краевой люминесценции в ZnO, обусловленной экситонными переходами. Кроме того, при съемке при температуре 77 К проявляется широкая полоса люминесценции в диапазоне длин волн 450–600 нм (2,06–2,75 эВ), соответствующая переходам, связанным с дефектами структуры ZnO: собственными (V_O^\bullet и Zn_i) или индуцированными внедрением в структуру Al [24].

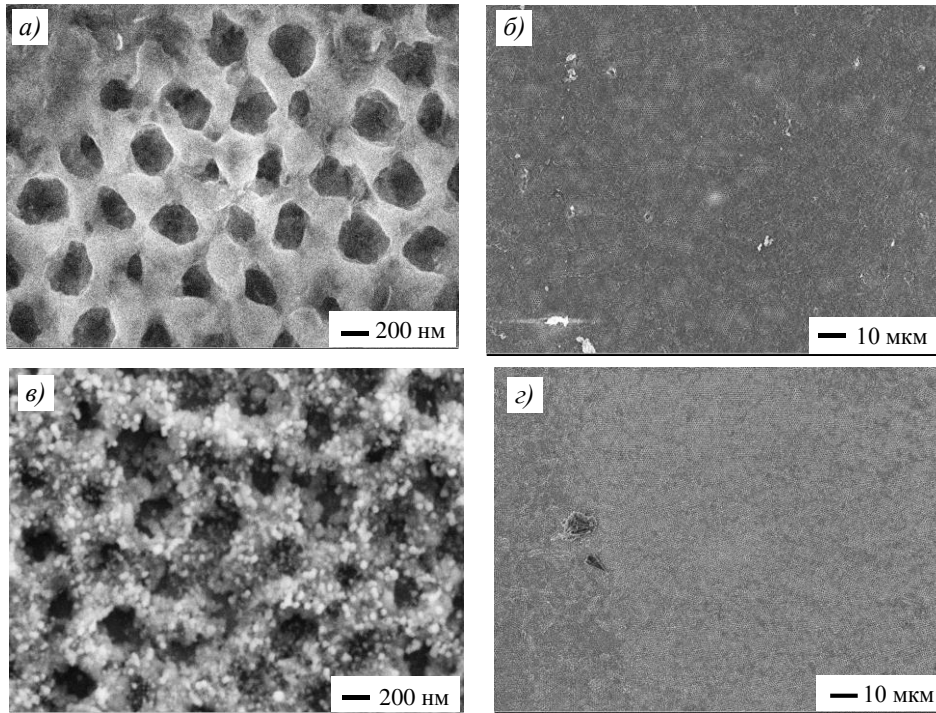


Рис. 3. Микрофотографии образцов инвертированного опала на основе ZnO(Al) с нормированной толщиной $k \approx 0,6$ до (а, б) и после (в, г) отжига при 500 °С с контролируемым охлаждением в течение 8 ч, полученных из ацетатного неводного электролита

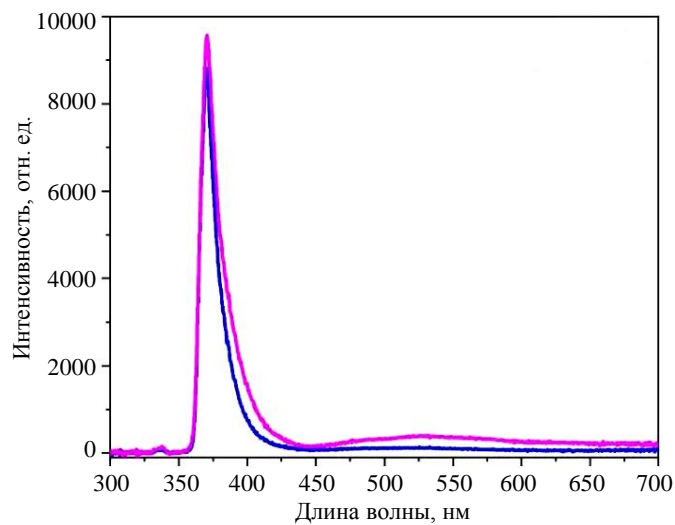


Рис. 4. Характеристические спектры фотолюминесценции инвертированного опала ZnO(Al) при температурах 293 (—) и 77 К (—)

Внедрение в структуру атомов Al позволяет ожидать увеличения концентрации дефектов типа V_{Zn} и O_i и уменьшения Zn_i [25]. Помимо собственных дефектов решетки ZnO, вклад в дефектную люминесценцию могут давать непосредственно точечные дефекты, связанные с внедрением атомов Al либо на позицию цинка (Al_{Zn}), либо в междоузлие (Al_i). Многокомпонентная природа и малая интенсивность полосы дефектной люминесценции не позволяют провести деконволюцию и последующий количественный анализ дефектов. Положение максимума люминесценции между 500 и 565 нм может быть связано с наличием однозарядных кислородных вакансий V_O^+ в структуре ZnO(Al).

Оптические свойства инвертированных опалов и сплошных покрытий ZnO(Al) отличаются. На рис. 5 представлены спектры отражения инвертированного опала на основе ZnO(Al), полученного из ацетатного неводного электролита, с нормированной толщиной $k \approx 0,6$. Спектры отражения получены при различных углах падения света на образец. На спектрах отражения наблюдается экстремум при длине волны ~ 550 нм, который сдвигается в коротковолновую область спектра при увеличении угла между падающим электромагнитным излучением и нормалью к поверхности образца, что соответствует положению фотонной стоп-зоны согласно уравнению Брэгга–Вульфа для фотонных кристаллов. Оптические характеристики полученных образцов подтверждают прекрасно упорядоченную структуру инвертированного опала с наличием фотонной стоп-зоны (220).

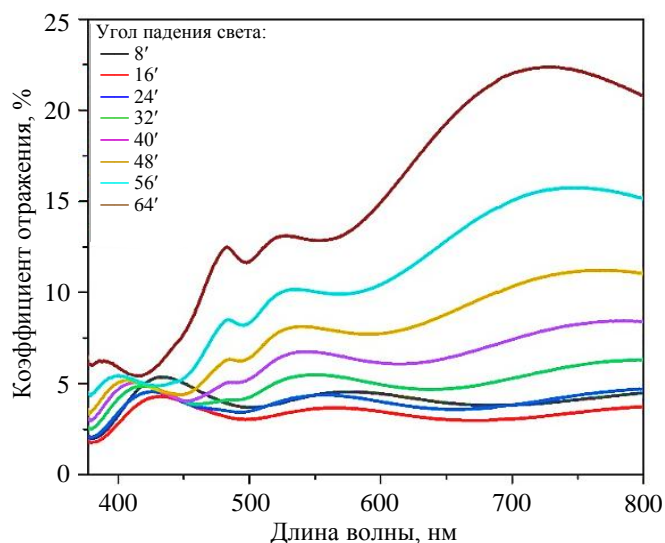


Рис. 5. Спектры отражения инвертированного опала на основе ZnO(Al) с нормированной толщиной $k \approx 0,6$ при различных углах падения света на образец

Оптические свойства инвертированных опалов определяются размером микросфер в коллоидных кристаллах и, как следствие, периодом решетки матрицы, диэлектрической проницаемостью компонентов [23], а также морфологией внешней поверхности опала, представляющей собой периодически расположенные лунки с гексагональной симметрией, возникающие после удаления матрицы.

Спектры отражения полученных инвертированных опалов ZnO(Al) с разными значениями k приведены на рис. 6. Отчетливые минимумы отражения наблюдаются на спектрах отражения для образцов при $k > 0,3$. При увеличении толщины инвертированных опалов ZnO(Al) наблюдается сдвиг минимума отражения в длинноволновую

область спектра от 550 до 650 нм. Вся серия полученных инвертированных опалов обладает антиотражающими свойствами, коэффициенты отражения образцов составляют $< 2\%$ в видимом диапазоне спектра. Образцы инвертированных опалов с нормированной толщиной $k \approx 0,5$ обладают наименьшим коэффициентом отражения при длине волны 550 нм, равным 0,56 %. Минимальный коэффициент отражения коммерчески доступных антиотражающих покрытий, применяемых в солнечных батареях, составляет $\sim 3,7\%$ [26], что существенно больше по сравнению с коэффициентом отражения полученных образцов инвертированных опалов. Подтверждена эффективность метода электрохимически индуцированного осаждения при получении инвертированных опалов ZnO(Al) с заданной морфологией поверхности и необходимыми оптическими свойствами для их применения в качестве антиотражающих покрытий.

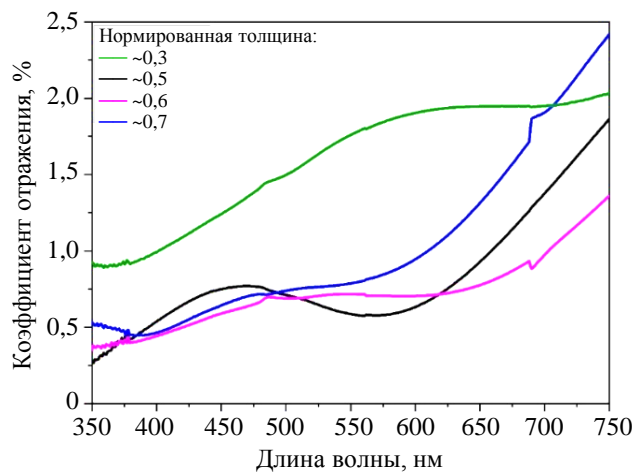


Рис. 6. Спектры отражения инвертированных опалов ZnO(Al) с различной нормированной толщиной k и морфологией поверхности

Заключения

Разработана методика электрохимического формирования инвертированных опалов на основе ZnO и ZnO(Al). Впервые методом электрохимически индуцированного осаждения получены пленки инвертированных опалов ZnO(Al) с постоянной толщиной ($k = 0,3-0,7$) на всей площади поверхности образца ($\sim 1 \text{ см}^2$). Определено, что наилучшее сочетание скорости роста пленок ZnO(Al) и заданной микроструктуры достигается при потенциале осаждения $E_d = -1,6 \text{ В}$. Оптимальные условия последующей термической обработки опалов: температура $500 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность 1 ч. Инвертированные опалы на основе ZnO(Al) обладают иерархически упорядоченной пористой структурой с дисперсными изотропными зернами размером $40 \pm 10 \text{ нм}$. Спектры фотolumинесценции материалов характеризуются интенсивной полосой краевой люминесценции при длине волны 370 нм в сочетании с более слабой полосой дефектной люминесценции в области 450–600 нм. Методом оптической спектроскопии показано наличие фотонной стоп-зоны (220) в спектрах отражения полученных инвертированных опалов ZnO(Al) в видимой области спектра. Минимальное значение коэффициента отражения составляет 0,56 % при длине волны 550 нм для образца инвертированного опала с нормированной толщиной $k \approx 0,5$. Достигнутая малая величина коэффициента отражения, являющаяся существенным преимуществом перед коммерческими аналогами, свидетельствует о перспективности использования инвертированных опалов на основе ZnO(Al) в качестве полупроводниковых антиотражающих покрытий.

Благодарности

Авторы благодарны к.х.н. А.В. Григорьевой за помощь в обсуждении результатов исследования и к.ф.-м.н. К.И. Маслакову за регистрацию спектров РФЭС.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова (регистрационный номер АААА-А21-121011990019-4) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Список источников

1. Суджанская И.В., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е. Влияние легирующих добавок CeO_2 , Y_2O_3 на микроструктуру и механические свойства керамической шпинели MgAl_2O_4 // *Авиационные материалы и технологии*. 2025. № 2 (79). С. 91–102. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.11.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2025-0-2-91-102.
2. Соколов А.В., Дейнега Г.И., Кузьмина Н.А., Кузьмина И.Г. Структурно-механические свойства композиционного материала на основе частично стабилизированного диоксида циркония, допированного алюмомagneзиальной шпинелью // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). С. 78–85. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.11.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-78-85.
3. Бабашов В.Г., Степанова Е.В., Зимичев А.М., Басаргин О.В. Оксидные непрерывные волокна как компонент гибкой высокотемпературной изоляции // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). С. 34–43. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.11.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-34-43.
4. Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Воронов В.А. Нанесение керамических слоев теплозащитных покрытий на основе систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 3 (68). С. 108–119. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.11.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
5. Sakharov K.A., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. Glycol-citrate synthesis of fine-grained oxides $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{ZrO}_7$ and preparation of corresponding ceramics using FAST/SPS process // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. No. 7. P. 7647–7655.
6. Wang H., Li K., Tao Y. et al. Smooth ZnO:Al – AgNWs composite electrode for flexible organic light-emitting device // *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12 (77). P. 1–7. DOI: 10.1186/s11671-017-1841-2.
7. Lee S.-H., Han S.-H., Jung H.S. et al. Al-doped ZnO Thin Film: A New Transparent conducting layer for ZnO nanowire-based dye-sensitized solar cells // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114 (15). P. 7185–7189. DOI: 10.1021/jp1008412.
8. Treharne R.E., Hutchings K., Lamb D.A. et al. Combinatorial optimization of Al-doped ZnO films for thin-film photovoltaics // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012. Vol. 45. P. 335102. DOI: 10.1088/0022-3727/45/33/335102.
9. Pathirane M.K., Khaligh H.H., Goldthorpe I.A., Wong W.S. Al-doped ZnO/Ag-nanowire composite electrodes for flexible 3-dimensional nanowire solar cells // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 8916. P. 1–7. DOI: 10.1038/s41598-017-07180-1.
10. Lim X., Ye W., Zhou X. et al. Increased efficiency for perovskite photovoltaics based on aluminum-doped zinc oxide transparent electrodes via surface modification // *Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121. P. 10282–10288. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00419.
11. Pradhan A.K., Mundle R.M., Santiago K. et al. Extreme tunability in aluminum doped zinc oxide plasmonic materials for near-infrared applications // *Scientific Reports*. 2014. Vol. 4 (1). P. 6415. DOI: 10.1038/srep06415.
12. Baruah A., Jindalm A., Acharya C. Microfluidic reactors for the morphology controlled synthesis and photocatalytic study of ZnO nanostructures // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2017. Vol. 27. P. 035013.

13. Bui Q.C., Consonni V., Boubenia S. et al. High figure-of-merit in Al-doped ZnO thin films grown by ALD through the Al content adjustment // *Materialia*. 2023. Vol. 31. P. 101863. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101863.
14. Azzouz I., Habba Y.G., Capochichi-Gnambodoe M. et al. Zinc oxide nano-enabled microreactor for water purification and its applicability to volatile organic compounds // *Microsystems & Nanoengineering*. 2018. Vol. 4. P. 17093. DOI: 10.1038/micronano.2017.93.
15. Gerstl M., Hutterer A., Fleig J. et al. Model composite microelectrodes as a pathfinder for fully oxidic SOFC anodes // *Solid State Ionics*. 2016. Vol. 298. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.10.013.
16. Pullini D., Pruna A., Zanin S., Mataix D.B. High-efficiency electrodeposition of large scale ZnO nanorod arrays for thin transparent electrodes // *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. Vol. 159 (2). P. 45–51. DOI: 10.1149/2.093202jes.
17. Martynova N.A., Svishchev V.N., Lepnev L.S. et al. Electrochemical coprecipitation of zinc and aluminum in aqueous electrolytes for ZnO and AZO coverage deposition // *International Journal of Photoenergy*. 2019. Vol. 2019. Art. 6808347. DOI: 10.1155/2019/6808347.
18. Wang M., Wang X. Electrodeposition zinc-oxide inverse opal and its application in hybrid photovoltaics // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008. Vol. 92 (3). P. 357–362.
19. Abramova V., Sinitskii A. Large-scale ZnO inverse opal films fabricated by a sol–gel technique // *Superlattices and Microstructures*. 2009. Vol. 45 (6). P. 624–629. DOI: 10.1016/j.spmi.2009.03.003.
20. Krężel A., Maret W. The biological inorganic chemistry of zinc ions // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 2016. Vol. 611. P. 3–19. DOI: 10.1016/j.abb.2016.04.010.
21. Kang D., Lee D., Choi K.-S. Electrochemical synthesis of highly oriented, transparent, and pin-hole-free ZnO and Al-doped ZnO films and their use in heterojunction solar cells // *Langmuir*. 2016. Vol. 32. P. 10459–10466.
22. Martynova N.A., Lepnev L.S., Tsybarenko D.M. et al. Galvanic synthesis of ZnO and ZnA(Al) coatings from dimethylsulfoxide electrolytic baths // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2023. Vol. 8 (1). P. 8–19. DOI: 10.17277/jamt.2023.01.pp.008-019.
23. Мартынова Н.А. Наноматериалы со структурой инвертированного опала: электрохимический синтез и оптические свойства: дис. канд. хим. наук. М., 2022. 175 с.
24. Taibarei N.O., Kytin V.G., Konstantinova E.A. et al. Doping nature of group V elements in ZnO single crystals grown from melts at high pressure // *Crystal Growth & Design*. 2022. Vol. 22 (4). P. 2452–2461. DOI: 10.1021/acs.cgd.1c01507.
25. Thandavan T.M., Gani S.M., Wong C.S., Nor R.M. Enhanced photoluminescence and Raman properties of Al-Doped ZnO nanostructures prepared using thermal chemical vapor deposition of methanol assisted with heated brass // *PLOS One*. 2015. Vol. 10 (5). P. 1–18.
26. Yoshinaga S., Ishikawa Y., Araki S. et al. Numerical analysis of monocrystalline silicon solar cells with fine nanoimprinted textured surface // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 56. P. 022301.

References

1. Sudzhanskaya I.V., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L., Shchegoleva N.E. Effect of co-doped of CeO₂, Y₂O₃ on microstructure and mechanical properties of ceramic spinel MgAl₂O₄. *Aviation materials and technologies*, 2025, no. 2 (79), pp. 91–102. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 06, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2025-0-2-91-102.
2. Sokolov A.V., Deynega G.I., Kuzmina N.A., Kuzmina I.G. Structural and mechanical properties of a composite material based on partially stabilized zirconium dioxide doped with magnesium aluminate spinel. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), pp. 78–85. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 06, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-78-85.
3. Babashov V.G., Stepanova E.V., Zimichev A.M., Basargin O.V. Oxide continuous fibers as a part of flexible high temperature insulation. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), pp. 34–43. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 06, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-34-43.

4. Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Voronov V.A. Deposition of ceramic layers of heat protection coatings based on the system $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ and $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 3 (68), pp. 108–119. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 06, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
5. Sakharov K.A., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. Glycol-citrate synthesis of fine-grained oxides $La_{2-x}Gd_xZrO_2O_7$ and preparation of corresponding ceramics using FAST/SPS process. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 7, pp. 7647–7655.
6. Wang H., Li K., Tao Y. et al. Smooth ZnO:Al – AgNWs composite electrode for flexible organic light-emitting device. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12 (77), pp. 1–7. DOI: 10.1186/s11671-017-1841-2.
7. Lee S.-H., Han S.-H., Jung H.S. et al. Al-doped ZnO Thin Film: A New Transparent conducting layer for ZnO nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114 (15), pp. 7185–7189. DOI: 10.1021/jp1008412.
8. Treharne R.E., Hutchings K., Lamb D.A. et al. Combinatorial optimization of Al-doped ZnO films for thin-film photovoltaics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, vol. 45, p. 335102. DOI: 10.1088/0022-3727/45/33/335102.
9. Pathirane M.K., Khaligh H.H., Goldthorpe I.A., Wong W.S. Al-doped ZnO/Ag-nanowire composite electrodes for flexible 3-dimensional nanowire solar cells. *Scientific Reports*, 2017, vol. 8, pp. 1–7. DOI: 10.1038/s41598-017-07180-1.
10. Lim X., Ye W., Zhou X. et al. Increased efficiency for perovskite photovoltaics based on aluminum-doped zinc oxide transparent electrodes via surface modification. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, pp. 10282–10288. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00419.
11. Pradhan A.K., Mundle R.M., Santiago K. et al. Extreme tunability in aluminum doped zinc oxide plasmonic materials for near-infrared applications. *Scientific Reports*, 2014, vol. 4 (1), p. 6415. DOI: 10.1038/srep06415.
12. Baruah A., Jindalm A., Acharya C. Microfluidic reactors for the morphology controlled synthesis and photocatalytic study of ZnO nanostructures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2017, vol. 27, p. 035013.
13. Bui Q.C., Consonni V., Boubenia S. et al. High figure-of-merit in Al-doped ZnO thin films grown by ALD through the Al content adjustment. *Materialia*, 2023, vol. 31, p. 101863. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101863.
14. Azzouz I., Habba Y.G., Capochichi-Gnambodoe M. et al. Zinc oxide nano-enabled microreactor for water purification and its applicability to volatile organic compounds. *Microsystems & Nanoengineering*, 2018, vol. 4, p. 17093. DOI: 10.1038/micronano.2017.93.
15. Gerstl M., Hutterer A., Fleig J. et al. Model composite microelectrodes as a pathfinder for fully oxidic SOFC anodes. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 298, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.10.013.
16. Pullini D., Pruna A., Zanin S., Mataix D.B. High-efficiency electrodeposition of large scale ZnO nanorod arrays for thin transparent electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 159 (2), pp. 45–51. DOI: 10.1149/2.093202jes.
17. Martynova N.A., Svishchev V.N., Lepnev L.S. et al. Electrochemical coprecipitation of zinc and aluminum in aqueous electrolytes for ZnO and AZO coverage deposition. *International Journal of Photoenergy*, 2019, vol. 2019, art. 6808347. DOI: 10.1155/2019/6808347.
18. Wang M., Wang X. Electrodeposition zinc-oxide inverse opal and its application in hybrid photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92 (3), pp. 357–362.
19. Abramova V., Sinitskii A. Large-scale ZnO inverse opal films fabricated by a sol-gel technique. *Superlattices and Microstructures*, 2009, vol. 45 (6), pp. 624–629. DOI: 10.1016/j.spmi.2009.03.003.
20. Krężel A., Maret W. The biological inorganic chemistry of zinc ions. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2016, vol. 611, pp. 3–19. DOI: 10.1016/j.abb.2016.04.010.
21. Kang D., Lee D., Choi K.-S. Electrochemical synthesis of highly oriented, transparent, and pinhole-free ZnO and Al-doped ZnO films and their use in heterojunction solar cells. *Langmuir*, 2016, vol. 32, pp. 10459–10466.

22. Martynova N.A., Lepnev L.S., Tsybarenko D.M. et al. Galvanic synthesis of ZnO and ZnA(Al) coatings from dimethylsulfoxide electrolytic baths. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2023, vol. 8 (1), pp. 8–19. DOI: 10.17277/jamt.2023.01.pp.008-019.
23. Martynova N.A. *Nanomaterials with inverted opal structure: electrochemical synthesis and optical properties*: thesis, Cand. Sc. (Chem.). Moscow, 2022, 175 p.
24. Taibarei N.O., Kytin V.G., Konstantinova E.A. et al. Doping nature of group V elements in ZnO single crystals grown from melts at high pressure. *Crystal Growth & Design*, 2022, vol. 22 (4), pp. 2452–2461. DOI: 10.1021/acs.cgd.1c01507.
25. Thandavan T.M., Gani S.M., Wong C.S., Nor R.M. Enhanced photoluminescence and Raman properties of Al-Doped ZnO nanostructures prepared using thermal chemical vapor deposition of methanol assisted with heated brass. *PLOS One*, 2015, vol. 10 (5), pp. 1–18.
26. Yoshinaga S., Ishikawa Y., Araki S. et al. Numerical analysis of monocrystalline silicon solar cells with fine nanoimprinted textured surface. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, vol. 56, p. 022301.

Информация об авторах

Мартынова Наталья Александровна, младший научный сотрудник, к.х.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, martynovana@my.msu.ru

Тайбарей Николай Олегович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кузнецова Наталья Николаевна, старший научный сотрудник, к.х.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, vvlunin@rambler.ru

Савилов Сергей Вячеславович, ведущий научный сотрудник, д.х.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, savilov@chem.msu.ru

Information about the authors

Natalia A. Martynova, Junior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), Lomonosov Moscow State University, martynovana@my.msu.ru

Nikolay O. Taibarei, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia N. Kuznetsova, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), Lomonosov Moscow State University, vvlunin@rambler.ru

Sergey V. Savilov, Leading Researcher, Doctor of Sciences (Chem.), Lomonosov Moscow State University, savilov@chem.msu.ru

Статья поступила в редакцию 24.12.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.01.2026.
The article was submitted 24.12.2025; approved and accepted for publication after reviewing 12.01.2026.