

УДК 621.315.562, 543.08, 549.516, 661.8

УКПП

№ держреєстрації № 0122U000787

Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2
тел.: (0542) 39-23-72, факс: (0542) 33-40-58

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р фіз.-мат. наук, професор

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
Керування структурно-фазовим станом наночастинок і плівок
нових оксидних матеріалів, нанесених хімічними методами,
для потреб гнучкої електроніки і геліоенергетики

МЕХАНІЗМИ ЯДРОУТВОРЕННЯ ТА РОСТУ НАНОЧАСТИНОК
CuO_x, Zn₂SnO₄, ZnO:Cu, ZnO:Al(In)
(проміжний)

Науковий керівник НДР
д-р фіз.-мат. наук, професор

А. С. Опанасюк

2022

Рукопис закінчено 20 грудня 2022 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 22.12.2022 р. № 7

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР головний науковий співробітник, доктор. фіз.-мат. наук, професор	(2022.12.20)	А.С. Опанасюк (вступ, висновки, підрозділи 1.3, 2.4, 2.5, 2.7, 3.2)
Провідний науковий співробітник, канд. хім. наук	(2022.12.20)	Р.М. Пшеничний (підрозділи 1.2, 2.1, 3.1)
Молодший науковий співробітник, аспірант	(2022.12.20)	М.С. Єрмаков (підрозділи 1.1, 1.4, 2.2, 3.2, перелік посилань)
Молодший науковий співробітник, аспірант	(2022.12.20)	С.І. Кахерський (підрозділи 2.3, 2.6)
Молодший науковий співробітник, аспірант	(2022.12.20)	В.Ю. Євдокименко (підрозділи 1.1, 1.3, 2.2, 3.3)
Лаборант, студент	(2022.12.26)	Ю.О. Шкиря (загальне оформлення)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 127 стор., 52 рис., 9 табл., 227 джерел.

3D-ДРУК, CuO_x , Zn_2SnO_4 , ZnO , ГНУЧКА ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, ЛЕГУВАННЯ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, НАНОЧОРНИЛА, НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ПЛІВКИ, СТРУКТУРА, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, СЕНСОРИ

Об'єкт дослідження: процеси фазо- і структуроутворення у наночастинках і плівках нових нелегованих та легованих оксидних матеріалів, одержаних при різних фізико-технологічних умовах, їх вплив на оптичні, електричні та фотоелектричні властивості сполук

Предмет дослідження: структурні, субструктурні, оптичні, електричні характеристики та хімічний склад наночастинок та плівок оксидів CuO_x , Zn_2SnO_4 , $\text{ZnO}:\text{Cu}$ (Al, In), одержаних дешевими хімічними методами (методом друку та розпилення наночорнил), порівняння фізичних властивостей зразків у нанокристалічному та плівковому стані, оптимізація їх характеристик.

Метою проекту є оптимізація структурно-фазового складу та фізичних властивостей наночастинок і плівок нових перспективних, екологічно безпечних напівпровідникових оксидних матеріалів (CuO_x , Zn_2SnO_4 , $\text{ZnO}:\text{Cu}$ (Al, In)), що можуть бути використані як функціональні шари приладів гнучкої і прозорої електроніки, фотодетекторів, газових сенсорів, віконних і поглинальних шарів тонкоплівкових фотоперетворювачів сонячної енергії третього покоління та можуть покращити їх експлуатаційні характеристики, збільшити ефективність і часову стабільність, знизити вартість, зробити використання і утилізацію приладів екологічно безпечними; порівняння характеристик цих матеріалів в нанокристалічному і плівковому станах.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1 Структурні, субструктурні та оптичні властивості наночастинок і плівок ZnO, CuO _x , Zn ₂ SnO ₄	8
1.1 Основні фізичні властивості сполук ZnO, CuO _x , Zn ₂ SnO ₄ , та їх області застосування	8
1.2 Механізми ядроутворення та росту наночастинок.....	15
1.3 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні властивості та хімічний склад нанокристалів і плівок оксиду міді.....	19
1.4 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні властивості та хімічний склад нелегованих і легованих нанокристалів та плівок ZnO.....	36
2 Методика і техніка експерименту	44
2.1 Методика синтезу наночастинок оксидів металів та створення чорнил на їх основі.....	44
2.2 Експериментальне обладнання і методика нанесення плівок оксидів металів.....	48
2.3 Дослідження морфології поверхні та елементного складу наночастинок і плівок оксидів	53
2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень.....	53
2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів.....	57
2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок.....	60
2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів.....	61
3 Структурні та оптичні характеристики наночастинок та плівок оксидів, одержаних з використанням наночорнил.....	62
3.1 Синтез та характеристики наночастинок і плівок ZnO.....	62
3.2 Легування наночастинок ZnO домішками індію, галію та міді.....	77
3.3 Структурні характеристики наночастинок та плівок CuO.....	92
ВИСНОВКИ.....	103
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	106

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ТСО – прозорі провідні оксиди

ІТО – $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$

СЕ – сонячний елемент

ФЕП – фотоелектричний перетворювач

ПАР – поверхнево-активні речовини

СТАВ – цетилтриметиламонію бромід

ЕГ – етиленгліколь

СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія

FESEM – сканувальна електронна мікроскопія високого розрізнення

ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія

АСМ – атомно-силова мікроскопія

XRD – методом рентгенівської дифракції

EDAX – рентгенівський спектральний мікроаналіз

AZO – ZnO:Al

УФ – ультрафіолет

ОКР – області когерентного розсіювання

ВСТУП

Актуальність теми. Швидкий технологічний прогрес привів до зростаючого попиту на сучасні електронні прилади з покращеними характеристиками та новою функціональністю. Сьогодні однією з найбільш актуальних тем у світовій науці стала гнучка електроніка, завдяки можливостям потенційного застосування таких пристроїв у сенсориці, для створення дисплеїв, датчиків газів та випромінювання, тонкоплівкових сонячних елементів, термогенераторів тощо. Широке застосування у приладах мікро- та наноелектроніки знаходять оксиди металів, оскільки вони є дешевими, стійкими в атмосфері, біологічно сумісними та можуть бути одержані з використанням великої кількості технологічно простих низькотемпературних хімічних методів. Однак у багатьох випадках ресурси оптимізації характеристик відомих оксидів практично вичерпані, що потребує пошуку та дослідження властивостей нових оксидних сполук з контрольованими властивостями, як у вигляді наночастинок так і плівок.

Для успішного розвитку галузі нанотехнологій критичною стадією є створення простих і доступних методів синтезу наноматеріалів, наноструктур і плівок на їх основі. Хімічні методи, такі як друк за допомогою принтерів та спреї-метод, у наш час визнані ефективними методами осадження різноманітних функціональних матеріалів на гнучких підкладках за заздалегідь розробленими масками завдяки низькій енергетичності, малій вартості та адаптованості до масштабного виготовлення електронних елементів, датчиків, пристроїв, світлодіодів тощо. Тому, ці дешеві хімічні методи можуть стати альтернативою вакуумним методам нанесення металевих та напівпровідникових плівок, а також багатошарових структур на їх основі, які у наш час є найбільш розповсюдженими, однак є достатньо дорогими і такими, що потребують застосування спеціального складного обладнання.

Оксидні сполуки, які вибрані для синтезу наночастинок та нанесення плівок (CuO_x , Zn_2SnO_4 , $\text{ZnO}:\text{Cu}$, $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$) мають великий потенціал для створення приладових структур електроніки, оптоелектроніки, геліоенергетики, термоелектрики та сенсорики, оскільки не містять токсичних та дорогих складових, навпаки всі хімічні елементи, що входять до їх складу, широко поширені в природі. Більшість з них є прозорими у видимій області спектра, що за нашою думкою дозволить розробити прозорі прилади гнучкої електроніки. Також варто відмітити, що ZnO та Zn_2SnO_4 мають *n*-тип провідності, а CuO_x , та $\text{ZnO}:\text{Cu}$ *p*-тип, що дозволяє створювати на основі цих матеріалів гетеропереходи, які є основою великої кількості сучасних електронних приладів.

В результаті виконання проекту будуть закладені матеріалознавчі основи одержання суспензій наночастинок та плівок таких нових перспективних напівпровідникових матеріалів, як оксиди CuO_x , Zn_2SnO_4 , $\text{ZnO}:\text{Cu}$, $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$), для подальшого створення функціональних елементів електроніки для потреб гнучкої електроніки, сенсорики, опто - і мікроелектроніки, геліоенергетики, тощо. Будуть також розроблені лабораторні методи синтезу наночастинок та нанесення плівок на основі вказаних матеріалів. Таким чином, актуальність виконання завдань, передбачених проектом не викликає сумнівів.

Метою проекту є оптимізація структурно-фазового складу та фізичних властивостей наночастинок і плівок нових перспективних, екологічно безпечних напівпровідникових оксидних матеріалів (CuO_x , Zn_2SnO_4 , $\text{ZnO}:\text{Cu}$ (Al , In)), що можуть бути використані як функціональні шари приладів гнучкої і прозорої електроніки, фотодетекторів, газових сенсорів, віконних і поглинальних шарів тонкоплівкових фотоперетворювачів сонячної енергії третього покоління та можуть покращити їх експлуатаційні характеристики, збільшити ефективність і часову стабільність, знизити вартість, зробити використання і утилізацію приладів екологічно безпечними; порівняння характеристик цих матеріалів в нанокристалічному і плівковому станах.

1 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК І ПЛІВОК ZnO, CuO_x, Zn₂SnO₄

1.1 Основні фізичні властивості сполук ZnO, CuO_x, Zn₂SnO₄, та їх області застосування

В останні роки пильну увагу вчених привертають прозорі провідні оксиди (TCO), які мають унікальне поєднання таких характеристик, як низький питомий опір та високу прозорість. Більшість з них - це бінарні сполуки (In₂O₃, ZnO, SnO₂, CdO, тощо), що містять один металевий елемент. Ці матеріали зі стехіометричним складом є діелектриками, однак, через велику кількість внутрішніх дефектів, кисневих вакансій чи міжвузлових атомів металу, вони можуть суттєво збільшувати свою провідність, стаючи напівпровідниками з широкою забороненою зоною ($E_g > 3$ eV). Енергія утворення вакансій і атомів в міжвузлях в сполуках дуже низька, тому ці дефекти легко формуються, що і пояснює низький опір нестехіометричних металооксидів [1–3].

За останні десятиліття області застосування прозорих провідних оксидів зростають стрімкими темпами. Сьогодні вони використовуються при виробництві різних оптоелектронних приладів і пристроїв: органічних світлодіодів, рідкокристалічних дисплеїв, сонячних елементах, сенсорних екранів, електрохромних панелей, елементів гнучкої електроніки тощо [4–6].

Найвідомішим матеріалом, що поєднує електропровідність та прозорість, є оксидна сполука індію і олова (In₂O₃)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1} - ITO. Головним недоліком цього матеріалу є його висока ціна через дефіцит індію на планеті [1]. Перспективною заміною йому виступає легований оксид цинку.

Оксид цинку (ZnO) це напівпровідниковий матеріал, який відноситься до класу бінарних сполук групи A₂B₆. Як і більшість матеріалів цієї групи, він може кристалізуватися в різних кристалографічних структурах: гексагональній (W), кубічній – типу цинкової обманки (ZB) та типу кам'яної солі (рис. 1.1) [7].

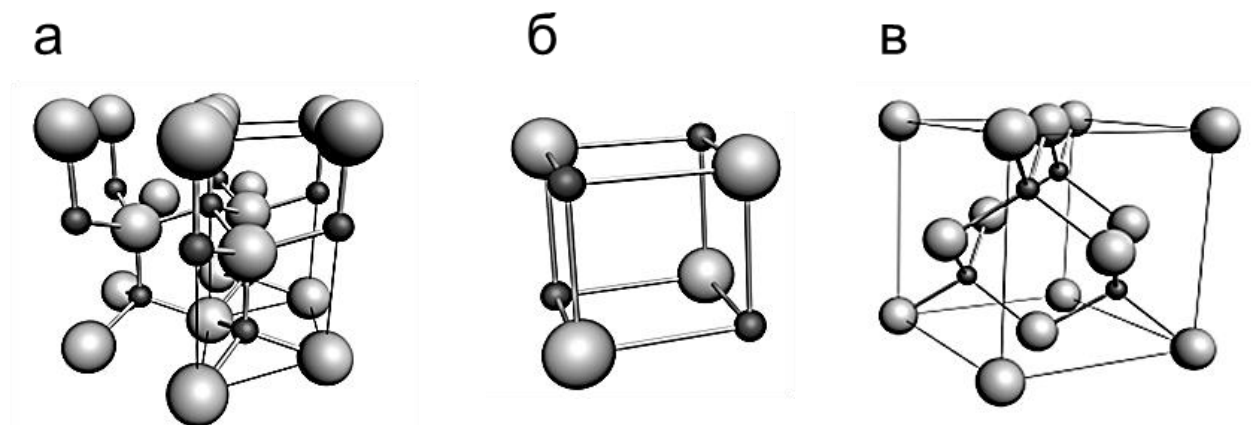


Рисунок 1.1 - Елементарні комірки кристалічних фаз ZnO типу вюрцити (а), кам'яної солі (б) та сфалериту (в) (чорні сфери – атоми Zn, сірі – атоми O)

Термодинамічною стабільною фазою, в якій звичайно кристалізується ZnO є вюрцитна (рис. 1.1 а) з елементарною коміркою гексагональної сингонії, що належить до просторової групи $R\bar{6}3mc$. Зв'язок атомів Zn та O в елементарній комірці сполуки носить змішаний іонно-ковалентний характер. Параметри кристалічної ґратки гексагональної фази оксиду мають такі значення $a_{ZnO} = (0,324-0,325)$ нм, $c_{ZnO} = (0,521-0,530)$ нм та $c/a_{ZnO} = (1,608-1,631)$, а об'єм елементарної комірки складає $V_{ком.} = (0,0462-0,0469)$ нм³ [8]. Відношення c/a для цієї сполуки варіюється від 1,593 до 1,6035, що менше ідеального значення для кристалічної структури вюрцити ($c/a = \approx 1,633$). Таке відхилення від ідеального значення звичайно пояснюють стійкістю кристалічної структури, що утворюється, або ступенем іонності зв'язків [9]. Також відомо, що ZnO може кристалізуватися в структури типу сфалериту (рис. 1.1 б) та кам'яної солі (рис. 1.1 в).

Структура типу кам'яної солі є метастабільною фазою, що формується при високому зовнішньому тиску ~ 10 ГПа, а утворення стабільної фази сфалериту звичайно обумовлюється епітаксіальним ростом плівок на підкладках з кубічною структурою [10].

Оксид цинку – прямозонний напівпровідник, що має найбільшу серед бінарних сполук енергією утворення екситонів (60 меВ) та велику ширину

забороненої зони ($E_g = 3,37$ eV) [11]. Завдяки своїм унікальним хімічним, фізичним, електричним та оптичним властивостям, радіаційній, хімічній і термічній стабільності в атмосфері, високій поширеності складових елементів в земній корі, нетоксичності оксид є перспективним матеріалом для використання у приладах мікро- та наноелектроніки, оптоелектроніки, сенсорики, та геліоенергетики [12–14].

Нелегований ZnO є напівпровідником *n*-типу провідності, що у літературних джерелах пояснюється відхиленням складу від стехіометричного або присутністю в кристалічній ґратці матеріалу неконтрольовано впровадженого в структуру при синтезі водню [11,15]. Однозначно причина електронної провідності і природа донорних центрів (вакансії кисню, міжвузельні атоми цинку, водень) на наш час не встановлена. Надлишок Zn порівняно зі стехіометричним відношенням $[Zn]:[O] = 1$ може бути обумовлений утворенням як міжвузельних атомів цинку, так і вакансій кисню. Обидва типи дефектів є донорними центрами і, за думкою більшості дослідників, саме вони відповідають за *n*-тип провідності матеріалу. Для вивчення точкових дефектів в ZnO проведені як теоретичні розрахунки, так і експериментальні дослідження, однак данні, що є в літературних джерелах не дозволяють однозначно зробити висновок стосовно природи структурних дефектів.

У чистому вигляді оксид цинку практично не використовується, оскільки є високорезистивним матеріалом. При цьому низька провідність нелегованого матеріалу ускладнює його застосування як прозорого електроду або хімічного сенсору. Підвищення провідності сполуки досягається введенням до оксиду донорних домішок. Найчастіше для цього в матеріал вводять домішки, що належать до III групи таблиці елементів. Вони вбудовуються в кристалічну ґратку оксиду цинку в катіонні позиції цинку, що приводить до збільшення концентрації вільних носіїв заряду. Вибір легуючої домішки звичайно проводиться на основі порівняння іонних радіусів цинку та тривалентного катіону. З усіх елементів третьої групи найбільш близькі значення ефективних

іонних радіусів до радіусу іону Zn^{2+} мають Ga^{3+} та In^{3+} , які найчастіше і використовуються на практиці.

Легування ZnO акцепторними домішками V групи (N, As, P), які заміщують у гратці аніони, дозволяє отримати матеріал *p*-тип провідності, але існує проблема відтворюваності його властивостей, яка пояснюється великою концентрацією власних дефектів донорного типу та низькою розчинністю введеної домішки [16].

Оскільки оксид не містить в своєму складі рідкісних компонентів і може бути одержаний за допомогою недорогих хімічних методів, він розглядається як альтернатива традиційному матеріалу прозорих провідних шарів тонкоплівкових ФЕП та інших електронних приладів такому як ІТО [17]. Крім цього, ZnO може бути використаний при створенні перетворювачів сонячної енергії в якості антивідбивального покриття або віконного шару [18].

Серед оксидних напівпровідників оксид міді викликає особливий інтерес завдяки своїм унікальним електричним і фотоелектричним властивостям та широкій розповсюдженості і дешевизні компонентів [19]. Мідь, будучи багатовалентною, утворює декілька оксидів, серед яких теноритна фаза CuO та купритна Cu_2O є добре відомими напівпровідниковими матеріалами *p*-типу [20]. Їх виміряна ширина забороненої зони в залежності від стану і методу одержання складає (1,3 – 2,1) еВ для CuO і (2,1 – 2,6) еВ для Cu_2O . Провідність *p*-типу в цих оксидах виникає внаслідок існування негативно заряджених вакансій Cu [21]. Слід відзначити при цьому, що ширина забороненої зони оксиду CuO відповідає оптимуму Шоклі-Квайзера для ККД сонячних перетворювачів [22], однак, за деякими даними [23,24], матеріал є непрямозонним. В той же час діоксид міді відноситься до невеликої групи відомих на цей час широкозонних сполук (NiO , MoO , Cu_2O) з дірковим типом провідності. На відміну від них оксид Cu_2O характеризується малою ефективною масою носіїв заряду і відповідно високою їх рухливістю $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [25]. Встановлено, що хімічні та фізичні властивості оксидів міді суттєво залежать від складу, структури, фази, форми та розміру кристалітів [26].

Кристалічна ґратка тенориту CuO відноситься до моноклінних ґраток, з симетрією групи $C2h$ і параметрами $a = 0,4684$ нм, $b = 0,3425$ нм, $c = 0,5129$ нм, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99,54^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. В ній атом міді оточений чотирма атомами кисню, при цьому комірка має викривлену конфігурацію. Купритна фаза Cu_2O має кубічну кристалічну ґратку, що відноситься до просторової групи $Pn3m$, з $a = 0,4270$ нм.

Оксид міді Cu_2O , що має «пряму» 33 шириною $E_g=(2,1 - 2,6)$ еВ за різними даними, теж може бути використаний для фотоелектричного перетворення сонячного випромінювання в електричну енергію. Елементи на основі цієї сполуки мають невисоку ефективність, оскільки діоксид має занадто широку 33 , проте інтерес до дослідження цього матеріалу обумовлений надзвичайно низькою вартістю процесу його одержання та можливістю створення прозорих для видимого світла ФЕП. Наприклад, як стверджують автори роботи [27] плівки Cu_2O можуть бути одержані за допомогою термічного нагрівання мідної підкладки на повітрі при температурі 1323 К. При цьому на границі розділу двох матеріалів Cu і Cu_2O утворюється бар'єр Шотткі. Виготовлення тильно-бар'єрного СЕ (на бар'єрі Шотткі) на основі структури $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ завершується створенням фронтального омичного контакту до плівки Cu_2O . Для цього поверхневий шар плівки Cu_2O відновлюють, в результаті чого утворюється напівпрозорий провідний шар Cu . Багатошарова структура СЕ з бар'єром Шотткі утворюється також і при нанесенні на поверхню плівки Cu_2O шару іншого металу.

Сучасна електроніка все частіше базується на гетеропереходах, які у цілому ряді випадків виявилися ефективнішими за $p-n$ переходи. Це в значній мірі пов'язано з неможливістю отримання великої групи напівпровідникових матеріалів, як з електронним, так і дірковим типом провідності [28]. Нещодавно була доведена перспективність використання в електроніці та геліоенергетиці гетеропереходів $n\text{-ZnO} / p\text{-CuO}$ для яких виявлена можливість створення практично ідеальних переходів [29].

У наш час ефективність перетворення сонячної енергії СЕ на основі гетеропереходів $n\text{-ZnO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$ не перевищує 1,53 % [30], в той час як для ФЕП зі структурою $n\text{-ZnO} / p\text{-CuO}$ одержані значення ефективності, що складають лише 3,83 % [31]. Це пов'язано зі значною невідповідністю періодів ґратки контактуючих оксидів та утворенням на гетеромежі міжфазних станів з великою концентрацією. Однак в роботі [32] була доведена можливість створення практично бездефектного гетероперехода на основі оксидних сполук міді та цинку. При цьому необхідно здійснити орієнтований ріст шарів CuO на поверхні кристалів ZnO , поєднавши грань (100) CuO з гранню (101) ZnO [32]. Це обумовлено особливостями кристалічних ґраток оксидів міді (моноклінна, $a = 0,4684$ нм, $b = 0,3425$ нм, $c = 0,5129$ нм) і цинку (гексагональна, $a = 0,3249$ нм, $c = 0,5206$ нм) в цих кристалографічних площинах. На жаль, у випадку гетеропереходів $n\text{-ZnO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$ міжфазна границя скоріше за все залишається високодефектною при будь якій орієнтації матеріалів при епітаксіальному рості.

У багатьох випадках можливості збільшення коефіцієнта пропускання світла та провідності відомих бінарних оксидів металів вичерпані, що потребує пошуку та дослідження властивостей нових оксидних сполук з контрольованими властивостями, як у вигляді наночастинок так і плівок [33]. Саме тому в останній час до себе увагу привернув станат цинку (Zn_2SnO_4) - оксид n -типу провідності з шириною забороненої зони 3,6 еВ. Zn_2SnO_4 має хорошу термодинамічну стабільність, високу електропровідність та рухливість електронів, низький коефіцієнт поглинання світла, а також високу чутливість до хімічних домішок. Завдяки своїм унікальним властивостям, цей перспективний оксидний матеріал знаходить застосування у таких сферах використання, як фотокаталіз, геліоенергетика, сенсорика, системи накопичення енергії (літій-іонні батареї) [34,35].

Основні фізичні властивості оксидних сполук ZnO , CuO_x , Zn_2SnO_4 представлені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Основні властивості сполук ZnO, CuO_x, Zn₂SnO₄ [26,36-42]

Основні характеристика	ZnO	CuO	Cu ₂ O	Zn ₂ SnO ₄
Параметри кристалічної ґратки				
Тип кристалічної ґратки	вюртцит (термодинамічна стабільна фаза) сфалерит, кам'яна сіль	моноклинна	кубічна	Кубічна (шпінель)
Густина ρ_0 , кг/м ³	5605	6310	6000	26750
Просторова група	P63mc (вюртцит)	C2h	Pn3m	Fd3m (227)
Стала ґратки a , нм	0,32495 (вюртцит)	0,46837	0,42696	0,86604
Стала ґратки b , нм	-	0,34226	-	
Стала ґратки c , нм	0,52069 (вюртцит)	0,51288	-	
Електрофізичні властивості				
Ширина $33 E_g$, еВ	3,37	1,30 – 2,10	2,10 – 2,60	3,64-3,36
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	200	-	-	-
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	-	47	270	-
Ефективна маса електронів m_e^*	0,24	0,40	0,56	-
Ефективна маса дірок m_p^*	0,39	7,90	0,58	-
Густина станів у зоні провідності N_C , м ⁻³	$3 \cdot 10^{24}$	10^{24}	-	-
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$6 \cdot 10^{24}$	10^{24}	10,50	-
Діелектрична проникність ϵ/ϵ_∞	7,80/3,70	18,10	7,50	-
Термодинамічні та інші властивості твердого стану				
Температура плавлення T_m , К	1975	1515	1505	-
Коефіцієнт термічного розширення α_0 , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	4,31	5,00	-	-
Модуль Юнга E , 10 ⁶ Н/см ²	12,80	8,16	11,60	-
Термічна провідність k , Вт/см·К	0,54	0,33	0,04	-
Спорідненість до електрону χ , еВ	4,19	4,07	3,20	-

1.2 Механізми ядроутворення та росту наночастинок

Наночастинки металів, напівпровідників та ізоляторних матеріалів знаходять широке використання в науці та техніці (рис. 1.2).

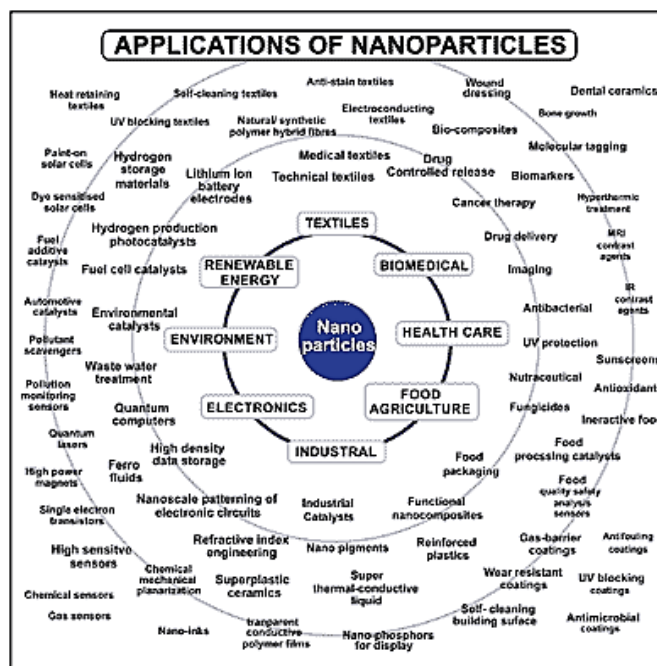


Рисунок 1.2 – Напрями використання наночастинок різних матеріалів

Одним з найбільш перспективних методів створення наночастинок оксидів є метод поліольно-колоїдного синтезу, який дозволяє утворювати наноматеріали із заданими морфологічними характеристиками, кристалічною ґраткою, хімічним та фазовим складом [43,44]. Звичайно у процесі синтезу цих сполук при підвищених температурах (160-240 °C) відбувається окислювально-відновна реакція прекурсорів металів поліолом (наприклад, етиленгліколем) в присутності поверхнево-активних речовин (наприклад, полівінілпіролідону). Шляхом задання типу та відношення кількості вихідного прекурсорю до кількості поліольного розчинника і контролю температури реакції можливий прецизійний контроль форми і розмірів наночастинок. Основною особливістю цього методу є те, що процес зародкоутворення відділений від процесу росту нанокристалів у часі. Вихідні прекурсори при даному синтезі, на відміну від

більш поширеного колоїдного методу, є екологічно безпечними та економічно виправданими. Звичайно колоїдний метод використовує токсичні і дорогі прекурсори (oleyламін, октадецен, фосфонові кислоти, тощо) [43,44].

В процесі синтезу, при підвищених температурах поліоли окислюються до кетонів та альдегідів, що дозволяє у свою чергу відбутися окислювально-відновним реакціям присутніх під час синтезу вихідних прекурсорів металів. Поверхнево-активні речовини, що присутні в суміші, використовуються для стабілізації ядер наночастинок на ранній стадії дозрівання та формування їх форми і морфології. Для регулювання розмірів наночастинок в розчині також можуть додаватися іони інших органічних та неорганічних сполук (іони хлору, целюлоза, аскорбінова кислота, тощо) [45–49]. Найбільш часто при поліольному синтезі використовується така органічна сполука як полівінілпіролідон. Вона утворює зв'язки із атомами різних матеріалів за рахунок адсорбції піролідонного кільця карбонілової групи (рис. 1.3).

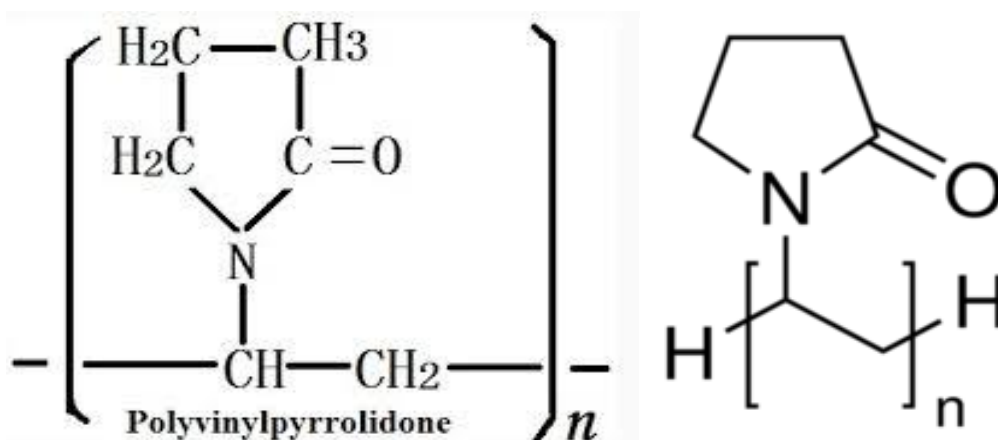


Рисунок 1.3 – Структурна формула полівінілпіролідону

Комплекси полівінілпіролідон - метал селективно регулюють ріст матеріалу в різних кристалографічних напрямках. Так, наприклад, при вирощуванні нанокристалів срібла кристалографічні площини (111) та (100) з меншою енергією зв'язків, як правило, покриваються такими комплексами, що дає можливість росту кристалів в напрямі [110], як результат утворюються

нанодропи срібла. У випадках коли ріст на початковому етапі в різних кристалографічних напрямках відбувається рівномірно, шляхом контролю часу реакції, вдається створювати квазісферичні об'єкти або, на більш пізніх етапах, нанокуби [50,51].

Синтез наночастинок у рідкій фазі відбувається у декілька етапів. На першому з них утворюються ізольовані атоми, які виникають в результаті окислювально-відновних реакцій між прекурсорами металів і хімічними відновниками (окисниками), що містяться в реакційному розчині. Ці атоми формують зародки, з чого власне і починається процес ядроутворення (рис. 1.4). На наступному етапі починається повільний ріст цих ядер, що веде до формування власне нанокристалів. Відповідна модель росту отримала назву Ла Мерівською [52].

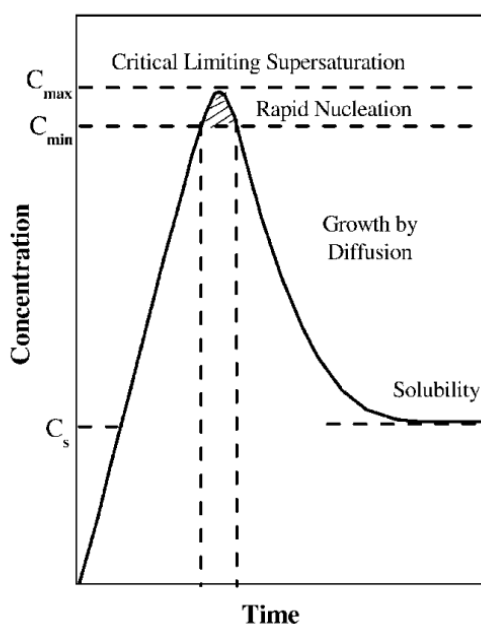


Рисунок 1.4 – Схематична діаграма, що ілюструє процес зародкоутворення наночастинок

Ріст кристалів відбувається внаслідок перенасичення розчину, який стає термодинамічно нерівноважним (рис. 1.4). Таким чином, для того щоб процес зародкоутворення розпочався потрібне суттєве перенасичення реакційного розчину. Слід відзначити, що існує загальне правило, що чим більший рівень

перенасичення розчину, тим менші критичні радіуси мають зародки нанокристалів.

Наступним етапом після нуклеації зародка є процес його росту, він здійснюється шляхом дифузії атомів розчинених хімічних елементів до поверхні ядер. Якщо концентрація розчину падає нижче критичного рівня, процес зародкоутворення припиняється, але наночастинки деякий час продовжують рости за рахунок атомів, що містяться в розчині, до тих пір, поки не досягається стан рівноваги. Якщо етапи зародкоутворення та росту вдається швидко зупинити, виникає можливість отримання монодисперсних наночастинок. Додатковим методом регулювання розміру частинок є підтримка умов насичення розчину в результаті контролю концентрації атомів металів у розчині, шляхом інжекції, що повторюється, відповідних прекурсорів [53]. Важливим фактором, який потрібно враховувати в процесі синтезу є вторинний ріст наночастинок, який відбувається внаслідок агломерації декількох кристалітів. Він може проходити як за участю стабільних кристалітів так і нестабільних зародків.

Свіже синтезовані наночастинки звичайно термодинамічно нестабільні. Існує два шляхи їх стабілізації, за рахунок додавання поверхнево-активних речовин (органічних та/або неорганічних), або розміщення синтезованих нанокристалів в інертному середовищі.

Процес стабілізації стану наночастинок є дуже важливим тому заслуговує на додаткове пояснення. Слід відмітити, що згідно концепції колоїдної хімії, поліольний синтез продукує нестабільні наночастинки схильні до агломерацій в більш масивні форми. Наночастинки розташовані близько одна до одної зв'язані між собою за рахунок сил ван дер Ваальса. У випадку відсутності сил відштовхування між ними, це веде до того, що наночастинки коагулюють. У випадку коли потрібні малі за розміром кристаліти це не допустимо. Стабілізації розміру наночастинок можна досягти або за рахунок електростатичних сил (розмістивши заряджені іони на їх поверхні) або шляхом їх хімічної стабілізації (розмістивши на поверхні карбонові ланцюжки із

ефективною групою, що прикріплюється до поверхні кристалітів). Наприклад, наночастинки можна стабілізувати цитратними іонами або іонами хлору, що утворюють подвійний електричний шар на їх поверхні. У результаті цього виникають кулонівські сили відштовхування між наночастинками, що забезпечує їх колоїдну часову стабільність у розчинах. Якщо поверхня кристалітів не буде зарядженою, гравітаційні сили призведуть до осадження матеріалу на дно посудини з розчином [54].

1.3 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні властивості та хімічний склад нанокристалів і плівок оксиду міді

Процеси синтезу наночастинок ТСО з однаковими розмірами, формою та елементним складом інтенсивно досліджується протягом останнього часу [55]. У найбільш загальному вигляді реакційна система для синтезу складається з початкових прекурсорів, органічних розчинників та поверхнево-активних речовин (ПАР). В залежності від типу ПАР синтезовані частинки демонструють колоїдну стабільність в полярних (наприклад, вода, еталон, ізопропанол, тощо) та неполярних (хлороформ, толуол, гексан, тощо) розчинниках. Подальший процес відокремлення наночастинок від розчинників методом центрифугування веде до утворення наноматеріалу в сухому порошкоподібному вигляді. Один цикл колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапів росту та процесу очищення суспензії наночастинок [55].

Наночастинки та плівки ТСО в наш час одержують різними методами, як фізичними (магнетронне розпилення [56-63], випаровування у вакуумі [64-69], молекулярно-променева епітаксія [70,71], співвипаровування [72], тощо) так і хімічними (хімічне осадженням з газової фази [73-79], золь-гель [80-87] метод, спрей-піроліз [88-101], друк принтерами [102,103], спін-коатінг [104-106] та інші). Останнім часом при нанесенні плівок оксидів металів все більшу увагу науковців почали привертати саме хімічні методи. Вони мають беззаперечні переваги перед вакуумними методами завдяки своїй дешевизні та простоті

обладнання, великій швидкості нанесення шарів, можливості одержання плівок на підкладках великої площі, включаючи гнучкі, з різних прекурсорів [107-110]. Вони також дозволяють одержувати наночастинки різної форми та морфології [111,112].

У роботі [113] за допомогою прямого гідротермального синтезу були виготовлені колоїдні наночастинки CuO. Синтезовані частинки у подальшому висушували. Автори вважають, що цей метод може дозволити одержувати монодисперсні частинки високої і стабільної якості. В подальшому вивчався вплив цих частинок на термічну поведінку перхлорату амонію.

Розмір і форму синтезованих частинок CuO автори вивчали за допомогою метода просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ). Було показано (рис. 1.5 а), що монодисперсні частинки CuO мають середнім розміром 15 нм. Методом електронографії встановлено, що частинки мали монокристалічну структуру (рис. 1.5 б).

Кристалічна структура висушених частинок була досліджена також методом рентгенівської дифракції (XRD). Авторами встановлено, що піки на дифрактограмах співпадають з даними картки JCPDS окиду міді (CuO №04-007-1375). Це вказує на те, що оксид кристалізується у моноклінній структурі (рис. 1.6 а).

Знімки висушених наночастинок CuO зроблені методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) продемонстрували тенденцію частинок до агрегації та агломерації з різким зменшенням площі їх міжфазної поверхні та реакційної здатності (рис. 1.6 б). Агломерати включають міцно зв'язані або навіть злиті наночастинки.

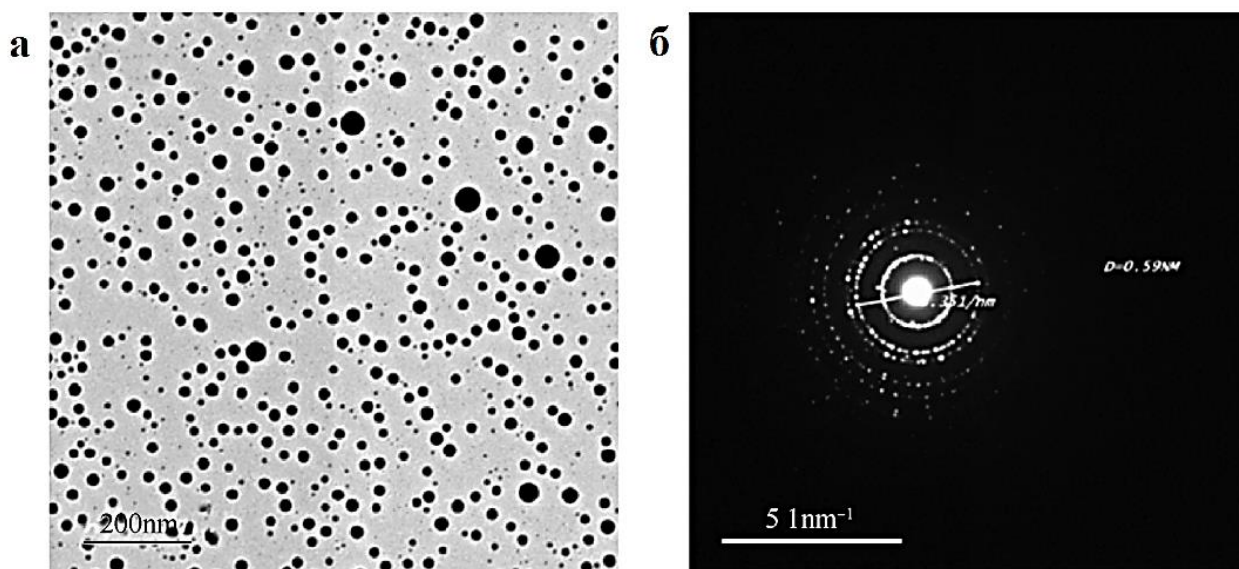


Рисунок 1.5 – Мікрофотографія синтезованих наночастинок CuO одержана методом ПЕМ (а) та дифракційна картина від них (б)

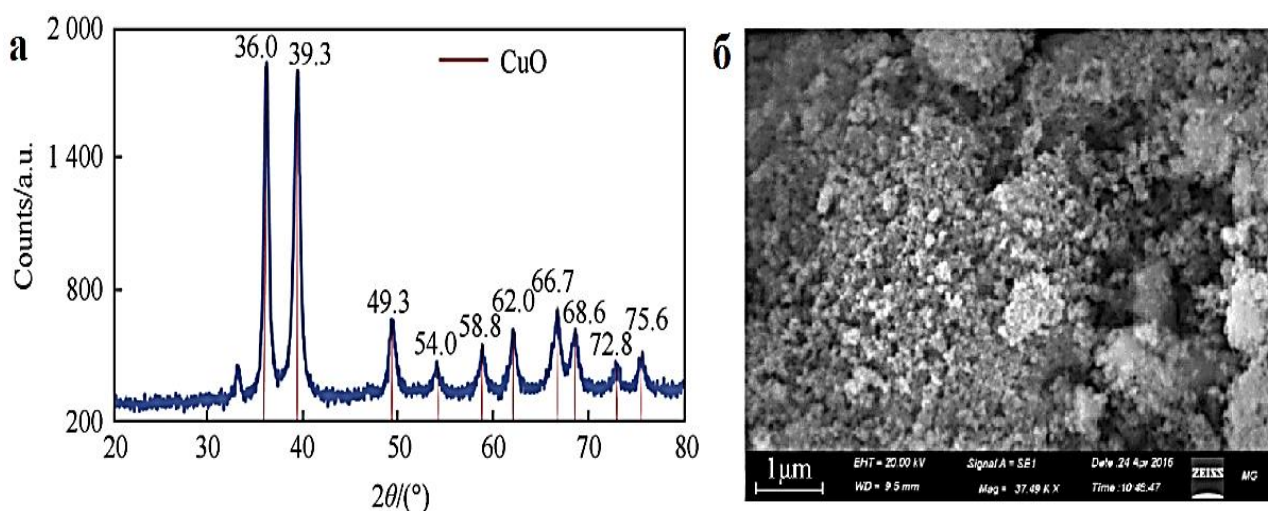


Рисунок 1.6 - Дифрактограма від щойно синтезованих наночастинок CuO (а) та СЕМ знімок висушених частинок (б)

Автори роботи [114] отримували наночастинки CuO трьома різними способами: за допомогою мікрохвильового синтезу, ультразвуковим методом і методом згорання, з додавання цетилтриметиламонію броміду (СТАВ) та без нього. Мікрохвильовий синтез у присутності СТАВ привів до утворення нанолістів CuO, в той час як у відсутності СТАВ форма частинок була неправильною. Під час синтезу ультразвуковим методом з використанням

СТАВ виникали нанодиски, тоді як без СТАВ частинки мали лускоподібну структуру неправильної форми. Синтезований спалюванням CuO виявився дуже пористим зі значною кількістю великих отворів. СТАВ при цьому не впливав на структуру одержаних наночастинок.

Таким чином, аналіз результатів дослідження свідчить, що СТАВ під час формування кристалів забезпечує утворення впорядкованих частинок CuO . Крім того форма, надана поверхнево-активною речовиною, залежить від методу синтезу. Синтез CuO згоранням за відсутності СТАВ дає високопористу структуру. Це обумовлено тим, що при досягненні температури спалаху гліцин, що використовується як паливо, раптово вибухає, викидаючи вуглекислий газ і водяну пару. Цей викид газів і створює великі отвори та пори в утвореному CuO . У присутності СТАВ подібні отвори та пори також утворювалися. Розраховані середні розміри кристалітів CuO , синтезованого мікрохвильовим випромінюванням, у присутності та відсутності СТАВ становили 14,5 та 13 нм відповідно. Середні розміри частинок синтезованих з використанням ультразвукового методу в присутності та відсутності СТАВ дорівнювали 14 і 12 нм відповідно.

СЕМ зображення CuO , синтезованого мікрохвильовим, ультразвуковим методами та методами спалювання в присутності, а також за відсутності СТАВ, наведені на рис. 1.7. Вставки на цьому рисунку мають дещо інше збільшення.

Автори [114] встановили, що рентгенівські спектри від усіх зразків (рис. 1.8) містили інтенсивні піки на кутах $35,3 \pm 0,2^\circ$ і $38,4 \pm 0,2^\circ$ характерні для відбивань від кристалографічних площин (-111) і (111) моноклінної фази CuO . У випадку CuO , синтезованого ультразвуковим методом за відсутності СТАВ, там з'являються два додаткових інтенсивних піки на кутах $28,8^\circ$ та $33,5^\circ$. Перший характерний для відбивання від площини (111) кубічних кристалів Cu_2O і другий від площини (002) ромбічної ґратки $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Таким чином, кубічна фаза Cu_2O та орторомбічна $\text{Cu}(\text{OH})_2$ також присутні в частинках CuO , синтезованих сонохімічним шляхом за відсутності СТАВ.

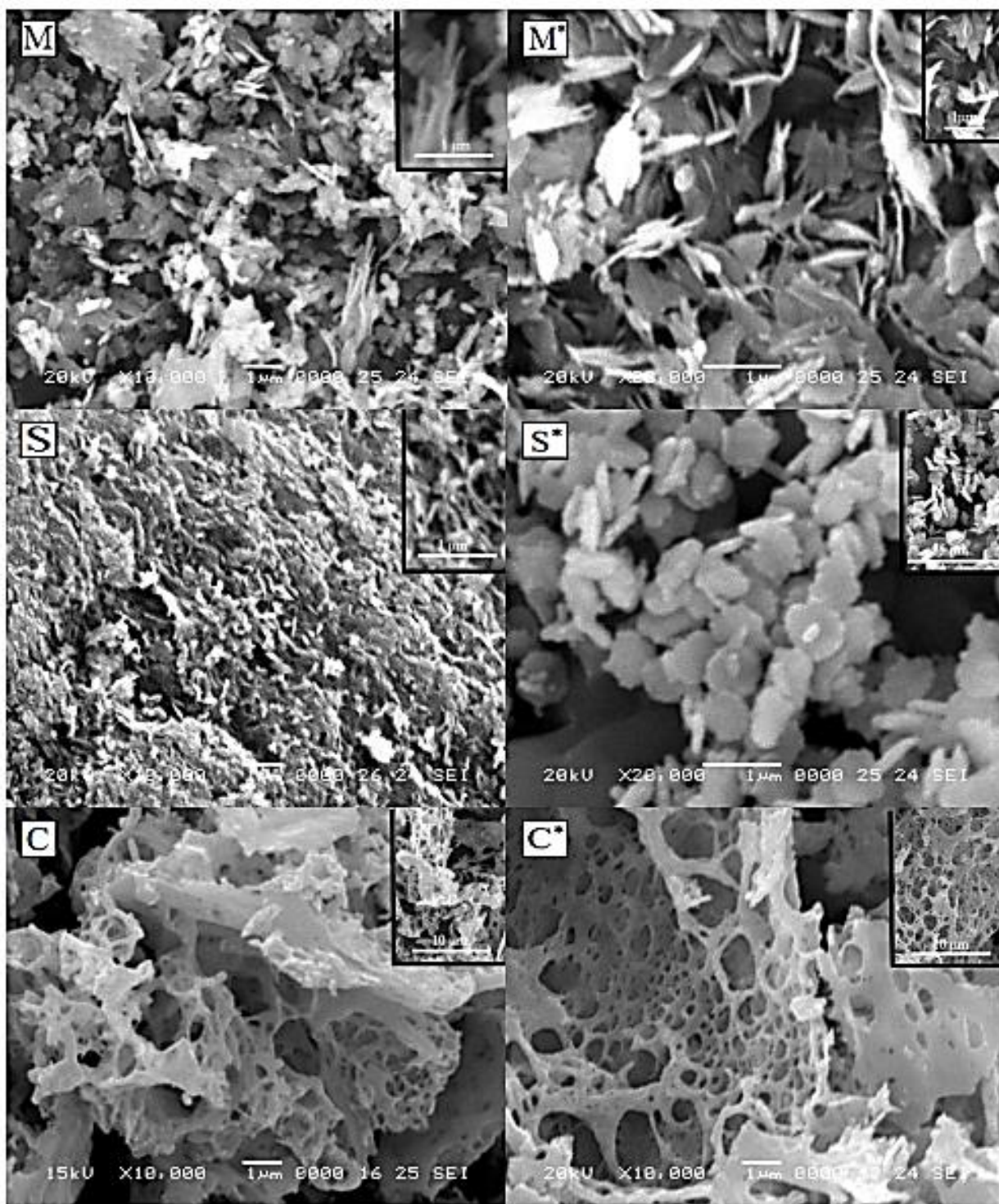


Рисунок 1.7 – SEM зображення (зі вставками при іншому збільшенні): M: мікрохвильовий синтез CuO, M*: мікрохвильовий синтез з використанням СТАВ, S: ультразвуковий синтез, S*: ультразвуковий синтез з використанням СТАВ, C: CuO, синтезований спалюванням, C*: CuO, синтезований спалюванням у присутності СТАВ

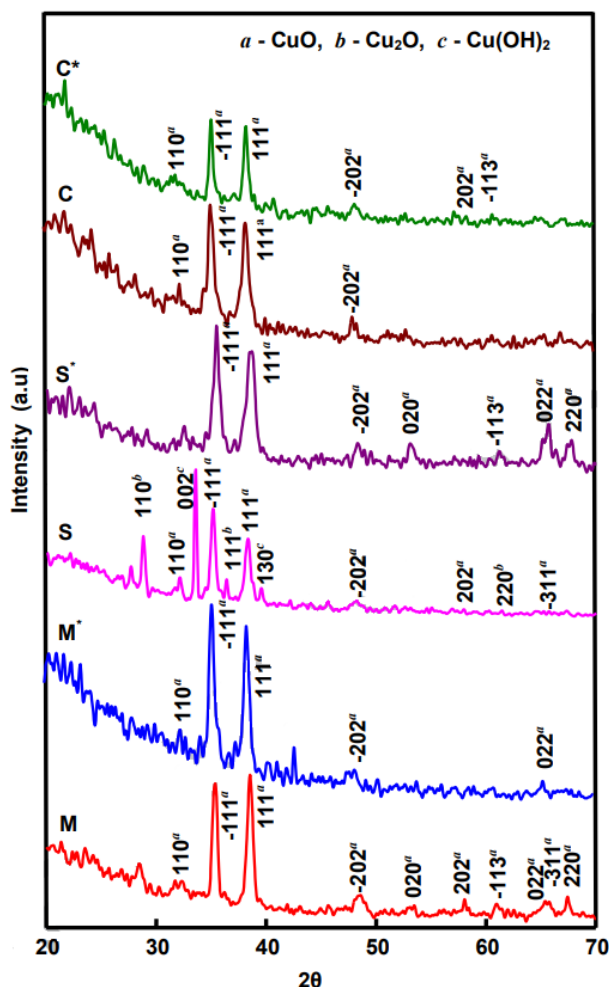


Рисунок 1.8 – Дифрактограми від зразків CuO синтезованих різними методами: М: мікрохвильовий синтез, М*: мікрохвильовий синтез з використанням СТАВ, S: ультразвуковий синтез, S*: ультразвуковий синтез з використанням СТАВ, C: CuO, синтезований спалюванням, C*: CuO, синтезований спалюванням у присутності СТАВ

Оскільки синтез наночастинок ультразвуковим методом (у присутності та відсутності СТАВ) проводився в ідентичних експериментальних умовах, авторами зроблено висновок, що СТАВ сприяє утворенню неконтрольованих сполук Cu(OH)₂ і Cu₂O в частинках CuO.

У роботі [115] наночастинок CuO були виготовлені за допомогою двох методів, а саме з використанням мікрохвильового опромінення (CuO(M)-НЧ) і зеленого синтезу (CuO(G)-НЧ).

Автори роботи [116] досліджували вплив температури підкладки та концентрації розчину на властивості тонких плівок оксиду міді (CuO), нанесених методом спреї-піролізу. Вихідний розчин готували шляхом розчинення хлориду міді $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді. Автори використовували прекурсори з різною концентрацією (0,1 М і 0,05 М), шляхом розчинення 0,85 г і 0,42 г солі в 50 мл дистильованій воді відповідно. Тонкі плівки CuO були нанесені на скляні підкладки нагріті до температури від 400 до 650 °С.

Результати рентгеноструктурних та морфологічних досліджень одержаних зразків наведено на рис. 1.9 та 1.10.

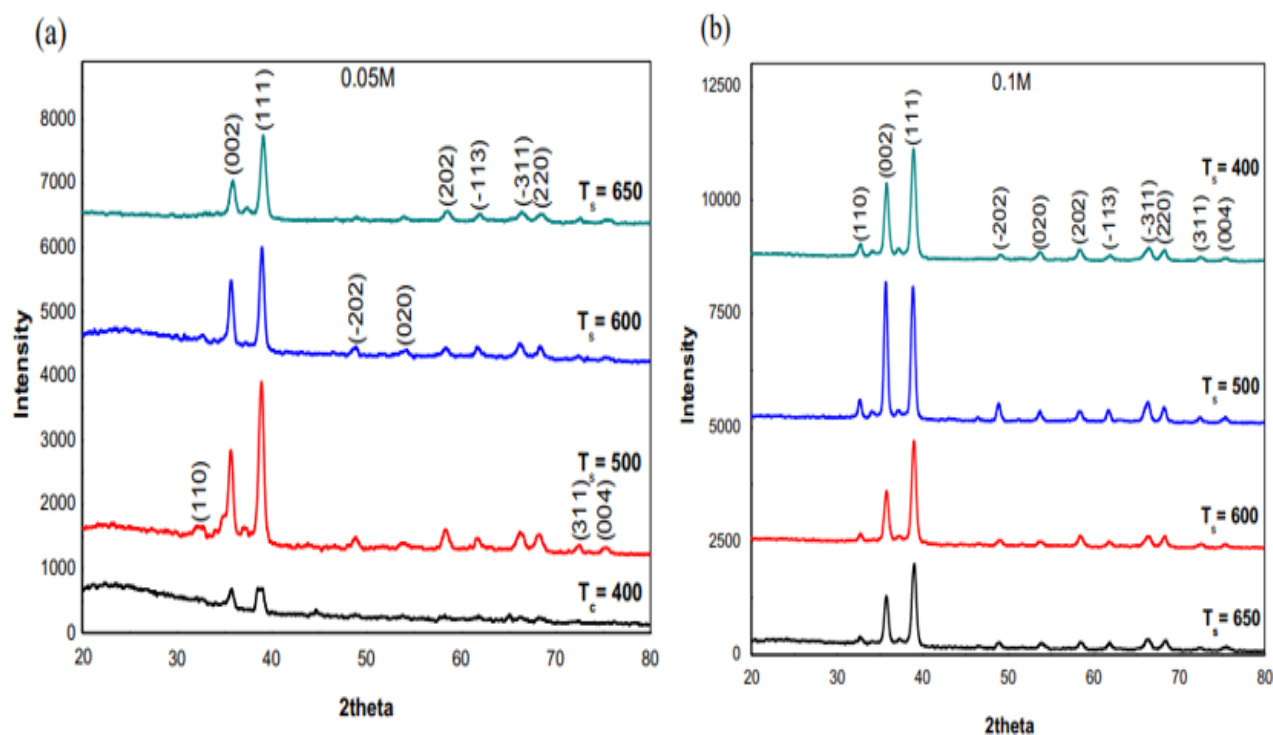


Рисунок 1.9 – Рентгенограми від плівок CuO, одержаних при різних температурах підкладки з використанням прекурсору з двома різними молярностями: 0,05 (a) і 0,1 М (b)

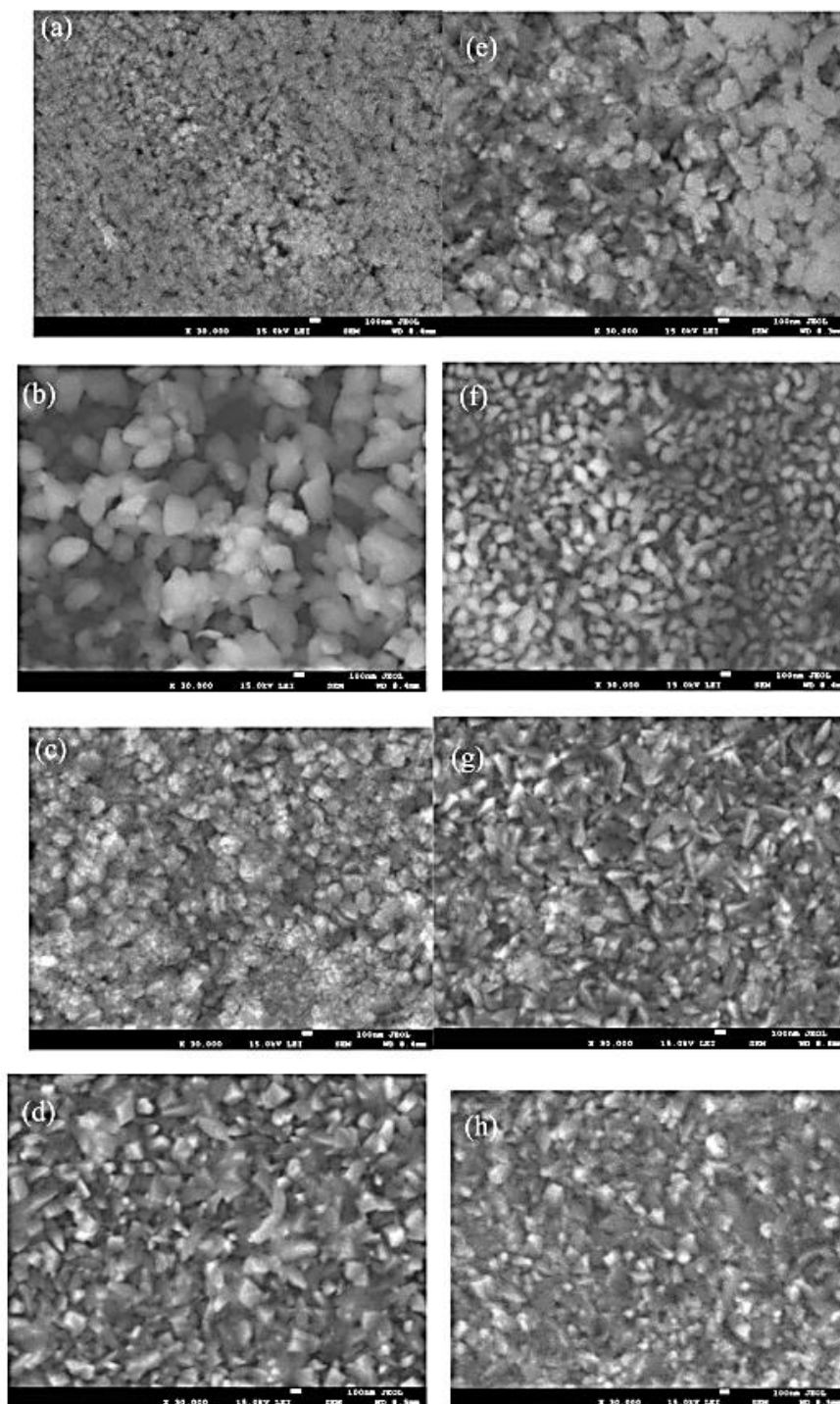


Рисунок 1.10 – СЕМ зображення поверхні плівок CuO , виготовлених при різних температурах підкладки з використанням прекурсору з двома різними молярностями: 0,05 (a) і 0,1 М (b)

Рентгеноструктурні дослідження (рис. 1.9) дозволили встановити, що у плівках домінувала моноклінна фаза тенориту CuO , додаткових фаз в зразках виявлено не було. Всі зразки демонстрували орієнтацію (111). Синтезовані плівки мали шорстку поверхню, були щільними, безперервні та не мали отворів (рис. 1.10). З підвищенням температури підкладки поверхня плівок набувала пірамідальну морфологію. Розмір кристалітів був більший у плівках, виготовлених із розчинів з вищою молярністю. Це пов'язано з тим, що при вищій молярності кількість прекурсора Cu є більшою, що веде до збільшення розмірів кристалів. При збільшенні температури підкладки, розмір кристалітів спочатку збільшувався, далі проходив через максимум і починав зменшуватися при подальшому підвищенні температури. При використанні розчинів з меншою молярністю (0,05 М) максимальний розмір кристалітів становив 15,5 нм при температурі підкладки 600 °С. В той же час при використанні більшої молярності (0,1 М) максимальний розмір кристалітів становив 17,5 нм при температурі підкладки 500 °С.

Спектри пропускання плівок в УФ та видимому діапазоні наведені на рис. 1.11. Їх максимальні коефіцієнти пропускання знаходяться в діапазоні 30–60%. Плівки, отримані з прекурсору з низькою молярністю, мали відносно вищу пропускарну здатність, ніж плівки, виготовлені з розчину з вищою молярністю. Це пояснюється тим фактом, що плівки, синтезовані при низькій молярності, мають більш гладку поверхню, ніж отримані при вищій молярності. Підвищення температури підкладки призводило до збільшення коефіцієнта пропускання плівок за рахунок зменшення їх товщини. Однак шар, отриманий при низькій температурі підкладки 400 °С і низькій молярності розчину $M = 0,05 \text{ M}$, продемонстрував найбільший коефіцієнт пропускання світла 60%.

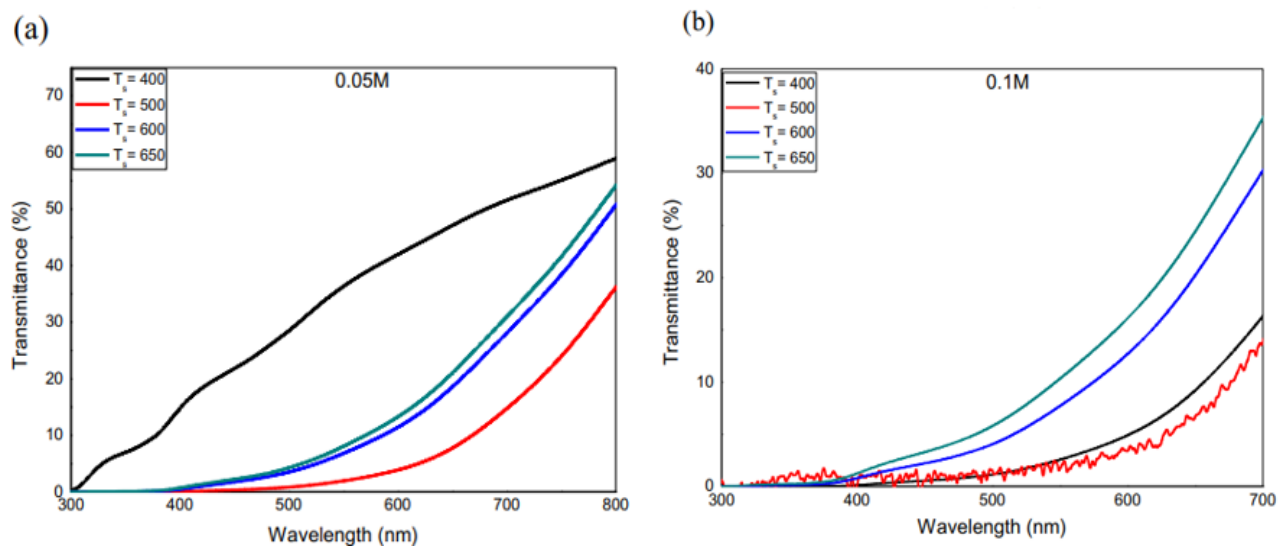


Рисунок 1.11 – Спектральні залежності пропускарної здатності плівок CuO в УФ та видимому діапазоні як функція температури підкладки для двох молярностей прекурсорів 0,05 М (а) та 0,1 М (б)

Наночастинки CuO із контрольованим розміром і морфологією часток були отримані у роботі [117] за допомогою простого підходу співсадження. Їх виготовляли золь-гель синтезом у розчині води з різним вмістом етанолу (0%, 25, 50 % і 100 %) при 100 °С. Показано, що збільшення вмісту етанолу у воді приводить до утворення частинок різного розміру та форми (рис.1.12. та рис. 1.13). Розмір частинок різко падав з 13 до 7 нм, тоді як вода повністю замінювалася етанолом. Крім того, у чистій воді частинки мали паличкоподібну форму (рис. 1.12 а), а в чистому етанолі – сферичну (рис. 1.13 а). Аналіз одержаних результатів свідчить, що зміна розміру та морфології частинок CuO мала величезний вплив на їхні фізико-хімічні властивості. Структурні дослідження (рис. 1.14) показали збільшення об'єму елементарної комірки моноклінної фази при заміні води на етанол.

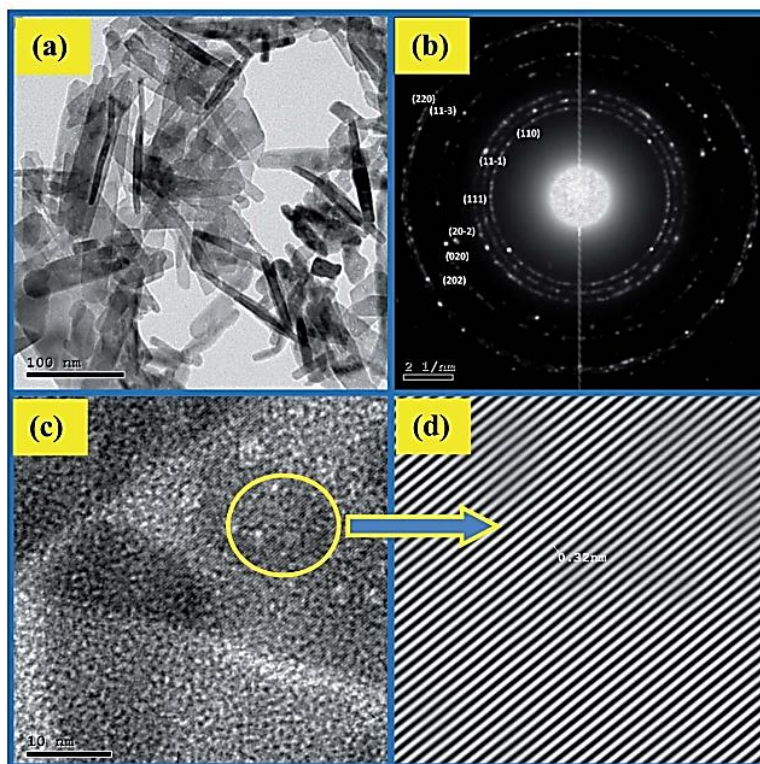


Рисунок 1.12 – ПЕМ зображення (а), мікродифракція (б), (с) та ПЕМ високої роздільної здатності (д) зразків CuO синтезованих у чистій воді

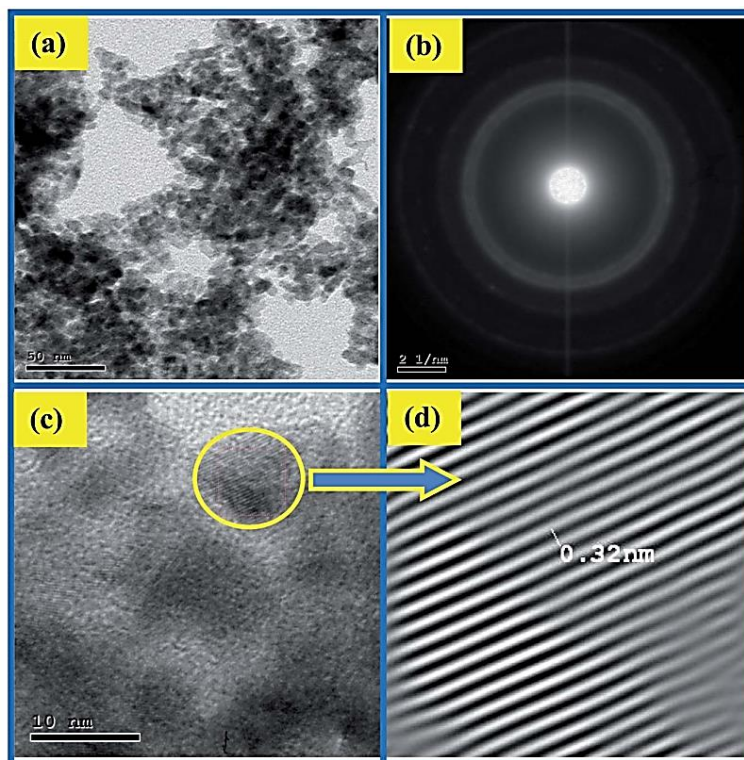


Рисунок 1.13 – ПЕМ зображення (а), мікродифракція (б), (с) та ПЕМ високої роздільної здатності (д) зразків CuO синтезованих у чистому етанолі

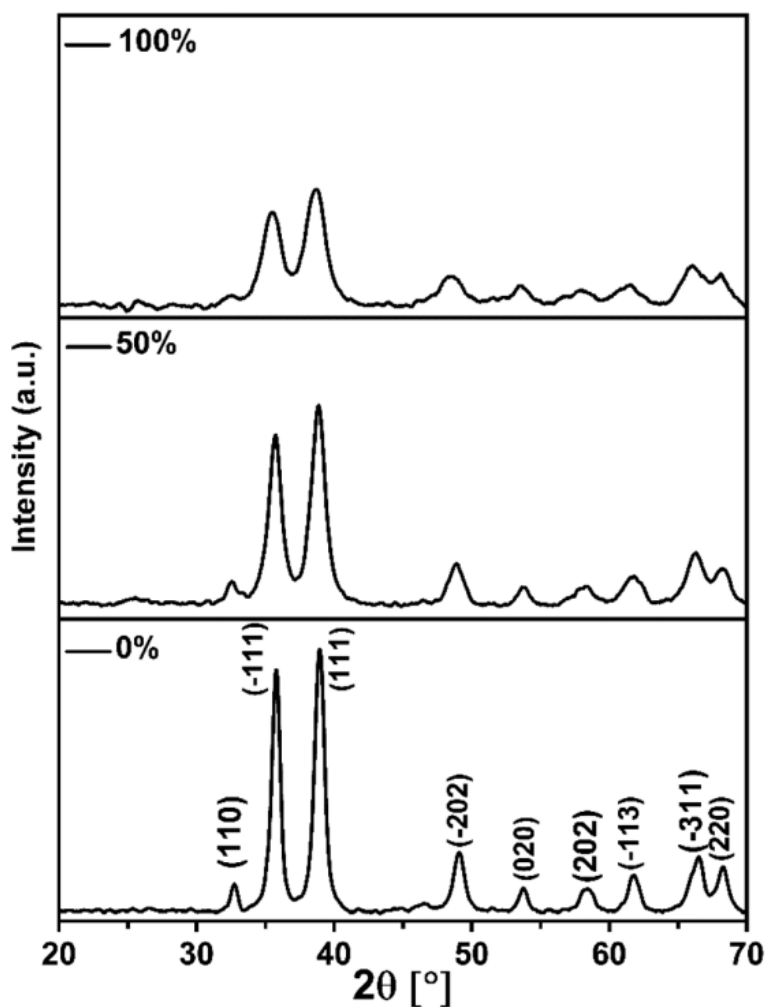


Рисунок 1.14 – Рентгенограми від зразків CuO , отриманих за допомогою реакції співосадження в розчинах $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ з різним об'ємним співвідношенням компонентів: 0%, 50% та 100%

ІЧ спектри Фур'є наночастинок CuO досліджувались у діапазоні частот $(4000\text{--}500)\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1.15). Встановлено, що на спектрах зразків отриманих у чистій воді, спостерігається три смуги поглинання при 418 , 490 і 605 cm^{-1} , які можна віднести до мод A_u , B_u моноклінної фази CuO відповідно. Для зразка, отриманого в чистому етанолі, спостерігалось зміщення положення піків, що може бути результатом зміни розміру частинок та/або їх морфології. Крім того, зразки демонстрували додаткові піки в діапазоні $(1350\text{--}1670)\text{ cm}^{-1}$. Їх звичайно відносять до симетричних і асиметричних коливань карбонільних груп іонів ацетату, що непрореагували з солями міді (фізично адсорбованих на

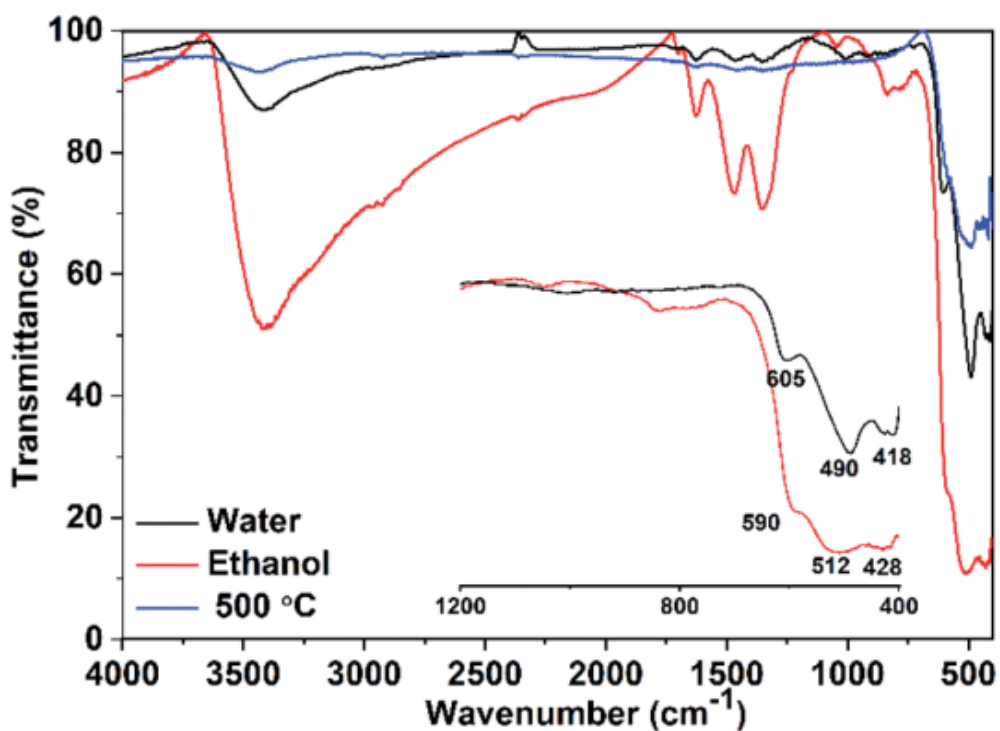


Рисунок 1.15 – ІФ спектри зразків CuO синтезованих у чистій воді та чистому етанолі

поверхні наночастинок). Смуги, розташовані в діапазоні (1350–1670) cm^{-1} , а також сильна смуга при 3500 cm^{-1} повністю зникають, коли зразок, отриманий в етанолі, нагрівали до $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Для обох зразків в ІЧ-спектрах відсутні активні моди від Cu_2O , це доводить, що зразки містять чисту фазу CuO з моноклінною структурою.

Дослідження оптичних властивостей рентгенівські однофазних наноструктур CuO проводили шляхом реєстрації спектрів поглинання в УФ-видимому діапазоні. Спектри поглинання зразків, синтезованих у чистій воді, етанолі та їх суміші (50% об./об.), містять широкі піки поглинання (рис. 1.16 а). З графіків Таука $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ (рис. 1.16 б) визначена ширина забороненої зони матеріала. Встановлено, що значення E_g збільшується від 2,20 до 2,65 eV, коли реакційний розчинник змінюється з чистої води на чистий етанол. Тому, наночастилки CuO отримані в етанолі матимуть кращу фотокаталітичну активність, ніж отримані у воді.

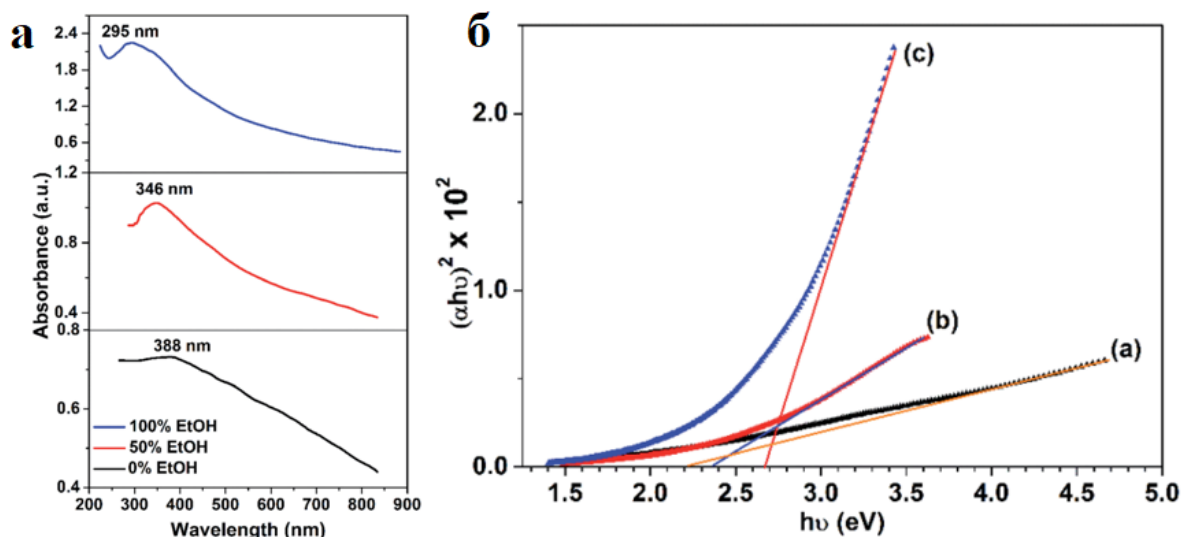


Рисунок 1.16 – Спектри поглинання (а) та графіки Таука (б) зразків CuO, виготовлених у розчинах з різним вмістом етанолу

У дослідженні [118] автори вивчали вплив термічного відпалу після осадження на властивості плівок оксиду міді. Плівки були хімічно нанесені на скляні підкладки шляхом центрифугування (методом спін-коатінга). Розчин для осадження тонких шарів готували шляхом розчинення ацетату міді $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в етанолі. Отримані зразки відпалювали на повітрі при атмосферному тиску та при різних температурах що змінювалися від 200 °C до 600 °C.

Дифрактограми від щойно осаджених та відпалених плівок CuO наведено на рис. 1.17 а. Зі спектрів видно, що всі зразки мають полікристалічну структуру. Дифрактограми містять два яскраво виражені піки майже однакової інтенсивності на кутах дифракції 35,6° і 38,7°. Ці піки були віднесені до відбивань від кристалографічних площин (111)/(002) і (111)/(200), що вказує на те, що шари CuO містили фазу тенориту. Кристалічність тонких плівок покращувалася зі збільшенням температури відпалу. Також, утворення теноритної фази було підтверджено шляхом зняття раманівських спектрів (рис. 1.17 б) від зразків.

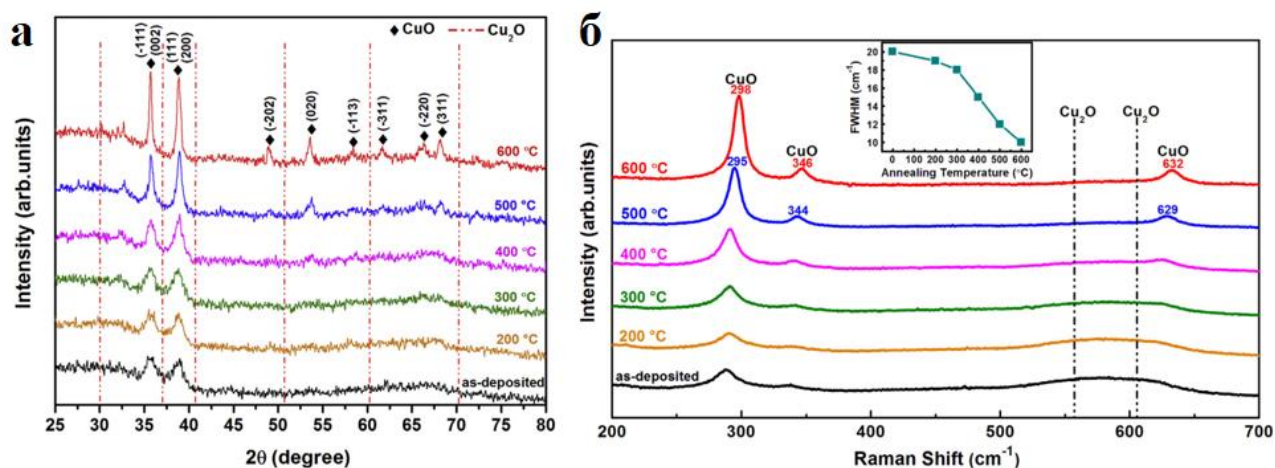


Рисунок 1.17 – Дифрактограми (а) та рамановські спектри (б) від плівок CuO, відпалених при різних температурах

На рис. 1.18 наведено зображення поверхні плівок, що були нанесені та відпалені при 600 °C відповідно, та результати їх енергодисперсійного аналізу, який підтверджує наявність в складі шарів міді та кисню. Слід відзначити, що морфологія поверхні зразків покращувалась при відпалі після осадження. Встановлено, що зерна плівок були однородними та сферичними. Товщина плівок знайдена з SEM-зображень їх поперечного перерізу складала 520 нм. Середній розмір зерен плівок, відпалених при 600 °C складав 50 нм.

Морфологію поверхні плівок та її шорсткість досліджували за допомогою методу атомно-силової мікроскопії (АСМ) (рис. 1.19). Осаджена плівка мала дуже гладку поверхню зі середньоквадратичною шорсткістю 1,1 нм, і складалася з дуже дрібних зерен. З аналізу АСМ зображень, розмір зерна для плівки, відпаленої при 600 °C, було оцінено в діапазоні (50-70) нм.

Оптичні властивості плівок були досліджені за допомогою вимірювань спектрів оптичного пропускання та відбиття (рис. 16). Шари добре поглинали випромінювання у видимій області та були прозорі в ближній інфрачервоній області, їх середній коефіцієнт пропускання становив близько 70%. Значення ширини забороненої зони для зразків були оцінені в діапазоні (1,93–2,08) eV. Зі збільшенням температури відпалу значення забороненої зони матеріалу зменшувалось.

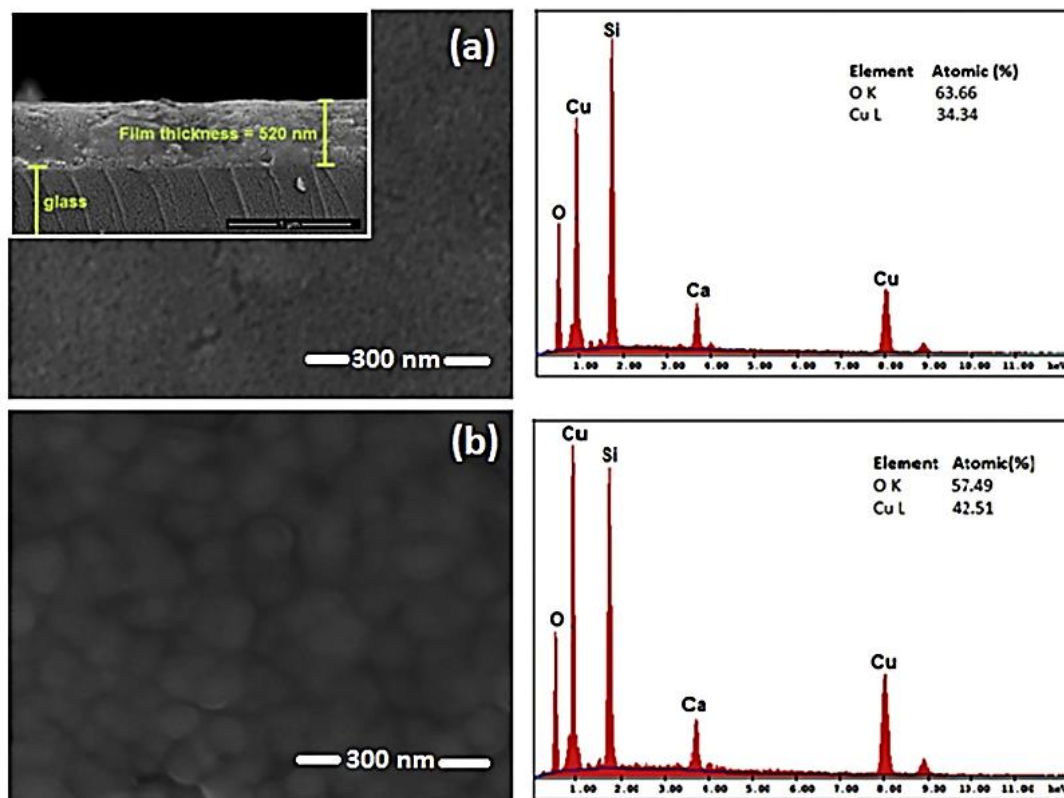


Рисунок 1.18 – FESEM зображення та енергодисперсійний аналіз щойно осадженої (а) та відпаленої (б) при 600 °С плівки CuO. На вставці показано зображення поперечного перерізу нанесеної плівки

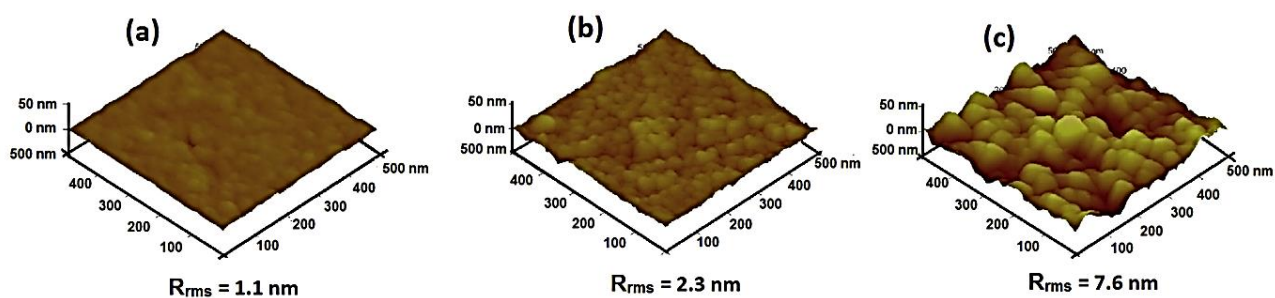


Рисунок 1.19 – 3D АСМ-зображення поверхні (а) щойно осадженої тонкої плівки та плівок, відпалених при різних температурах (б) 400 °С і (в) 600 °С

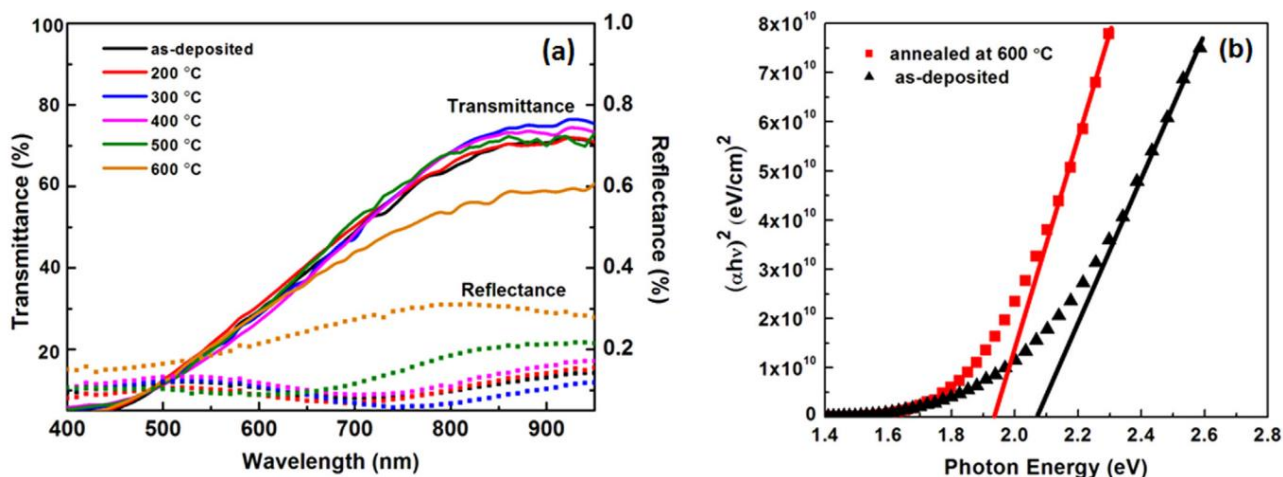


Рисунок 1.20 – Спектри пропускання та відбиття щойно осаджених і відпалених при різних температурах плівок (а). Діаграма Таука для осаджених і відпалених при 600 °С шарів (b)

Раман є ефективним методом визначення фазового складу та якості структури різних матеріалів. Відомо, що оксид міді – це сполука, що кристалізується в моноклінну кристалічну структуру, що описується просторовою групою C_2^h ($C 2/c$), де іони Cu^{2+} мають чотири зв'язки з киснем [119,120]. Сполука має чотириатомну кристаллографічну комірку але містить лише два атома в примітивній комірці. Таким чином, у сполуці можливо існування 12 коливальних мод. Два атоми міді в примітивній комірці знаходяться в станах з симетрією, що описується C_1 (2) та атом кисню в C_2 (2) [119].

Оптичні фононні моди сполуки відносно центру зони задаються виразом $\Gamma_{RA} = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$, де Γ ступінь свободи коливань, A_u та B_u відповідають інфрачервоним модам; A_g та B_g відповідають раманівським модам. Як результат, маємо шість інфрачервоних активних мод ($3A_u + 3B_u$), три з яких відносяться до акустичних коливань (моди $A_u + 2B_u$), а три до раманівського розсіювання (моди $A_g + 2B_g$) [121–123]

1.4 Структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні властивості та хімічний склад нелегованих і легуваних нанокристалів та плівок ZnO

Відомо, що введення легуючих домішок до кристалічної ґратки напівпровідникових матеріалів є одним із ефективних способів контролю його електричних та оптичних властивостей. Для збільшення концентрації основних носіїв заряду, та, як наслідок, зменшення питомого опору наноструктури та плівки ZnO звичайно легують атомами Al, Ga, In [124–127], F, Cl [126,128,129], тощо, які донорними домішками. Важливою науковою задачею є одержання оксиду цинку з дірковим типом провідності [130,131]. Слід відзначити, що легування оксиду атомами азоту (N) дозволяє змінити тип провідності матеріалу [132–134], що є перспективним для створення приладів електроніки на основі гетеропереходів.

У роботі [135] вперше описано процес синтезу наночастинок ZnO, легуваних Al (AZO), методом спалювання розчину з використанням лейцину ($C_6H_{13}NO_2$) як палива. Вміст алюмінію в матеріалі при цьому був різний: 1 %, 3 %, 5 %, 7 %, 9 %.

Структурні дані одержані авторами [135] демонструють утворення полікристалічних, однофазних нанорозмірних частинок, що можна пояснити екзотермічністю окисно-відновної суміші окислювач-паливо (рис. 1.21). Встановлено, що параметри ґратки матеріалу зменшувались зі збільшенням концентрації Al.

Знімки поверхні сформованих зразків (рис. 1.22) свідчать про високу агломерацію зерен, наявність мікропор і пустот. Зерна мають сферичну форму і є нанорозмірними. Встановлено, що розмір зерен наночастинок зменшується зі збільшенням концентрації Al від 19,7 нм до 13,5 нм, а їх злиття свідчить про погіршення структури ZnO при цьому.

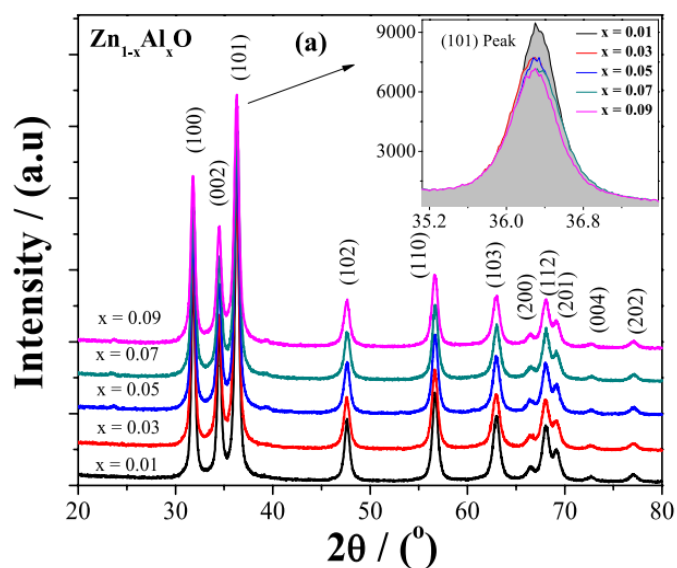


Рисунок 1.21 – Дифрактограми від наночастинок AZO; на вставці збільшений пік (101)

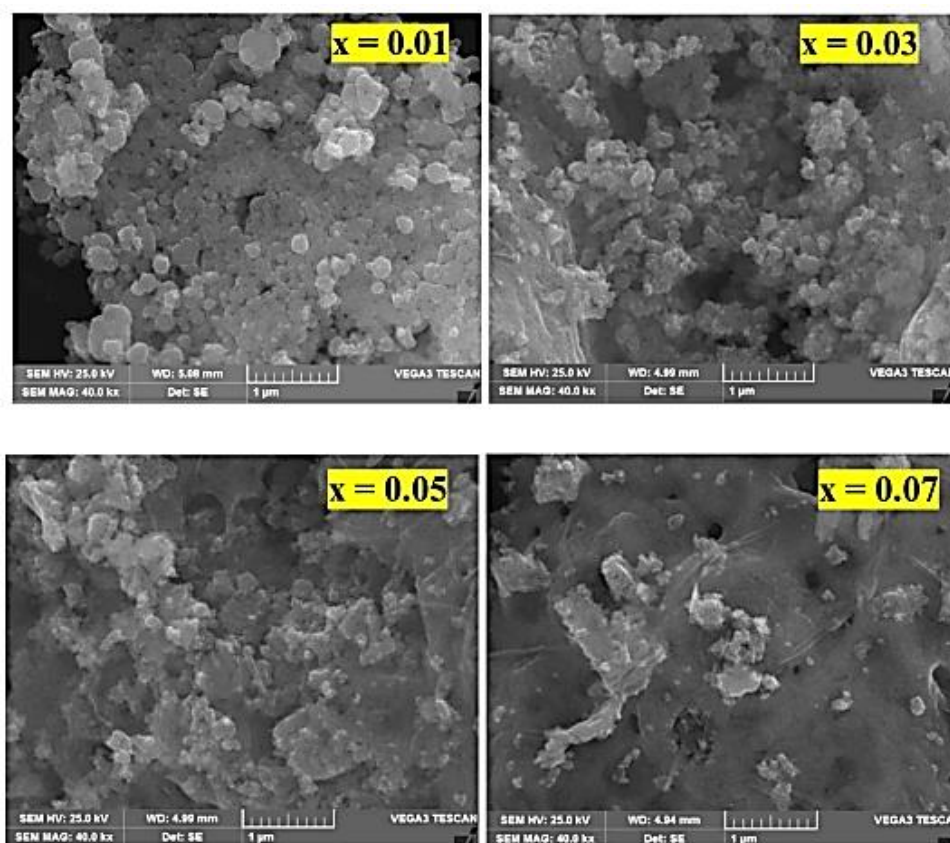


Рисунок 1.22 – SEM мікрофотографії наночастинок AZO з різним рівнем легування алюмінієм

На ІЧ спектрах Фур'є (рис. 1.23) від наночастинок виявляється сильне поглинання зв'язане з вібраційним зв'язком розтягіння Zn–O, яке збільшується зі збільшенням концентрації Al. Також слід відмітити, що інтенсивність валентного коливання Zn–O зменшувалася з підвищенням концентрації Al.

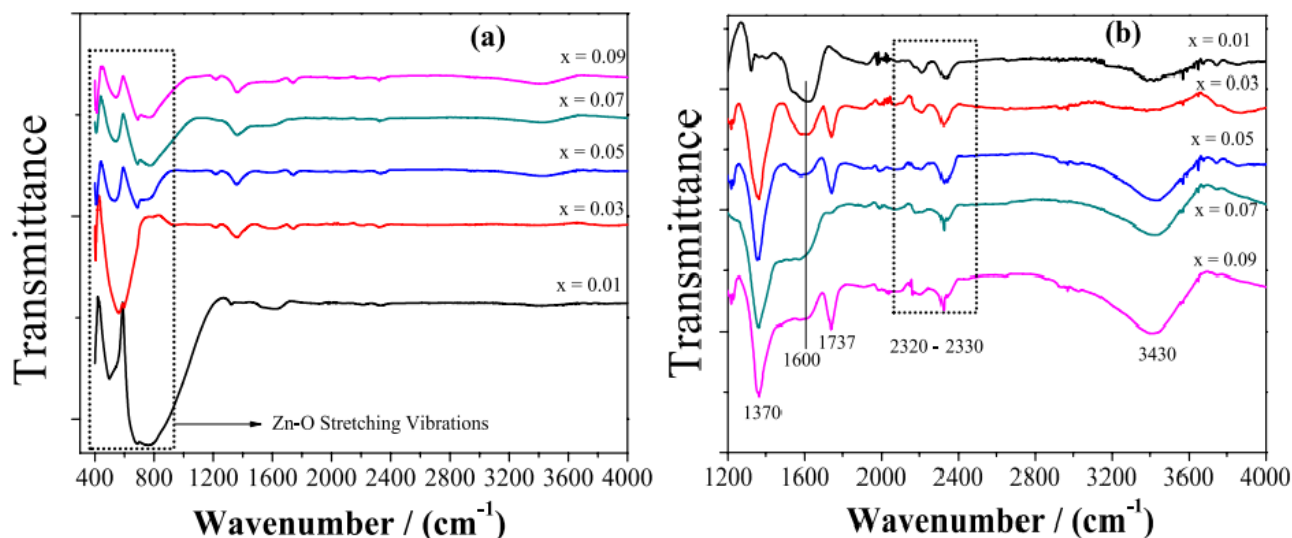


Рисунок 1.23 – ІФ спектри від наночастинок AZO

Автори роботи [136] отримували наночастинки ZnO (AZO, Al: 1–7 ат. %), які після цього успішно нанесені на скляні підкладки за допомогою золь-гель процесу. Наночастинки ZnO:Al при концентрації Al до 5 ат% мали нанорозмірну полікристалічну структуру з переважною орієнтацією в С-площині (рис. 1.24). В AZO (7 ат. %) спостерігалися нижчі дифракційні піки. Розмір кристалітів, розрахований за XRD, становив (38,7–43,5) нм. SEM показав сферичні наночастинки за формою з гладкою поверхнею.

З SEM зображень (рис. 1.25 a-d) добре видно, що отримані наночастинки мають сферичну форму з гладкою поверхнею. При цьому форма та морфологія наночастинок змінюються зі збільшенням концентрації Al. На раманівських спектрах (рис. 1.25 e) піків вторинних фаз виявлено не було, що свідчить про те, що іони Al включені в ґратку ZnO. Це підтверджує результати рентгенівської дифракції.

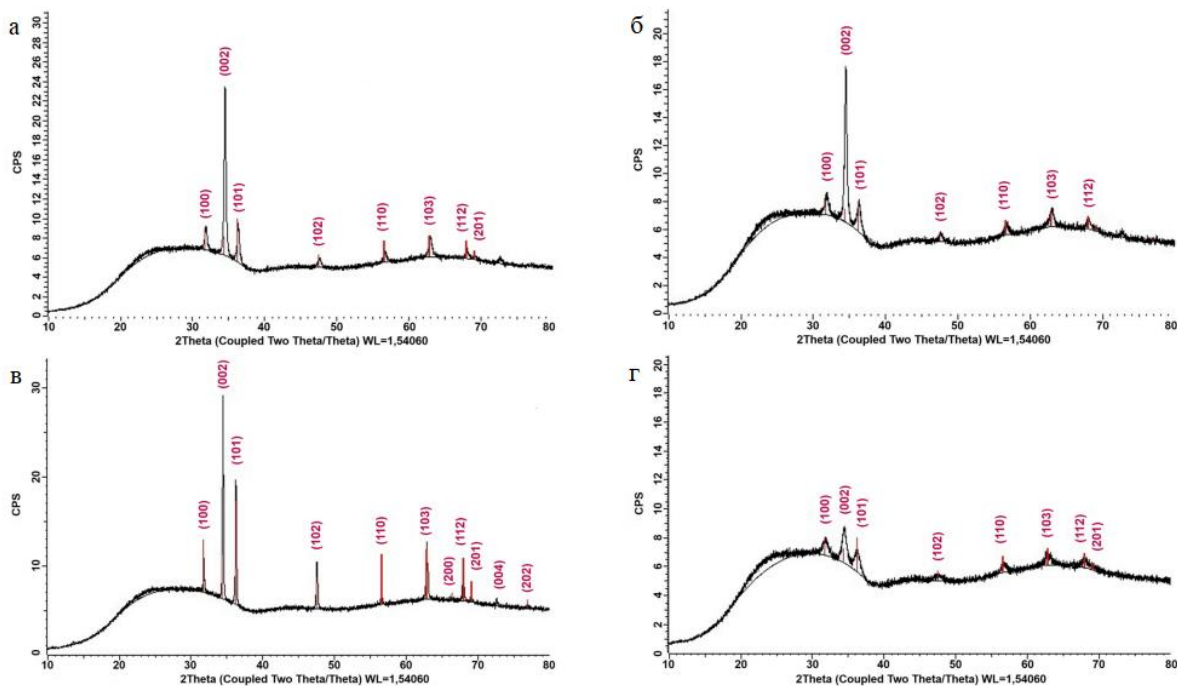


Рисунок 1.24 – Дифрактограми від наночастинок AZO з різним вмістом Al:
1 % (а), 3 % (б), 5 % (в), 7 % (г)

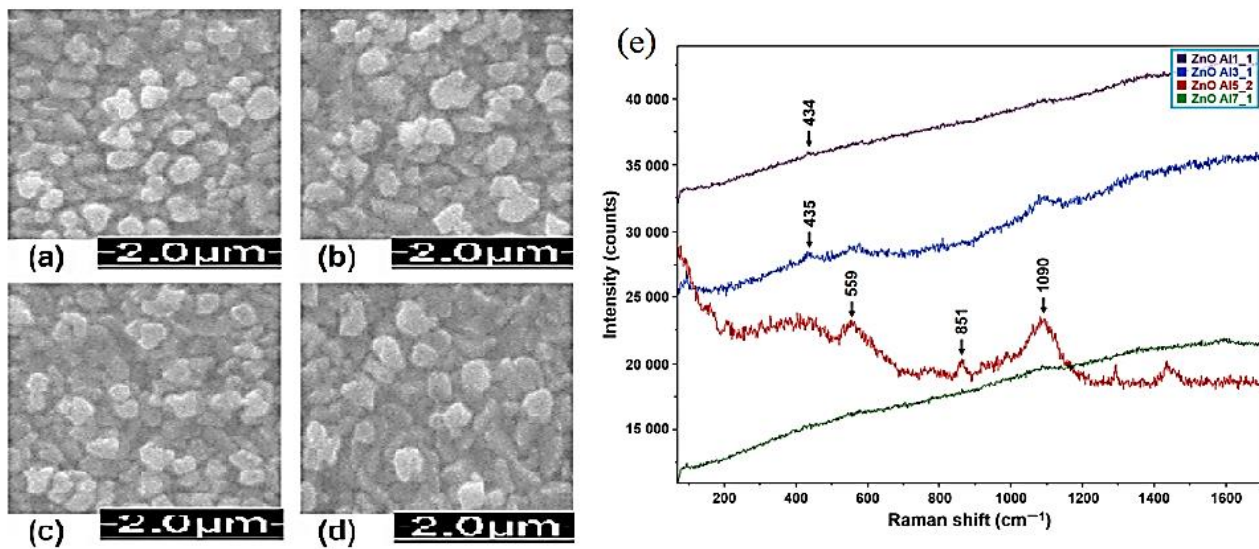


Рисунок 1.25 – СЕМ зображення наночастинок AZO з різним вмістом Al (a-d),
раманівські спектри від них (e)

При використанні для одержання наноструктур чи плівок ZnO методу спреї-піролізу властивості конденсатів залежать від вибору прекурсорів та фізико-хімічних умов нанесення тонких шарів [137]. В таблиці 1.2 наведено результати узагальнення результатів з вибору прекурсорів та умов одержання плівок різними авторами.

Таблиця 1.2 - Прекурсори та фізико-технічні умови нанесення плівок оксиду цинку методом спреї-піролізу

№ п/п	Початковий прекурсор	Розчинник	Концентрація, М	Температура підкладки, T_s , °C	Тип підкладки	Посилання
Одержання плівок ZnO						
1	Хлорид цинку (ZnCl ₂)	H ₂ O	0,10	350-550	кремній, скло	[138]
		H ₂ O	0,10	500	скло	[139]
		H ₂ O	0,10-0,30	250-450	скло	[140]
2	Гексагідрат нітрат цинку (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	H ₂ O	0,30	180-450	скло	[141]
3	Дигідрат ацетат цинку (Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O)	H ₂ O	0,004	300	скло	[142]
4	Ацетат цинку Zn(CH ₃ COO) ₂	H ₂ O + CH ₃ OH (метанол)	0,20	420	скло	[143]
		H ₂ O	0,50	180-450	скло	[144]
		H ₂ O	0,10	350	скло	[145]

Подальша увага у огляді буде приділена полікристалічним плівкам сполук ZnO, одержаних методом спреї-піролізу, та наночастинок синтезованих колоїдним методом.

При багатьох використаннях плівок ZnO важливою є орієнтація росту їх кристалітів, тому дослідження текстури плівок є важливою матеріалознавчою задачею. Авторами робіт [146–148] за допомогою методу побудови полюсних фігур було встановлено, що переважальна орієнтація росту кристалітів в плівках ZnO суттєвим чином залежить від умов нанесення шарів та, як правило,

лежить у напрямках [101], [100] або [002]. Так в [147] при температурі підкладки $T_s > 317$ °C у тонких шарах спостерігалась зміна переважальної текстури росту з напрямку [101] на [002], тобто кристаліти змінювали орієнтацію росту на напрям паралельний осі С кристалічної ґратки оксиду. Така зміна осі текстури пояснюється різною швидкістю росту кристалітів у різних кристалографічних напрямках, та різною енергією площин. Відомо, що кристалічна площина (002) в оксиді цинку має найменшу поверхневу енергію, тому кристаліти в термодинамічно рівноважних умовах змінюють орієнтацію росту на напрям [002], що мінімізує поверхневу енергію плівок [148, 149].

Структурні та субструктурні властивості плівок ZnO визначають їх структурно залежні електричні та оптичні характеристики, здійснюючи у подальшому значний вплив на функціональні характеристики приладів на їх основі. У зв'язку з цим їх вивчення є важливою задачею. Так, наприклад, ширина забороненої зони оксиду цинку може бути суттєво збільшена шляхом використання нанокристалічних шарів з розміром зерен менше 100 нм, що веде до прояву квантово-розмірних ефектів [150].

Зміна температури підкладки ($T_s = (207-500)$ °C) при нанесенні плівок ZnO, як встановлено в [143,147], веде до збільшення середнього розміру ОКР в діапазоні $L = (13-32)$ нм, зміни рівня мікрореформацій - $\varepsilon = (1,3-4,0) \cdot 10^{-3}$, мікронапружень - $\sigma = (1,4 - 1,8)$ ГПа та густини дислокацій - $\rho = (9,5-47,6) \cdot 10^{14}$ лін/м².

Дослідження елементного складу плівок ZnO, нанесених методом спреї-піролізу, дозволили встановити, що в сполучі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Це пояснюється дифузією атомів цинку в підкладку [147] та процесами хемосорбції атомів кисню із газової фази по межах зерен, що найбільше проявляється при використанні повітря як газу носія. Так, авторами [142] були одержані наступні значення елементного складу для плівок одержаних розпилення прекурсору $C_{Zn} = 47,25$ ат. %, $C_O = 52,75$ ат. %. При цьому, як було показано авторами роботи [151], збільшення температури підкладки (T_s) від 350 °C до 450 °C приводить до покращення

стехіометрії шарів, $C_{Zn} = (40,45-43,21)$ ат. %, $C_O = (43,33-49,33)$ ат. %, але подальше збільшення T_s суттєво погіршує стехіометрію матеріалу $C_{Zn} = (27,81)$ ат. %, $C_O = (46,02)$ ат. %.

Для застосування у оптоелектроніці та геліоенергетиці важливим є контроль оптичних характеристик плівок ZnO. Відомо, що оптичні характеристики цих шарів визначаються їх елементним складом, морфологічними, структурними та субструктурними особливостями, які в свою чергу визначаються фізико-технологічними умовами нанесення матеріалу. Так, в роботах [152,153] при $T_s = (200-320)$ °C одержані плівки ZnO, що мали високі значення коефіцієнту пропускання $T = (80-90)$ % при довжині хвилі світла $\lambda > 400$ нм. Авторами роботи [152] спостерігалось різке зменшення цієї величини при $\lambda = 370$ нм ($T_s = 200$ °C) та $\lambda = 380$ нм ($T_s = 300$ °C), що пояснювалось авторами зміною стехіометрії оксиду. Збільшення температури осадження T_s приводило до зменшення ширини забороненої зони сполуки $E_g = (3,33-3,31)$ eV, що було пояснено зменшенням розмірів кристалітів, надлишку атомів цинку при дефіциті атомів кисню [152] та зниженням рівня мікронапружень матеріалу плівок [153]. Відомо, що виникнення саме мікронапружень стиснення приводить до збільшення ширини забороненої зони оксиду внаслідок збільшення сили відштовхування між орбіталями Zn 4s та O 2p.

Ефективним методом дослідження фазового складу та якості структури плівкових матеріалів, що доповнює рентгеноструктурний аналіз є раманівська спектроскопія. Кристалічна ґратка ZnO вюртцитного типу при своїх коливаннях дає три акустичні моди (1LA, 2TA) та дев'ять оптичних фононних мод (3LO, 6TO) [154]. В точці Γ зони Бріллюена оптичні моди описуються співвідношенням $\Gamma_{\text{опт}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Моди B_1 є такими, що не виявляються за допомогою інфрачервоної та раманівської спектроскопії. При цьому моди E_2 є раман-активними. Існування елементарної ґратки з гексагональною структурою в плівках ZnO звичайно підтверджується присутністю на спектрах декількох мод $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, E_2^{high} та $A_1(\text{LO})$ при частотах раманівського зміщення 378 см^{-1} , 410 см^{-1} , $(437-438) \text{ см}^{-1}$, 575 см^{-1}

відповідно. Збільшення температури осадження веде до збільшення інтенсивності та зменшення півширини спектральних піків [154,155], що свідчить про покращення кристалічної якості плівок. Важливим для дослідження залишкових мікронапружень у тонких шарах за раманівськими спектрами є положення моди E_2 . Її зміщення у сторону менших раманівських частот відносно значень характерних для масивного матеріалу (437 см^{-1}) свідчить про присутність у матеріалі розтягувальних мікронапружень, в той час як зміщення до більших частот – мікронапружень стиснення [155].

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика синтезу наночастинок оксидів металів та створення чорнил на їх основі

Процеси синтезу неорганічних наночастинок з однаковими морфологією (розмірами і формою), елементним та фазовим складом є складним науковим і технологічним завданням. Перспективним і відносно дешевим способом створення нанокристалітів оксидних сполук, а в подальшому чорнил на основі їх суспензій, є колоїдний метод, оскільки саме він дозволяє синтезувати наноматеріали із заданими і контрольованими характеристиками. В процесі такого синтезу спочатку відбувається утворення мономерів шляхом розчинення початкових прекурсорів, як правило солей металів, в органічних сполуках (первинних амінах, деценах, ненасичених жирних кислотах тощо) в інертній атмосфері, з наступним нагріванням такої реакційної системи до температур, при яких відбуваються процеси зародкоутворення відповідних сполук та подальший ріст кристалітів стабілізованих ПАВ. Для формування чорнил на основі колоїдних наночастинок нами використовувались малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування (звичайно до 373 К, гексан, вода, ацетон), які при нагріванні швидко випаровуються та не розкладаються на побічні продукти. Це дає можливість наносити наноструктуровані плівки на підкладки різного типу, включаючи гнучкі, ефективно видалити з них залишки прекурсорів, що забруднюють напівпровідниковий матеріал, а сам процес одержання тонких шарів зробити енергоощадним. Для контролю такого важливого параметру чорнил, як змочування поверхні та їх в'язкість, перспективним в якості складової розчинів є використання високомолекулярних сполук (наприклад, полівінілового спирту) [156].

Для синтезу наночастинок оксидних сполук колоїдним методом нами використана лабораторна установка, яка складається з реакційної колби, лінії Шленка, колбонагрівача з магнітним перемішувачем, мікроконтроллерного

блоку для регулювання температури в реакційній колбі, вакуумної пастки у вигляді колби Дьюара, що наповнюється рідким азотом, форвакуумного насосу та балону з інертним газом (рис.2.1).

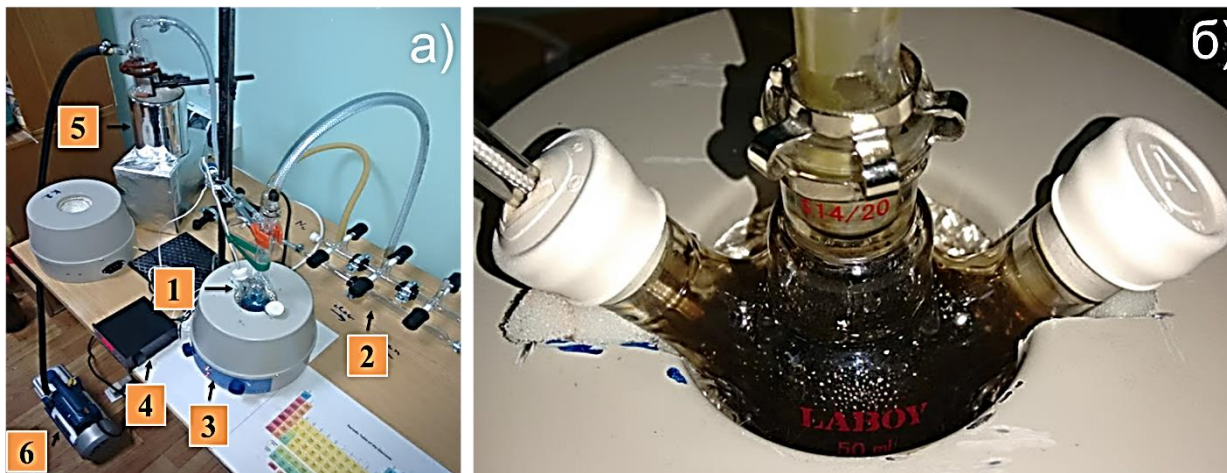


Рисунок 2.1 – Установа для колоїдного синтезу наночастинок, що складається з реакційної системи (1), лінії Шленка (2), нагрівача колби і змішувача (3), блоку регулювання температури (4), вакуумної пастки у вигляді колби Дьюара (5) і форвакуумного насосу (6) (а); вигляд реакційної системи з синтезованими наночастинками (б)

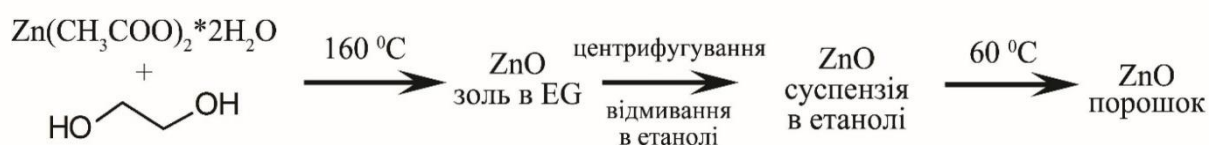
Реакційна система для синтезу наночастинок містить початкові прекурсори, органічні розчинники та ПАР. Довготривала колоїдна стабільність синтезованих частинок може підтримуватися як в полярних (наприклад, вода, етанол, ізопропанол) так і в неполярних (гексан, толуол, хлороформ) розчинниках, в залежності від типу ПАР. Останнім етапом процесу є відокремлення наночастинок від розчинників, що веде до утворення матеріалу в сухому, порошкоподібному вигляді. Таким чином, один цикл колоїдного синтезу складається з процесів ядроутворення, етапів росту кристалітів та процесу очищення суспензії наночастинок від реакційної суміші. В подальшому можуть бути створені чорнила з контрольованою концентрацією наночастинок на основі малотоксичних розчинників.

Наночастинки ZnO, як на основі нелегованого так і легovanого домішками Al, Ga, Cu матеріалу, були синтезовані нами з використанням методу колоїдного синтезу описаного у роботі [157] з використанням установки представленої на рис. 2.1. Як реакційне середовище нами використаний етиленгліколь (ЕГ). Синтез проводили з різною концентрацією вихідної солі. Наважку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ різної ваги та 10 мл ЕГ розміщували у тригорлій колбі на 50 мл. В центральному отворі розміщували зворотний холодильник, а в боковий термopару з'єднану з терморегулятором. Третій отвір закривали резиноювою пробкою та, при необхідності, використовували для відбору проб наночастинок на аналіз. Одержану суміш нагрівали в колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоноювою мішалкою. Після досягнення температури 160 °C суміш витримували 60 хв.

Аналогічно був проведений синтез з оптимальним вмістом ацетату цінку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 моль в 10 мл ЕГ. Відбір проб наночастинок проводили з різним часом витримки ($t = 30, 60, 120, 180$ хв). При синтезі наноструктурний ZnO утворюється в результаті реакції розкладання за хімічним рівнянням:



У подальшому отриману суміш охолоджували до кімнатної температури та за допомогою центрифугування відділяли синтезований продукт від органічної складової (ЕГ). Залишки ЕГ відмивали етанолом з наступним центрифугуванням. Відмиті наночастинки оксиду сушили при температурі 60 °C упродовж 24 год. Схематично процес одержання сухого порошку ZnO можна представити таким чином:



При синтезі зразків ZnO:Al було взято солі $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та $Al(NO_3)_3 \cdot 10H_2O$ загальною кількістю речовини 0,01 моль з мольною часткою солі алюмінію 1, 2, 3, 5, 7 та 10 %, в свою чергу для синтезу ZnO:In використовувалися солі $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та $InCl_3 \cdot 3H_2O$ загальною кількістю речовини 0,01 моль з мольною часткою солі індію 1, 2, 3, 5, 7 та 10 %.

Для створення прекурсорів для синтезу матеріалу легованого міддю, було приготовано водні розчини $Zn(CH_3COO)_2$ та $Cu(CH_3COO)_2$ з молярними концентраціями 0,5 та 0,25 моль/л в мірних колбах на 100 мл. На другому етапі проводили змішування приготованих розчинів. Дану процедуру проводили на магнітній мішалці в скляному стакані на 50 мл з перемішуванням тефлоновою мішалкою. Мірними піпетками відбирали необхідні об'єми розчинів та вносили в стакан. В результаті одержували прозорі молекулярні розчини з вмістом Купруму по відношенню до Цинку 1, 3, 5, 7, 10 мол. %.

Для створення чорнил, синтезований наноматеріал в подальшому був диспергований у воді. Для збільшення в'язкості та змочувальної здатності чорнил до утвореної суспензії наноматеріалів додавався етиленгліколь.

Пробірки з суспензіями синтезованих наночастинок ZnO, легованого різними домішками, після заміщення ПАВ зображені на рисунку 2.2.

Наночастинки Zn_2SnO_4 були одержані методом гідротермального синтезу. Спочатку окремо готували розчини трьох вихідних компонентів. Для цього, розчиняли 0,02 моль $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в 30 мл води в хімічному стакані об'ємом 250 мл. В іншому стакані одержували розчин $SnCl_4$, розчинивши 0,01 моль $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в 30 мл дистильованої води. Третій розчин був отриманий розчиненням 0,08 моль КОН в 15 мл дистильованої води.

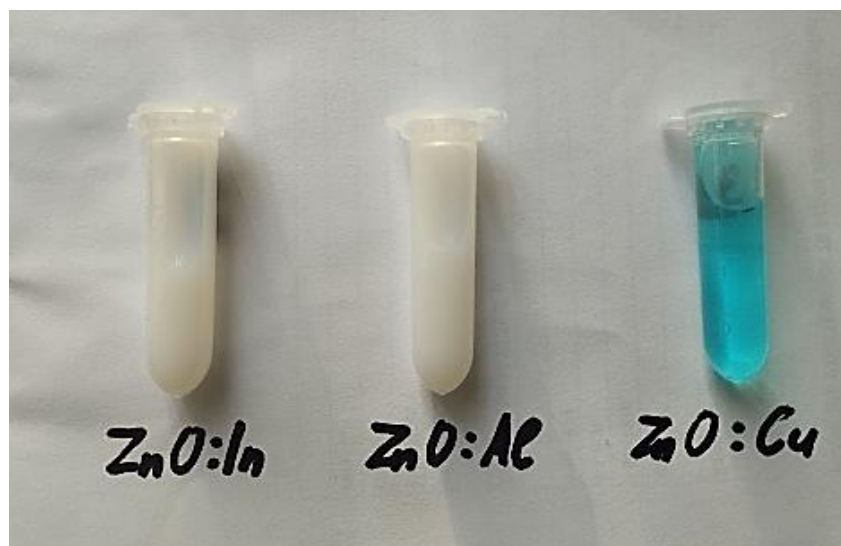


Рисунок 2.2 – Пробірки з чорнилами на основі суспензій синтезованих наночастинок ZnO, легованого різними домішками, після заміщення ПАВ на малотоксичні розчинники

Потім проводили змішування першого та другого розчинів в умовах перемішування тефлоновим стрижнем на магнітній мішалці протягом 5 хв. До утвореного гелю по краплинах додавали розчин калій гідроксиду продовжуючи інтенсивне перемішування протягом 15 хв.

Одержаний гель поміщали в сталевий автоклав з тефлоновою вставкою об'ємом 100 мл та нагрівали в муфельній печі до 200 °C протягом (20 – 24) год. Після витримки охолоджували автоклав у печі до кімнатної температури. Утворений продукт відділяли від реакційного розчину методом центрифугування з наступним триразовим відмиванням дистильованою водою. Одержані наночастинок Zn_2SnO_4 диспергували в дистильованій воді витримуючи зразки 5 хв. в ультразвуковій ванні з частотою 40 кГц.

2.2 Експериментальне обладнання і методика нанесення плівок оксидів металів

Плівки сполук ZnO, CuO, Zn_2SnO_4 , як нелегованих так і легованих, були нанесені методом пульсуючого спреї-піролізу з початкових прекурсорів за допомогою лабораторної установки представленої на рис. 2.3. Вона складається

з розпилювального пістолету з резервуаром для початкового прекурсору (1), сопла (2) для його диспергування, мікроконтролерного блоку (3), що дозволяє контролювати процес розпилення, а саме задавати кількість циклів розпилення, тобто його час та паузи між циклами. До пістолету підключено компресор з регулятором тиску (4), що створює повітряний потік для перенесення диспергованого прекурсору до поверхні нагрітої підкладки.

Між пістолетом та компресором встановлений електромагнітний клапан (5), в якому режими відкриття/закриття контролюються за допомогою мікроконтролерного блоку (3). Нагрів підкладки до встановлених температур здійснюється за допомогою лабораторної плитки з керамічним покриттям, при чому температура підкладки реєструється за допомогою вбудованої в плитку термопари.

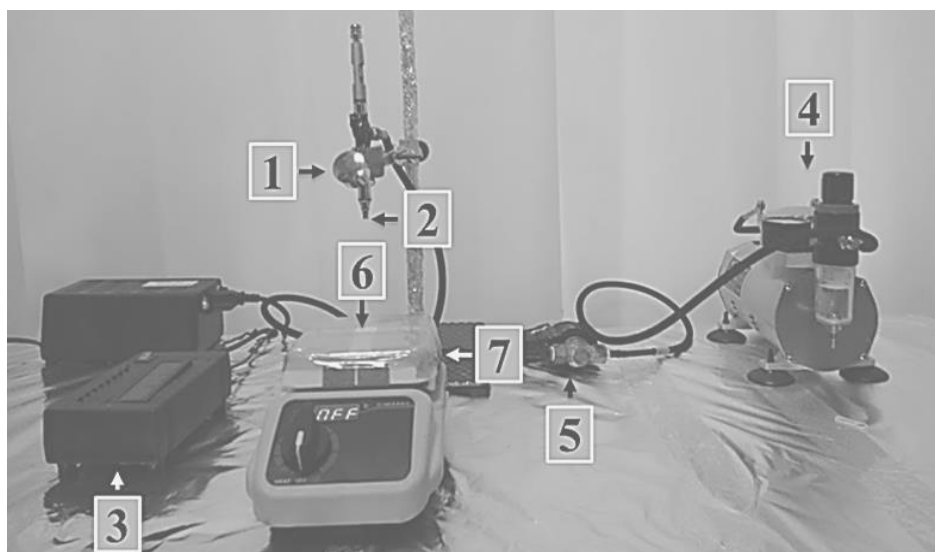


Рисунок 2.3 – Експериментальна установка для нанесення плівок оксидів металів, методом пульсуючого спреї-піролізу: 1 – розпилювальний пістолет з резервуаром для прекурсору, 2 – сопло, 3 – мікроконтролерний блок, 4 – компресор, 5 – електромагнітний клапан, 6 – підкладка, 7 – плита для нагрівання підкладки [158,159]

Для нанесення нелегованих шарів ZnO як прекурсор було взято розчин дигідрат ацетату цинку ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та дистильованої води з концентрацією 0,2 М. Для збільшення розчинності прекурсору до початкового розчину додавалося декілька крапель соляної кислоти (HCl, 10 % водного розчину). Це дозволило уникнути утворення осаду молекулярних комплексів цинку оскільки кислотність розчину рН підтримувалася в межах (6-7).

Плівки ZnO леговані Cu були нанесені методом спреї-піролізу з молекулярних розчинів. Як розчинник використана дистильована вода. На першому етапі готували молекулярні розчини окремих компонентів. Так, були виготовлені водні розчини $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ з молярними концентраціями 0,5 та 0,25 моль/л. На другому етапі проводили змішування цих розчинів. Дану процедуру проводили на магнітній мішалці в скляному стакані на 50 мл з перемішуванням тефлоновою мішалкою. Мірними піпетками відбирали необхідні об'єми розчинів та вносили в стакан. В результаті одержували прозорі молекулярні розчини з вмістом Міді по відношенню до Цинку 1, 3, 5, 7, 10 мол. %.

На третьому етапі використовували одержані розчини для спреї-піролізу. Розпилення розчину проводили на нагріту до температури 350 °C підкладку з використанням автоматичного аерографа під тиском 2 атм. з відстані 10 см та використанням аргону як газу-носія.

Нанесення тонких шарів оксидів проводилось на неорієнтовані скляні підкладки розміром (25x25x1) мм³, які були попередньо очищені в ультразвуковій ванні за допомогою етилового та ізопропилового спиртів, ацетону та деіонізованої води протягом 10 хв. У випадку одержання плівок ZnO температура підкладки змінювалась у діапазоні $T_s = (200-400) \text{ }^\circ\text{C}$ з кроком $\Delta T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Відстань між соплом розпилювача та поверхнею підкладки становила 20 см. Для транспорту диспергованих частинок прекурсору використовувався потік аргону з тиском 0,2 МПа. Для плівок ZnO швидкість нанесення складала 2 мл/хв. Слід відмітити, що для формування плівок оксидів

без перенасичення прекурсору біля поверхні нагрітої підкладки розпилення проводилося циклічно (один розпил в 3 с).

В наш час 2D та 3D друк розглядаються як перспективні та дешеві методи одержання елементів електронних приладів. Вони відносяться до розряду хімічних методів. Це доступна, економічна, гнучка та безвідходна технологія, що легко масштабується та дозволяє суттєво спростити процедуру створення приладів електроніки та знизити їх вартість [160,161]. Для нанесення плівок 2D друком найчастіше використовуються звичайні струменеві принтери, в яких традиційна фарба замінюється на наночорнила (nanoinks). Вони звичайно створюються на основі суспензії наночастинок металів, напівпровідників або діелектриків, розміщених в екологічно безпечних органічних розчинниках або водному середовищі [160]. Використання 3D принтерів наряду з двовимірними структурами дозволяє одержувати зразки більш складної форми. Сьогодні запропоновано декілька технік друку плівок: трафаретний друк, струменевий друк, друк гравіруванням, рапельне нанесення (Blade coating), нанесення тонких шарів розпилюванням прекурсорів (спрей метод) тощо.

Для друку плівок чорнилами на основі суспензій наночастинок оксидних сполук нами було модифіковано раніше розроблений 3D принтер та створена приставка до нього. Це дозволило друкувати плівкові елементи електронних схем будь якої форми на поверхнях з матеріалів, що змочуються використаними чорнилами. Зображення відповідного принтера та приставки до нього для нанесення плівок наведено на рис. 2.4.

Плівки оксидів були отримані з використанням наступних процедур. Нанесення наночорнил проводилось на скляні підкладки, які були попередньо очищені в ультразвуковій ванні та опромінені ультрафіолетом. У випадку нанесення плівок ZnO температура підкладки становила $T_s = (373) ^\circ\text{C}$. Відстань між шприцем та поверхнею підкладки звичайно становила кілька см. Швидкість нанесення тонких шарів складала 1 плівка/хв. Їх товщина визначалась кількістю проходів головки принтера.

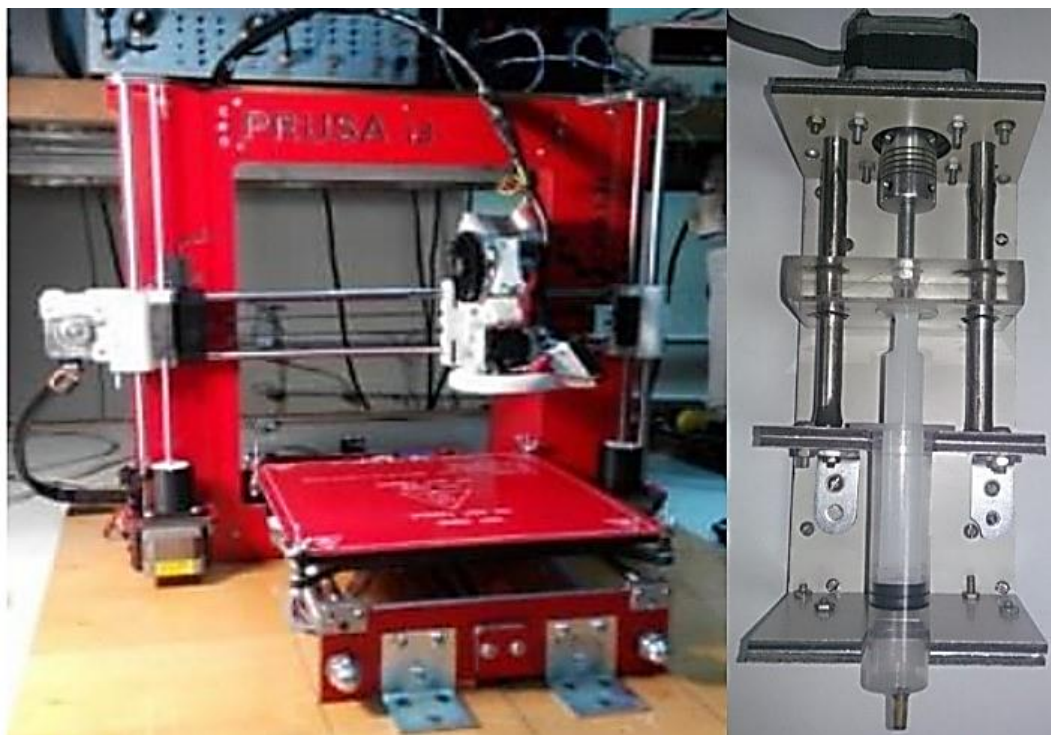


Рисунок 2.4 – 3D принтер та приставка до нього для друку плівок чорнилами на основі суспензій наночастинок оксидних сполук

Приклад друку елементів електронних схем складної форми і плівок чорнилами на основі наночастинок оксиду цинку на склі та на гнучкій поліамідній підкладці наведено на рис. 2.5.

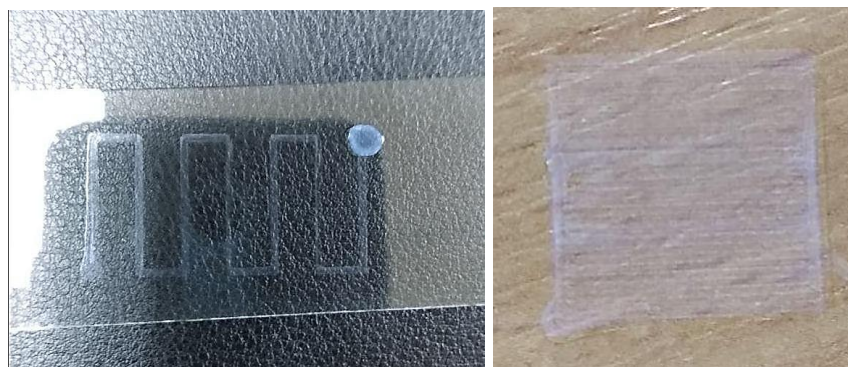


Рисунок 2.5 - Приклад друку чорнилами на основі наночастинок ZnO елементів електронних схем складної форми та суцільних плівок на гнучкій поліамідній підкладці

2.3 Дослідження морфології поверхні та елементного складу наночастинок і плівок оксидів

Морфологічні властивості синтезованих наночастинок були досліджені за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії з використанням мікроскопу СЕЛМІ ПЕМ-125 з прискорювальною напругою 90 кВ.

Дослідження елементного складу плівок оксидів проводилося з використанням сканувального електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-В методом рентгенівського спектрального мікроаналізу (EDAX). При цьому використовувався енергодисперсійний спектрометр AZtecOne з детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc). Визначення концентрацій при цьому проводилися як мінімум у трьох-п'яти точках на поверхні плівки з подальшим усередненням даних. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалося наступне співвідношення [162]:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.1)$$

де A_i – атомна вага i -го елемента;

C_i – атомні та масові концентрації i -го елемента.

Для оцінювання відхилення складу тонких шарів від стехіометрії використовувалося відношення C_A/C_B .

2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження плівок оксидних сполук були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося

фокусування рентгенівського проміння за Брегом–Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження плівок ZnO з вюрцитною структурою – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку плівок Zn₂SnO₄ з кубічною структурою – на інтенсивність піку (111), моноклінної фази CuO – піку (11-1). Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [163].

Якість текстури плівок оцінювалась за методом Харріса [162]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полісна густина визначалась за наступною формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.2)$$

де I_i, I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та для еталону;

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Далі будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) , тобто, індекси Міллера. Ці кути розраховувався для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [162]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}, \quad (2.3)$$

Як еталону неструктурованого зразка використовувалася відпалена шихта.

Розрахунок сталих a кубічної ґратки, a і c гексагональної фази та a , b , c моноклінної фази проводився по положенню $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази Zn_2SnO_4 :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.4)$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази ZnO :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.5)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.6)$$

де відношення c/a вважалось сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$.

Розрахунок сталих моноклінної фази CuO проводився з використанням наступного співвідношення:

$$\frac{2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}, \quad (2.7)$$

де $\beta = 99^{\circ}506'$ [164].

Для відбивання від кристалографічної площини (002) це співвідношення суттєво спрощується, що дозволяє знайти сталу c ґратки оксиду міді.

$$c = \frac{l\lambda}{2 \sin \beta \sin \theta}. \quad (2.8)$$

Аналогічно за відбиванням (020) знайдемо сталу b :

$$b = \frac{k\lambda}{2 \sin \beta \sin \theta}. \quad (2.9)$$

Стала ґратки a розраховувалася за відбиванням (200) з використанням співвідношення:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \beta \sin \theta}. \quad (2.10)$$

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі у відповідності з методикою [163]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ та $a(c) - \cos^2 \theta$.

Для визначення періоду ґратки гексагональної фази плівок ZnO використовувався графічний метод послідовних наближень. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.4)–(2.5) для кожної дифракційної лінії, та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки a та c відбиралися ті з них де внесок доданка з невідомою величиною (a/c , c/a) є мінімальним. Потім з графіків $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки a та c і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення c/a (a/c) використовувалися для нового

розрахунку сталих з рівнянь (2.4) та (2.5). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п'яти), поки одержані значення a , c та c/a не переставали змінюватися.

2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у плівках оксидів за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [165,166]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла–Вільямсона, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [166].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок твердих розчинів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку зразків з гексагональною структурою проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)–(200), (101)–(202) та (002)–(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)–(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)–(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21° для площин (002)–(105)).

У випадку плівок з кубічною структурою розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)–(222) та (200)–(400) кубічної фази.

Для плівок оксиду міді субструктурні характеристики визначалися за фізичною півшириною відбивань від кристалографічних площин (20-2), (202), (11-3) фази CuO, та (111), (200), (220) фази Cu₂O. Відповідні відбивання від оксиду міді вибрані тому, що не перекриваються з іншими відбиваннями, що ускладнило б інтерпретацію результатів.

Крім описаного, рівень мікродеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [166]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.11)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.12)$$

де $t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}$; $c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}$; $\beta_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2}$;

θ_1 та θ_2 – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

B , b , β – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Згідно з [167], за величиною мікродеформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у плівках оксидів.

Усереднена густина дислокацій, що утворюють межі блоків, може бути визначена за наступного співвідношення:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.13)$$

де n – кількість дислокацій на кожній з шести граней блоку.

У випадку, коли дислокації розташовані переважно всередині субзерен, густину дислокацій можна отримати з виразу:

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.14)$$

де F – число, що враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при взаємодії з іншими дислокаціями;

d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі.

Прийнявши $n = F = 1$ за співвідношеннями (2.13), (2.14) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_ε .

Децю інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [168]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.15)$$

Таким чином, співвідношення (2.13) – (2.15) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

Всі процедури з обробки профілю дифракційних ліній: вилучення фону, згладжування, розділення K_α дублету – проводилися з використанням традиційного програмного забезпечення дифрактометра, а саме – пакету прикладних програм DIFWIN.

2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження плівок оксидних сполук проводилися на спектрофотометрі Lasary-722 у діапазоні довжини хвилі $\lambda = 300 - 1000$ нм. Була використана двопроменева схема, що дало можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорої скляної підкладки. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів відбиття світла використовувалась приставка ПЗО–2. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка.

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [169]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.16)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [169]

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R^2) + \left((1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.17)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.18)$$

Для визначення оптичної ширини забороненої зони E_g матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних та непрямозонних матеріалів [170]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (2.19)$$

де A – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі;

$h\nu$ – енергія оптичних квантів;

n – показник ступеня, який визначається механізмом поглинання фотонів у напівпровіднику і для прямозонних матеріалів (ZnO, Cu₂O, Zn₂SnO₄) дорівнює 1/2, а для непрямозонних (CuO) - 2.

З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину забороненої зони прямозонного матеріала, а $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ - непрямозонного.

2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів оксидів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 при кімнатній температурі (297 К). Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання $\lambda = 514,5$ нм, $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 785$ нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий водень. Спектр кожної одержаної плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію [171].

3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ОКСИДІВ, ОДЕРЖАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОЧОРНИЛ

3.1 Синтез та характеристики наночастинок і плівок ZnO

Хімічні методи, такі як гідротермальний синтез, золь-гель метод, спрей-піроліз, спін-коатінг, хімічне осадження з водного розчину та друк за допомогою принтерів у наш час визнані ефективними методами одержання наночастинок і плівок різних функціональних матеріалів електроніки [172–182]. Їх відрізняє від інших відсутність вакууму, низька вартість та енергетичність процесів, можливість масштабування, тощо [173,174]. Зокрема, вони дозволяють наносити тонкі шари напівпровідникових сполук потрібної форми і розмірів на підкладках різного типу, включаючи гнучкі, за задалегідь розробленими масками.

У наш час відбувається технологічна революція пов'язана з початком широкого використання різноманітних принтерів у всіх сферах науки і техніки [183]. Останніми роками найбільш просунуті інститути, університети, та компанії світу активно використовують 2D та 3D друк для створення промислових об'єктів, біооб'єктів, об'єктів побуду тощо. Останнім часом ряд наукових груп розпочав також друкувати елементи гнучкої та прозорої електроніки, оптоелектроніки, електроніки, що носитья, сенсорики, приладів геліоенергетики тощо. Слід зазначити, що технології друку чорнилами на основі металевих наночастинок дозволяє створювати розводку електричних схем, а чорнила на основі напівпровідникових матеріалів - самі функціональні елементи електронних приладів.

В останні роки увагу дослідників привернули до себе оксидні сполуки, які мають унікальне поєднання таких характеристик, як низький питомий опір та високу прозорість у видимій області. Сьогодні вони використовуються при виробництві різних електронних приладів і пристроїв: світлодіодів, елементів гнучкої електроніки, рідкокристалічних дисплеїв, електрохромних панелей,

сенсорних екранів, ФЕП тощо [184–188] Однак фізико-технологічні і матеріалознавчі основи процесу нанесення плівок оксидів металів з використанням хімічних методів, включаючи друк, поки-що не створені.

Для синтезу наночастинок та нанесення плівок у нашій роботі були вибрані наступні напівпровідникові матеріали: нелегований та легований Cu , Al , In ZnO Zn_2SnO_4 та CuO_x . Більшість з цих сполук є прозорими у видимій області спектра, що за нашою думкою дозволить розробити прозорі прилади гнучкої електроніки. Також варто відмітити, що ZnO та Zn_2SnO_4 мають n -тип провідності, а CuO_x , та $\text{ZnO}:\text{Cu}$ p -тип, що дозволяє створювати на основі цих матеріалів гетеропереходи, які є основою великої кількості сучасних електронних приладів.

Таким чином, основною метою роботи на данному етапі було створення чорнил на основі наночастинок оксидів металів, синтезованих колоїдним чи іншими методами, вивчення їх деяких структурних характеристик та пробний друк елементів електронних приладів у вигляді суцільних плівок з використанням принтера. При цьому нами використані такі різновиди друку, як струменевий друк та нанесення тонких шарів розпилюванням прекурсорів (спрей метод).

Для друку, у роботі були розроблені чорнила на основі наночастинок ZnO синтезованих у поліольному середовищі у атмосфері та стабілізованих молекулами полівінілпіролідону. Це дозволило утворити колоїдно стабільні наночастинок оксиду у воді та гексані, суспензія яких у подальшому може бути використана для дво- та тривимірного друку. Більш докладно методика синтезу чорнил на основі наночастинок була описана раніше.

Звичайно плівки, одержані хімічними методами, у подальшому потребують термічної обробки для видалення домішок прекурсорів, використаних для синтезу наночастинок і при створенні чорнил та покращення їх структурних характеристик. Саме тому нами проводилися відпали тонких шарів ZnO при різних фізико-технологічних умовах.

Електронно-мікроскопічні знімки та електроннограми від наночастинок ZnO, синтезованих при різному часі росту (30 хв, 60 хв, 120 хв, 180 хв) наведені на рис. 3.1. З рисунку видно, що зі збільшенням цього часу їх розмір спочатку збільшується з $(12,0 \pm 3,0)$ нм ($\tau = 30$ хв) до $(17,4 \pm 3,0)$ нм ($\tau = 120$ хв), а потім дещо зменшується до $(12,5 \pm 3,0)$ нм ($\tau = 180$ хв). На нашу думку, це пояснюється тим, що при часі $\tau > 120$ хв починається етап дозрівання Освальда наночастинок. Слід відзначити, що на знімку спостерігаються частинки різної форми: квазісферичні, пірамідальні та іншої форми. Аналіз електроннограм показав, що незалежно від часу росту наночастинок є однофазними, що в подальшому було підтверджено рентгенодифрактометричним методом.

Для дослідження морфологічних характеристик наночорнил та плівок оксиду також використана атомно-силова мікроскопія. Для цього крапля чорнил наносилася на поверхню підкладки з поліестеру та висушувалася. Як видно з рисунку 3.2, чорнила та щойно нанесені плівки ZnO містять нанокристаліти розташовані в органічній матриці, об'єм якої зменшується при збільшенні температури синтезу та часу відпалу матеріалу. Встановлено, що як вихідні так і відпалені плівки були наноструктурованими при цьому їх середня товщина складала $2,0 \pm 0,4$ мкм.

Характеристики шорсткості поверхні одержаних плівок наведені у таблиці 3.1. Слід відзначити, що одержане значення середньоарифметичного відхилення профілю поверхні від серединної лінії R_{ms} , (R_a) є відносно малими. Це свідчить про малорозвиненість рельєфу нанесених плівок оксиду міді. При збільшенні температури та часу відпалу шарів значення R_{ms} збільшуються від 10,5 нм до 43,2 нм (R_a від 8,8 нм до 32,7 нм). Це пояснюється ростом розмірів нанокристалітів та випаровуванням органіки з об'єму плівок при їх відпалах.

Результати досліджень морфології поверхні і хімічного складу наночастинок, щойно нанесених та відпалених плівок оксиду цинку з використанням методу сканувальної електронної мікроскопії наведені на рисунку 3.3 та в таблиці 3.1.

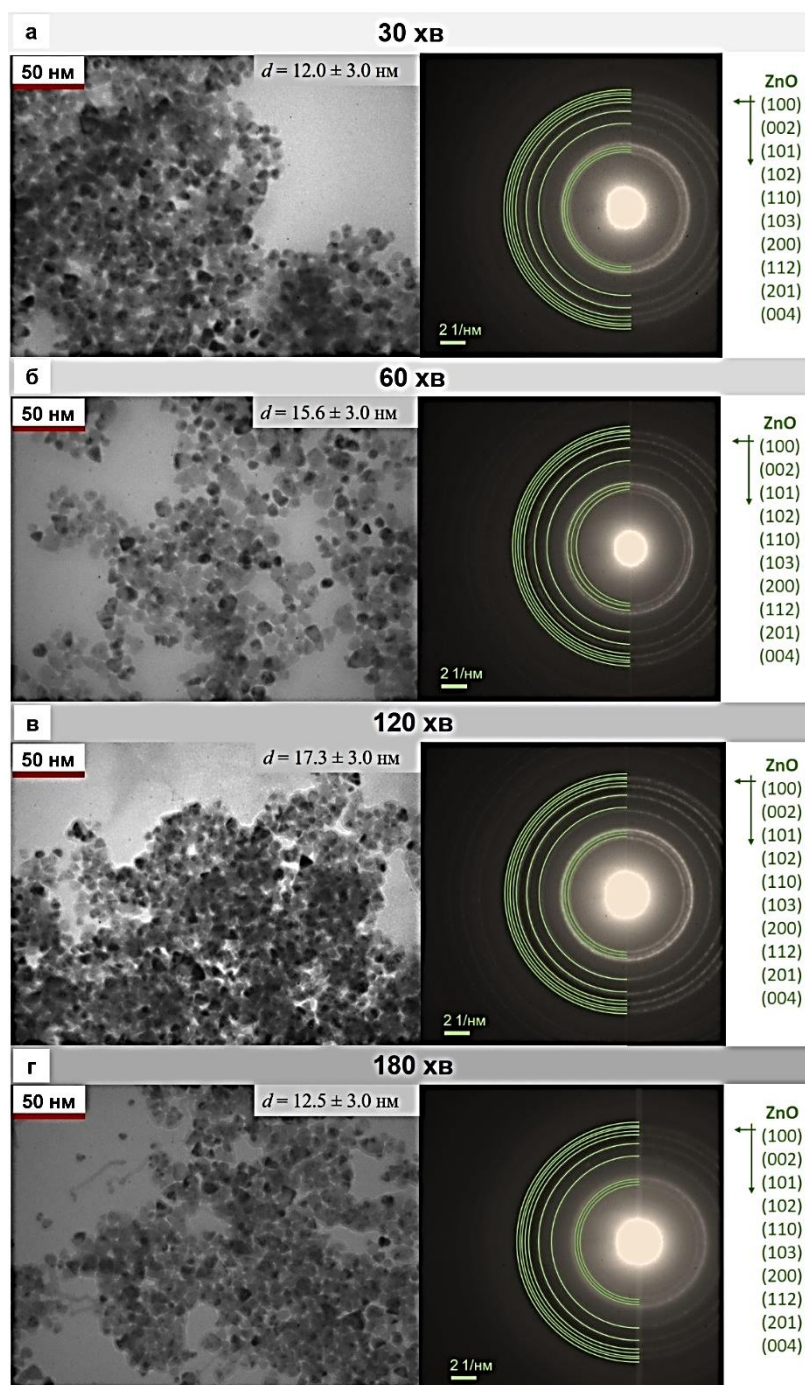


Рисунок 3.1 – Електронномікроскопічні знімки та електронограми від наночастинок ZnO, синтезованих при часі росту $\tau=30$ хв (а), 60 хв (б), 120 хв (в), 180 хв (г)

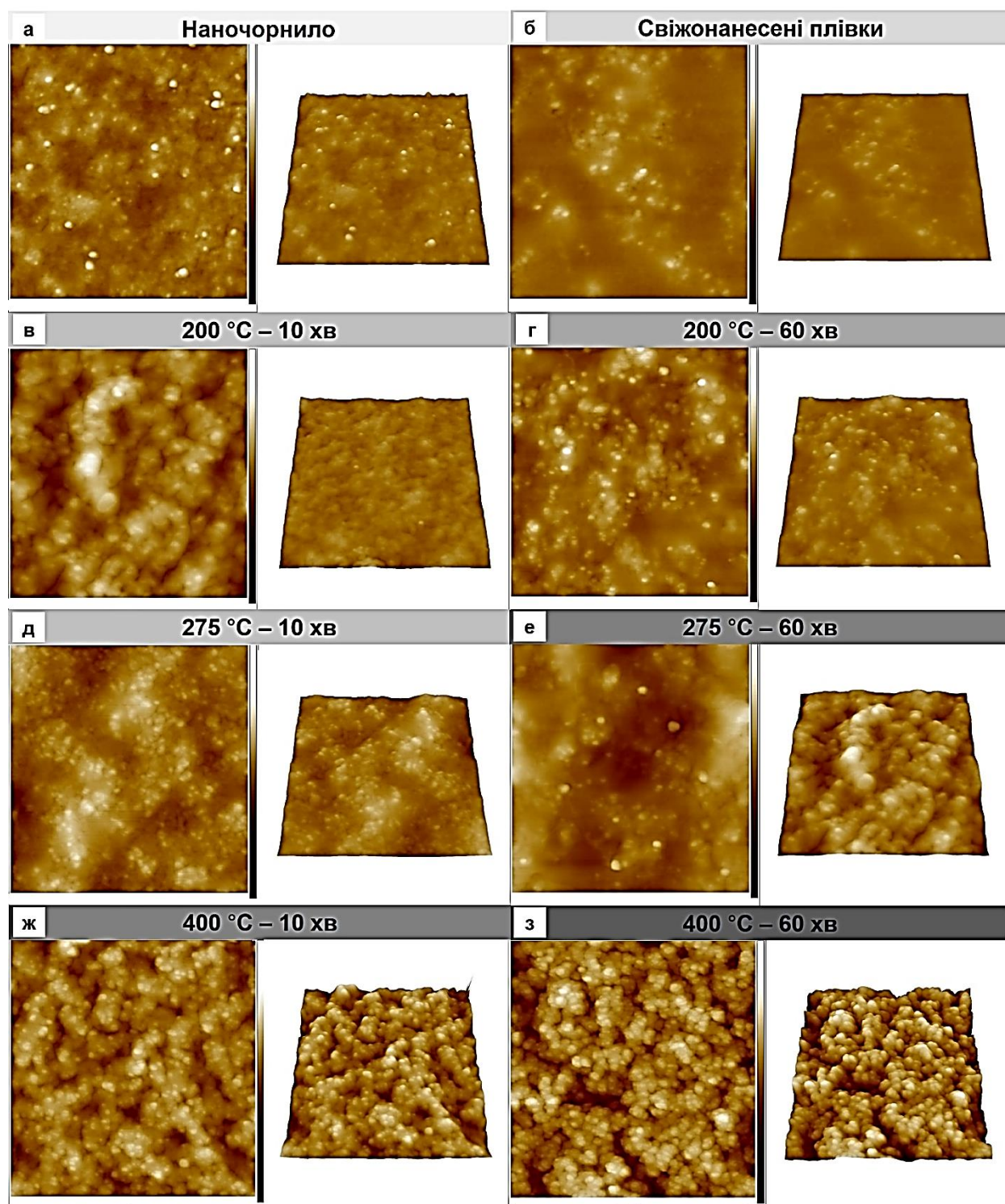


Рисунок 3.2 – Атомно силові знімки поверхні плівки ZnO, одержаної висушуванням чорнил на підкладці з поліестеру (а), та шарів щойно нанесених спреєм методом (б) і відпалених (в-з). Площа сканування поверхні зразків становила 2 на 2 мкм

Таблиця 3.1 – Характеристики шорсткості поверхні зразків ZnO та їх хімічний склад

Зразки		Шорсткість поверхні		C_{O} , ат. %	C_{Zn} , ат. %	γ_{ZnO}
		R_{ms} (нм)	R_a (нм)			
Зразок, отриманий висушуванням чорнила на поліестрі		12,1	8,9	57,5	42,5	0,74
Щойно нанесені плівки		14,6	10,4	68,5	31,5	0,46
Відпалені плівки, τ , хв, $T_{відп}$, °C;	10, 200	26,2	32,5	32,5	67,5	0,68
	60, 200	22,5	33,5	33,5	66,5	0,70
	10, 275	30,1	33,5	33,5	66,5	0,71
	60, 275	34,6	34,6	34,6	65,4	0,77
	10, 400	48,4	35,6	35,6	64,4	0,85
	60, 400	54,1	36,5	36,5	63,5	0,84

Результати визначення хімічного складу зразків свідчать, що наночастинки та щойно отримані плівки містили надлишок кисню ($C_{O} = 57,5$ - $68,5$ ат. %), який скоріше за все пов'язаний з присутністю у матеріалі органічних домішок (де багато саме кисню). Збільшення температури та часу відпалу тонких шарів дозволило суттєво покращити стехіометрію матеріалу, γ_{ZnO} збільшилося від 0,46 до 0,85. Такий процес пов'язаний зі збільшенням розмірів кристалітів плівок та відповідно зменшенням активної площі адсорбції атомів кисню з атмосфери на поверхні та по межах зерен, видаленням з шарів атомів вихідних прекурсорів, які містять кисень.

Картування розподілу хімічних елементів за поверхнею плівок ZnO (рис. 3.3 г) дало можливість встановити, що атоми цинку та кисню розподілені рівномірно.

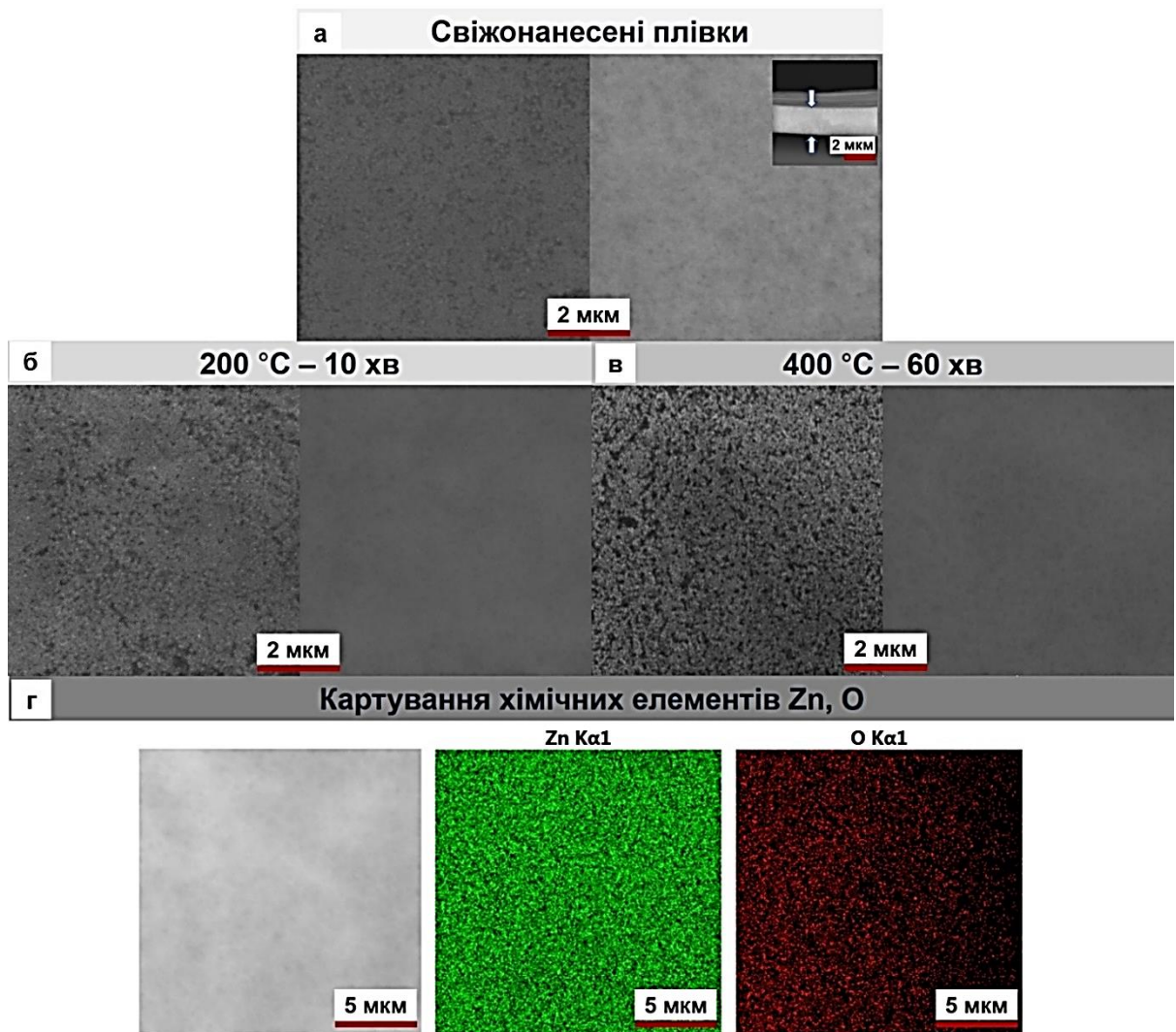


Рисунок 3.3 – Електронно-мікроскопічні знімки (метод СЕМ) щойно нанесених (а), відпалених (б, в) плівок ZnO та карти розподілу в них основних хімічних елементів (г)

Дифрактограми від наночастинок оксиду, синтезованих при різному часі росту (а), та від щойно нанесених і відпалених плівок (б) представлені на рисунку 3.4. На ньому ж наведені спектри від підкладок (поліестерової у випадку дослідження наночастинок та поліамідної у випадку тонких шарів). Сині лінії відповідають довідниковим значенням кутів характерним для оксиду цинку гексагональної модифікації (JCPDS, картка № 01-079-2205). Довідникові дані для матеріалу підкладок позначені помаранчевим кольором взяті із літературних джерел [189,190].

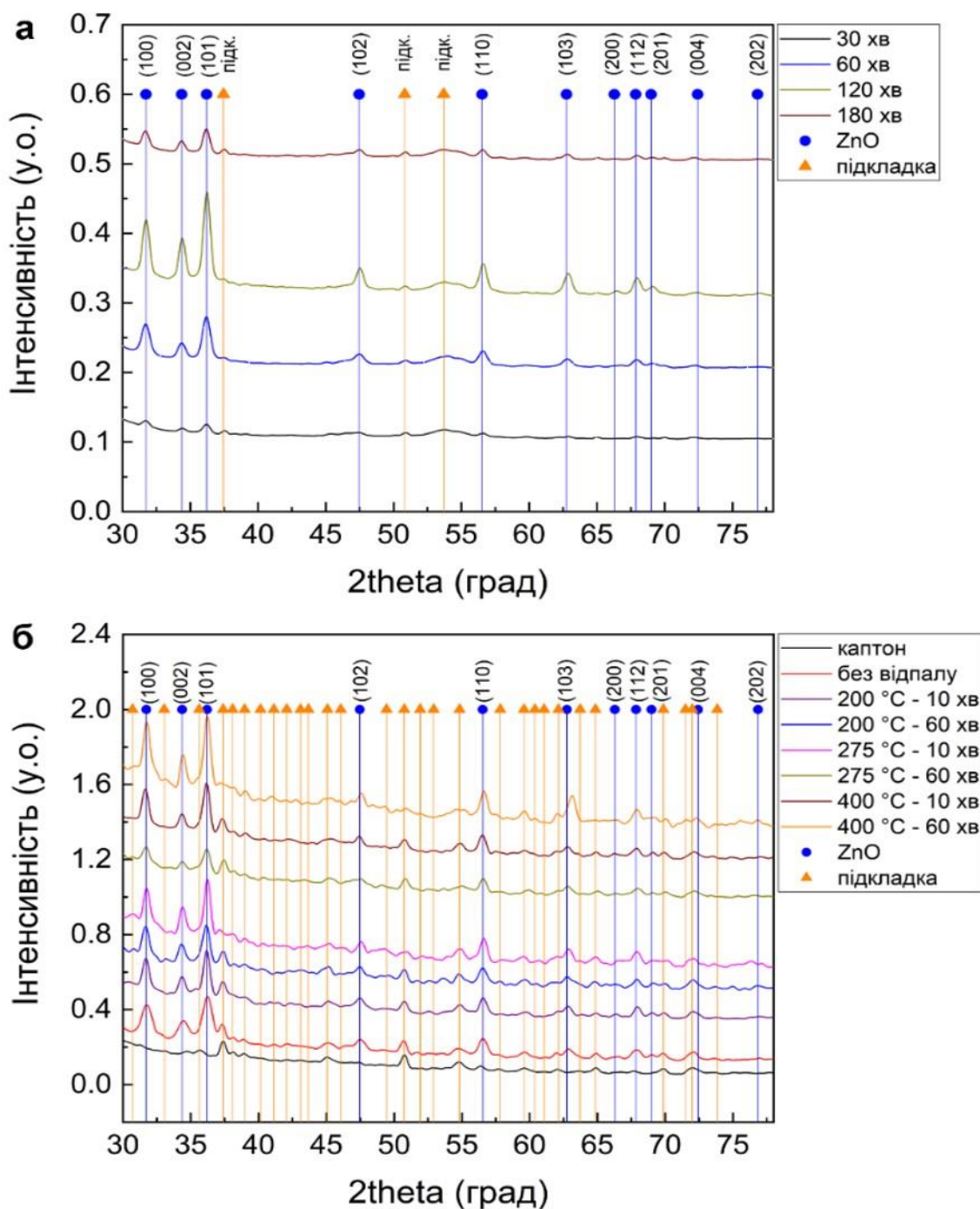


Рисунок 3.4 – Дифрактограми від синтезованих при різному часі росту наночастинок ZnO (сині вертикальні лінії – оксид (JCPDS №01-079-2205), помаранчеві поліестрова підкладка [189]) (а) та від щойно нанесених і відпалених при різних умовах плівок (помаранчеві вертикальні лінії – поліамідна підкладка [190]) (б).

На одержаних дифрактограмах реєструвалися відбиття від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази ZnO. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були відбивання від кристалографічних площин (100) та (101). Аналіз дифрактограм свідчить, що наночастинки та плівки мають однофазну кристалічну структуру гексагональної модифікації. Вторинних фаз в одержаних зразках з точністю метода виявлено не було.

Аналіз дифрактограм від оксиду (інтенсивності піків та їх напівширини) показав, що при збільшенні часу росту нанокристалітів, їх кристалічна якість покращується в інтервалі часу $\tau = (30-120)$ хв та погіршується при більших часах. Як вже відмічалось, при збільшенні τ наночастинки вступають у стадію дозрівання Освальда, де відбувається десорбція атомів складових елементів з поверхні кристалітів. В наслідок цього збільшується розкид їх розмірів та кількості поверхневих дефектів у наноматеріалі. При цьому, як правило, відбувається переважальне зменшення розмірів наночастинок однієї фракції, при незначному збільшенні розмірів іншої, що веде до зменшення їх середнього розміру. Особливості росту нанокристалітів більш детально описані у роботі [191].

Для встановлення впливу часу росту та фізико-технологічних умов відпалу на структурні особливості плівок ZnO визначалися їх сталі кристалічної ґратки (a , c , c/a , $V_{\text{зрпм.}}$), розміри областей когерентного розсіювання (L) та рівень мікродеформацій (ε). Розрахунки полюсної густини P_i дозволили виявити у шарах ZnO, аксіальну текстуру росту [002], яка співпадає з віссю c кристалічної ґратки гексагональної фази.

Період кристалічної ґратки матеріалу визначається відхиленням складу матеріалу від стехіометричного, присутністю домішок впровадження і заміщення, рівнем мікро- і макродеформацій в шарах тощо, саме тому прецизійне визначення цих величин дає можливість становлення впливу фізико-технологічних умов нанесення та післяростової обробки на важливі структурні характеристики зразків.

Значення параметрів кристалічної ґратки оксиду цинку одержані після 5-ї ітерації (дивися методику) представлені в таблиці 3.2. Як видно з таблиці, при збільшенні часу синтезу розраховане значення сталої ґратки a наночастинок збільшується від 0,32454 нм ($\tau = 30$ хв.) до 0,32588 нм (120 хв), наближаючись до довідникових даних ($a = 0,32535$ нм). Це пояснюється покращенням стехіометрії матеріалу. При подальшому збільшенні часу синтезу a зменшується до 0,32502 нм. Слід відзначити, що значення параметру c при цьому змінюється різнонаправлено, спочатку зменшуючись, а потім зростаючи, у межах $c = (0,52105- 0,52221)$ нм,

Таблиця 3.2 – Результати розрахунку параметрів кристалічної ґратки наночастинок і плівок ZnO

Час росту (хв)	5-та ітерація			$V_{\text{ґрат.}}, \text{нм}^3$
	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	c/a	
Наночастинки				
30	0,32454	0,52186	1,6080	0,04759
60	0,32472	0,52105	1,6046	0,04760
120	0,32588	0,52139	1,6000	0,04777
180	0,32502	0,52221	1,6067	0,04795
Плівки				
Щойно нанесені	0,32487	0,52177	1,6061	0,04779
Температура відпалу, (°C)		Час відпалу 10 хв		
200	0,32527	0,52272	1,6070	0,04789
275	0,32522	0,52335	1,6092	0,04856
400	0,32523	0,52378	1,6105	0,04889
Температура відпалу, (°C)		Час відпалу 60 хв		
200	0,32542	0,52106	1,6012	0,04778
275	0,32619	0,52225	1,6011	0,04812
400	0,32522	0,52177	1,6044	0,04779
Довідник		$a = 0,32535$ нм; $c = 0,52151$ нм; $c/a = 1,60292$; $V_{\text{ґрат}} = 0,04781$ нм ³ , JCPDS № 01-080-0074		

При збільшенні часу росту наночастинок τ відношення c/a спочатку зменшується від 1,6080 до 1,6000 (120 хв.), а після цього збільшується до 1,6067. Об'єм елементарної комірки $V_{\text{ґрат}}$ матеріалу при цьому монотонно збільшується від 0,04759 до 0,04795 нм³. Як свідчать результати досліджень, найкращу

стехіометрію і структурні характеристики мають частинки ZnO, одержані при часі синтезу 120 хв, внаслідок чого саме вони були вибрані для подальшого створення чорнил та нанесення суцільних плівок.

Щойно нанесені плівки оксиду мали такі параметри кристалічної ґратки $c=0,52177$ нм, $a = 0,32487$ нм, $c/a = 1,60609$, $V_{\text{грам.}} = 0,04779$ нм³. При підвищенні температури відпалу сталі a , c матеріалу збільшувалися, як і об'єм елементарної комірки (див. таблицю 3.2), наближаючись до даних характерних до стехіометричного матеріалу. Це відбувалося як при часі відпалу 10 хв так і 60 хв. Однак у другому випадку сталі ґратки були дещо менші ніж у першому. Наближення складу матеріалу відпалених плівок до стехіометричного підтверджується і результатами хімічного аналізу шарів, проведеному методом EDAX (див. таблицю 3.1).

Дислокації, які утворюються по границям та в об'ємі ОКР і зерен напівпровідникових матеріалів є ефективними рекомбінаційними центрами, що визначають час життя і рухливість носіїв заряду. Це в свою чергу визначає функціональні характеристики приладів на основі цих матеріалів. Тому нами визначалися субструктурні характеристики наночастинок і плівок оксиду цинку.

Результати розрахунку середнього розміру ОКР (L) і рівня мікрдеформацій (ε) трьома різними методами у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (100)-(200), (101)-(202) для зразків ZnO представлені в таблиці 3.3. При цьому для апроксимації форми рентгенівських ліній нами використані або лише функції Коші, Гауса або і ті і інші (метод згортки). Слід відмітити, що субструктурні характеристики визначені за допомогою методу потрійної згортки виявилися проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність цих результатів. Оскільки, параметри субструктури досліджених зразків, знайдені методом згортки, є найбільш точними, в подальшому обговорюються саме вони, а густина дислокацій у зразках розраховувалася за ними.

Таблиця 3.3 – Результати розрахунків розміру ОКР (L) та рівня мікрдеформацій (ε) у наночастинках та плівках оксиду цинку

Час росту наночастинок (хв), та температура відпалу плівок $T_{відп}$, °C	(hkl) площини	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, у.о.		
		Функція апроксимації		Згортка	Функція апроксимації		Згортка
		Гаус	Коші		Гаус	Коші	
Наночастинки							
30	(100)-(200)	3,8	8,6	4,4	10,3	11,2	10,7
	(101)-(202)	3,1	7,0	5,6	7,4	8,3	7,9
60	(100)-(200)	6,7	10,2	8,4	9,4	10,1	9,7
	(101)-(202)	6,2	9,8	7,8	6,4	7,3	6,7
120	(100)-(200)	10,5	13,2	12,4	8,2	9,5	9,0
	(101)-(202)	10,3	12,4	12,0	5,6	6,8	6,4
180	(100)-(200)	11,2	14,8	13,8	9,2	10,2	9,5
	(101)-(202)	10,9	13,6	13,5	6,9	7,8	7,4
Плівки, відпалені при часі 60 хв.							
Щойно нанесені	(100)-(200)	6,8	11,3	8,3	9,1	10,6	9,4
	(101)-(202)	5,2	9,3	7,4	6,2	7,1	6,7
200	(100)-(200)	9,6	13,6	10,4	8,4	9,1	8,7
	(101)-(202)	8,4	12,8	9,8	5,4	6,1	5,7
275	(100)-(200)	14,6	18,2	16,4	6,8	8,2	7,4
	(101)-(202)	13,3	16,3	14,6	4,2	5,9	5,0
400	(100)-(200)	15,7	17,8	16,8	6,0	8,2	7,2
	(101)-(202)	14,8	17,6	15,8	3,6	4,2	3,9

Як видно з таблиці 3.3 збільшення часу росту наночастинок від 30 до 180 хв пведе до збільшення їх розмірів у напрямі [100] з 4,4 нм до 13,8 нм. Подібне зростання розмірів ОКР спостерігається також у напрямі [101] від 5,6 до 13,5 нм. Відзначимо, що ці дані відповідають розмірам частинок, знайденим нами з використанням просвічувальної мікроскопії. Це приводить до думки про те, що синтезовані нанобъекти в основному складаються з однієї області ОКР.

Рівень мікрдеформацій у частинках оксиду при збільшенні часу росту. у напрямі [100] спочатку зменшується від $\varepsilon = 10,7 \cdot 10^{-3}$ до $9,0 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 120$ хв)., а потім збільшується до $9,5 \cdot 10^{-3}$ ($\tau = 180$ хв). Подібні тенденції прослідковуються і для іншого кристалографічного напрямку [101].

У щойно нанесених плівках оксиду розмір ОКР дещо зменшується порівняно з наночастинками (8,3 і 12,4 нм у напрямі [100]), це можливо пов'язано з впливом ультразвуку на частинки при їх відмиванні від прекурсорів.

Подальший термічний відпал тонких шарів веде до збільшення розмірів ОКР у напрямі [100] з 8,3 нм до 16,8 нм ($T = 400$ °C). Монотонне зростання розмірів ОКР від 7,4 до 15,8 нм спостерігається також у напрямі [101].

Рівень мікродеформацій ε у плівках оксиду при зміні часу їх відпалу зменшується від $9,4 \cdot 10^{-3}$ до $7,2 \cdot 10^{-3}$ ($T = 400$ °C) у напрямі [100]. Подібна тенденція спостерігається і для кристалографічного напрямку [101]. Зміни рівня мікронапружень у наночастинках і плівках ZnO подібні до тих, що спостерігаються для рівня мікродеформацій.

В табл. 3.4 і на рис. 3.5 представлені результати розрахунку концентрації дислокацій на межах ОКР (ρ_L), в їх середині (ρ_ε) та загальної (ρ) в плівках ZnO. Вони розраховані за даними визначення розміру кристалітів L і рівня мікродеформацій ε в різних кристалографічних напрямках матеріалу. Досліджені плівки оксиду характеризуються досить низькими значеннями концентрації дислокацій $\rho = (1,6-9,1) \cdot 10^{13}$ лін/м² в порівнянні з результатами представленими в роботах інших авторів. Так в роботі [192] автори встановили, що у нанокристалічних плівках оксиду цинку, нанесених при температурі підкладки $T_s = 473$ К, значення концентрації дислокацій вищі за розраховані нами, і складають $\rho = (1,29-4,15) \cdot 10^{15}$ лін/м². Як видно з рисунку 3.5, при збільшенні температури відпалу T з'являється тенденція до зменшення концентрації дислокацій у різних кристалографічних напрямках ґратки матеріалу.

Для виявлення залишкових домішок у зразках нами вимірювались спектри відбивання світла в інфрачервоній області (рис. 3.6). Було виявлено, що поліамідна підкладка містить речовини з такими групами зв'язків: С-С, С-N, С-N + N-H, ССН-СН₂, N-H, С-О, СН₂ [191]. Як в наночастинках так і у щойно нанесених плівках ZnO виявлялися сліди молекул етиленгліколю та води (вони використовувались в процесі синтезу), про що свідчать піки поглинання, пов'язані з молекулярними зв'язками: С-Н, СН₂, О-Н, С-О, С-О-Н, С-С [193]. Як видно з рисунка 3.6, відпал плівок оксиду приводить до суттєвого зниження концентрації органічних сполук в матеріалі. Однак, такі зразки все ще містять

залишки органіки. Ці залишки, на наш погляд, знаходяться поблизу підкладки, що використана для нанесення плівок, та по границях кристалітів оксидного матеріалу, утворюючи органічну матрицю, яка посилює адгезію шарів до поверхні підкладки, утворюючи зв'язки з поліамідними молекулярними групами. Саме це приводить до суттєвого покращення адгезії та цілості шару після температурного відпалу та багаторазового згинання підкладки.

Таблиця 3.4 – Рівень мікронапружень (σ), густина дислокацій на границях ОКР (ρ_L), в їх середині (ρ_ϵ) та загальна (ρ) у плівках ZnO

Температура відпалу, °C	(hkl)	σ , МПа	ρ_L , 10^{13} ліній/м ²	10^{13} ρ_ϵ , ліній/м ²	ρ , 10^{14} ліній/м ²
Свіжо-нанесені плівки	(100)	2,23	3,1	0,8	3,9
	(200)			6,0	9,1
	(101)	1,05	2,4	0,5	2,9
	(202)			0,6	3,0
200	(100)	2,12	1,8	0,7	2,5
	(200)			5,2	7,0
	(101)	0,94	2,3	0,4	2,7
	(202)			0,3	2,6
275	(100)	1,74	1,7	0,5	2,2
	(200)			4,2	5,9
	(101)	0,64	1,8	0,3	2,1
	(202)			0,4	2,2
400	(100)	1,66	1,8	0,5	2,4
	(200)			3,8	5,6
	(101)	0,75	1,4	0,4	1,8
	(202)			0,2	1,6

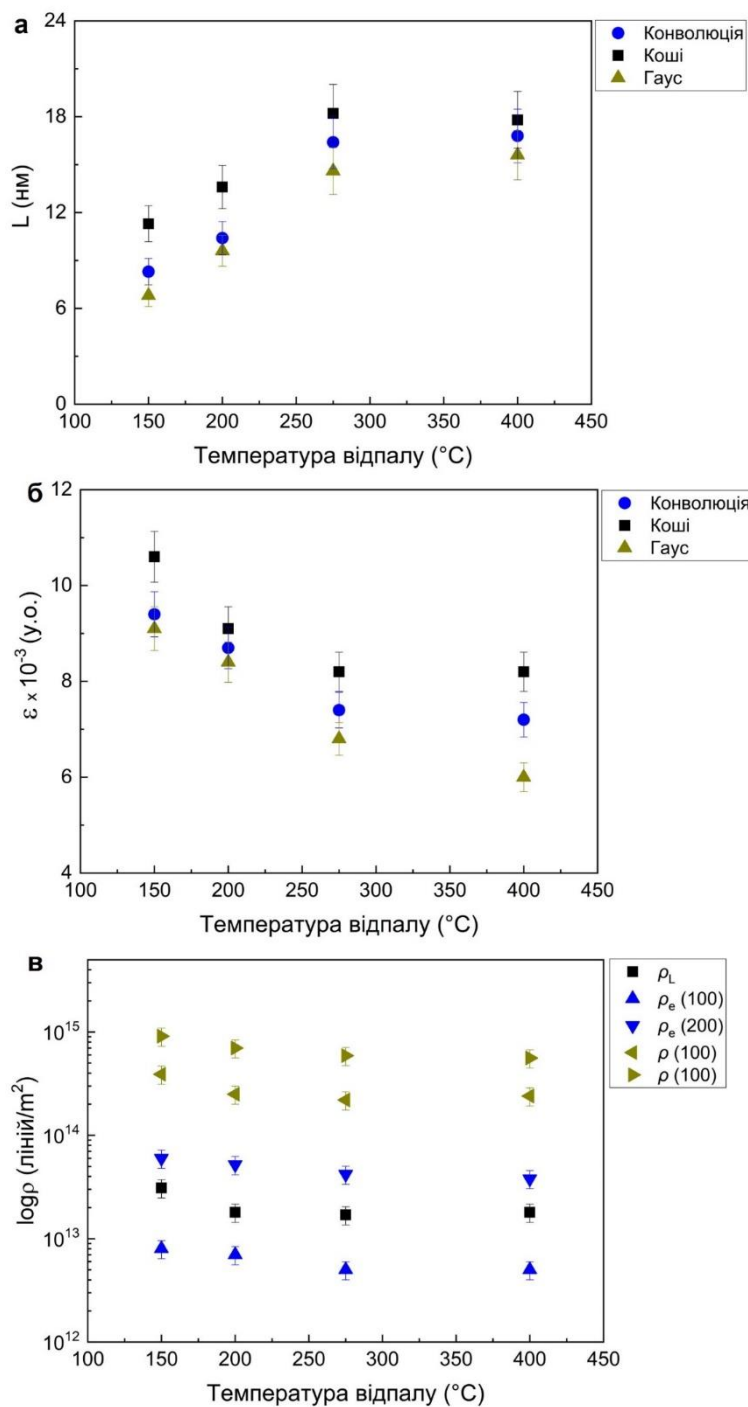


Рисунок 3.5 – Вплив температури відпалу на розміри (L), рівень мікрODEформацій (ϵ), густину дислокацій на границях ОКР (ρ_L), в їх середині (ρ_ϵ) та загальну (ρ) плівок ZnO у напрямі [100] при часі відпалу $\tau = 60$ хв. Для апроксимації профілю рентгенівських ліній використані функції Коші, Гауса та їх комбінації (метод потрійної згортки)

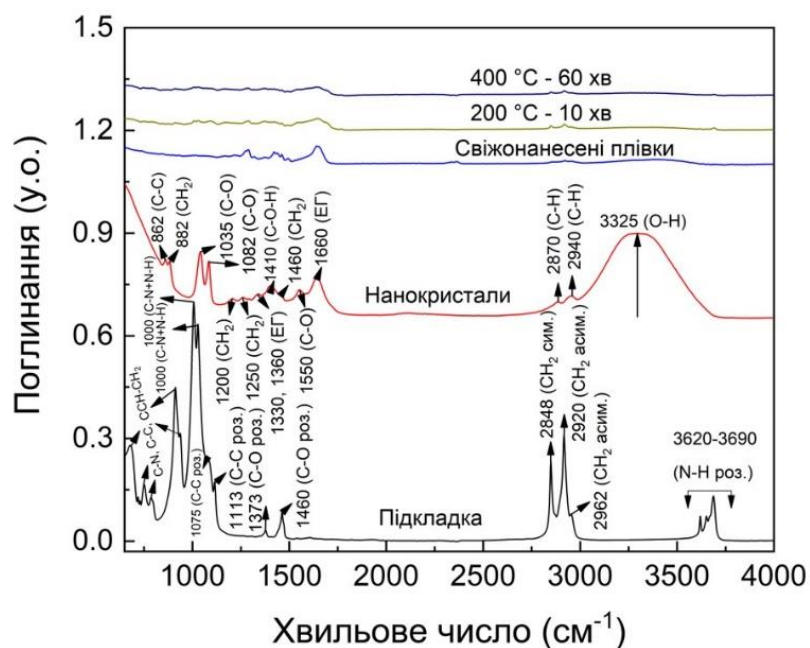


Рисунок 3.6 – Інфрачервоні Фур'є спектри від поліамідної підкладки, наночастинок, щойно нанесених та відпалених при різних умовах плівок ZnO

Вивчення оптичних характеристик зразків дозволило визначити, що пропускарна здатність плівок оксиду складала $T = (75-85)\%$, а ширина забороненої зони сполуки становила $E_g = (3,2 \pm 0,1)$ eВ.

3.2 Легування наночастинок ZnO домішками індію, галію та міді

Для покращення електричних та оптичних характеристик ZnO проводять його легування домішками металів Al, In, Cu. Перші дві дозволяють одержати сполуку з електронною провідністю та підвищеною провідністю [194–197]. В результаті такого легування можна отримати матеріал, який може стати дешевим аналогом дорогого оксиду індію-олова (ІТО). Як показано в деяких роботах [198–200], легування міддю дає можливість одержати оксид цинку з дірковою провідністю.

Синтезовані наночастинки ZnO легованого алюмінієм та індієм, розглядаються нами як основа для створення наношарів за допомогою яких будуть отримуватися тонкі плівки оксиду для потреб електроніки різними методами друку. Щоб досягти поставленої мети, потрібно визначити оптимальні умови синтезу наночастинок оксиду. Саме тому в роботі проведені дослідження їх структурних, субструктурних, морфологічних характеристик і хімічного складу в залежності від умов синтезу. Методика одержання легованого матеріала була описана вище.

На рисунку 3.7 наведені результати дослідження рентгендифрактометричним методом нанокристалів ZnO:Al синтезованих з прекурсору, що мав різний вміст алюмінію. На цьому графіку нанесені також положення ліній оксиду взяті з довідника (JCPDS 36-145). Як видно з рисунку, на дифрактограмах спостерігаються піки на кутах $(31.85-32.10)^\circ$, $(34.50-34.75)^\circ$, $(36.45-36.55)^\circ$, $(47.65-47.80)^\circ$, $(56.75-56.85)^\circ$, $(62.95-63.10)^\circ$, $(66.40-66.70)^\circ$, $(68.00-68.15)^\circ$, $(69.05-69.20)^\circ$, $(72.35-72.75)^\circ$, $(77.05-77.25)^\circ$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази ZnO. На всіх залежностях при цьому за інтенсивністю домінує дифракційна лінія, яка відповідає відбиванню від площини (101).

Аналіз дифрактограм свідчить, що зразки з вмістом Al менше 3% є однофазними. Рентгендифрактометрично вторинних фаз в них виявлено не було. З подальшим збільшенням вмісту Al в зразках на дифрактограмах починають з'являтися нові піки на кутах $(26,75-27.00)^\circ$, $(38,50-38.70)^\circ$, $(41,15-41.45)^\circ$, $(43,35-43.70)^\circ$, $(52.10-52.35)^\circ$. Вони відповідають відбиванням від кристалографічних площин (012), (110), (006), (113) та (024) ромбоєдричного Al₂O₃ (JCPDS 00-046-1212). Інтенсивність цих піків зростає зі збільшенням вмісту алюмінію в зразках. Одночасно збільшення вмісту Al супроводжується зменшенням інтенсивності піків основної фази ZnO.

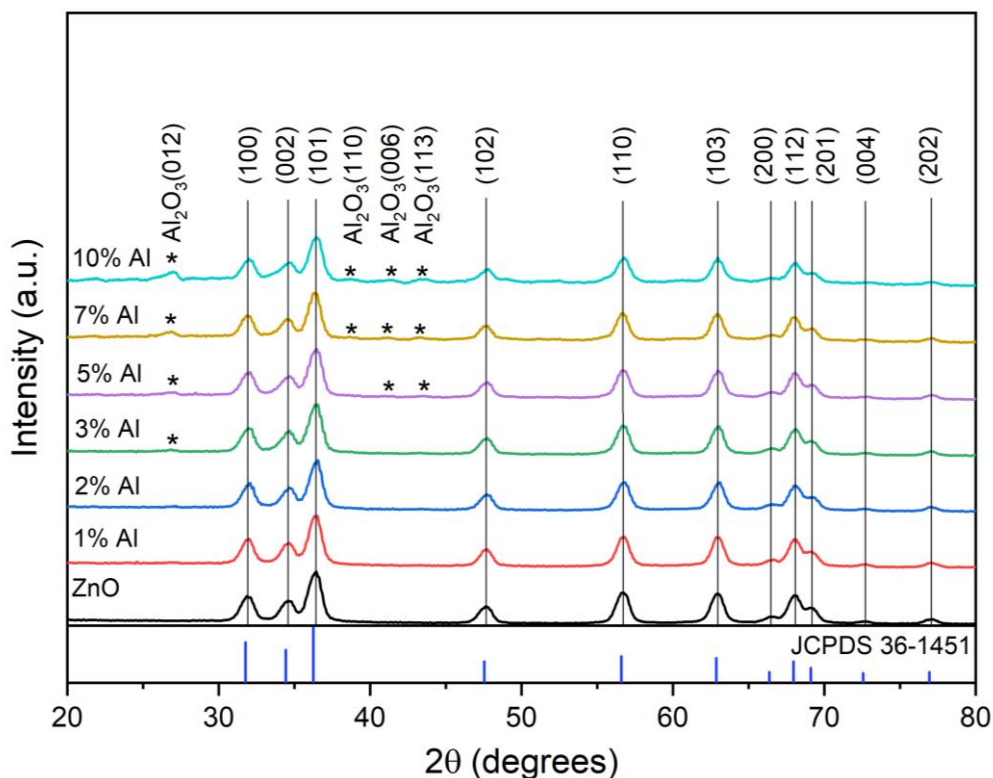


Рисунок 3.7 – Дифрактограми від наночастинок ZnO, легованих Al в залежності від кількості домішки у прекурсорі. Вертикальні сині лінії відповідають довідниковим даним (картка JCPDS № 36-145). Зірочками позначені відбивання від вторинної фази Al₂O₃.

За дифрактометричними даними ми розрахували структурні та субструктурні характеристики синтезованих нанокристалів ZnO:Al, а саме сталі ґратки матеріалу (a , c , c/a), об'єм елементарної комірки (V_{unit}), розміри області когерентного розсіювання (ОКР) (L), рівень мікрдеформацій (ϵ) та повну густину дислокацій в зразках. Результати проведених розрахунків наведені в таблиці 1. Показано, що при збільшенні концентрації алюмінію у зразках період ґратки a збільшувався від значень $a = 0,3245$ нм до $a = 0,3257$ нм, в той же час стала c змінювалася слабо ($c = 0,5214 - 0,5211$ нм) і була дещо більшою ніж довідникові значення.

Результати розрахунків субструктурних характеристик свідчать про збільшення розміру ОКР в напрямі [100] в легованих зразках до вмісту алюмінію 7% (від $L = 8,5$ до 9,3 нм), після цього цей розмір починає

зменшуватися (до $L = 8,4$ нм). Зворотна тенденція характерна для мікрореформацій. При збільшенні концентрації Al рівень мікрореформацій в зразках спочатку зменшується від $\varepsilon = 1.40 \cdot 10^{-3}$ до $0.97 \cdot 10^{-3}$ (до вмісту Al 2%), а потім починає зростати до $1,57 \cdot 10^{-3}$. Аналогічним чином ведуть себе субструктурні характеристики наночастинок у кристалографічному напрямі [101] (див. таблицю 3.5).

З використанням значень L та ε нами була визначена густина дислокацій в наноматеріалі. Ці данні також наведені у таблиці 3.5. Відомо, що дислокації, будучи зарядженими, є ефективними рекомбінаційними центрами в напівпровідникових матеріалах, які у значній мірі визначають час життя носіїв заряду в них [201]. Тому їх концентрація повинна бути мінімізована.

Встановлено, що наночастинки містять високу концентрації дислокацій ($\rho = 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Ця концентрація при збільшенні вмісту алюмінію спочатку зменшується, а потім починає рости. Подібні тенденції спостерігаються як для кристалографічного напрямку [100] так і для напрямку [101].

На рис. 3.8 наведено електроннограми від наночастинок ZnO синтезованих при різній концентрації Al: (a) 1,0 %, (b) 2,0 %, (c) 3,0 %, (d) 5,0 %, (e) 7,0 %, (f) 10,0 %. На них спостерігалися відбивання від тих же кристалографічних площин ZnO (окрім (004), (202)) та Al_2O_3 , що і при рентгенівських дослідженнях. Таким чином, результати отримані при обробці електроннограм збігається з результатами отриманими під час дифрактометричного аналізу. Вони додатково підтверджують присутність в наночастинках легованого ZnO оксиду алюмінію.

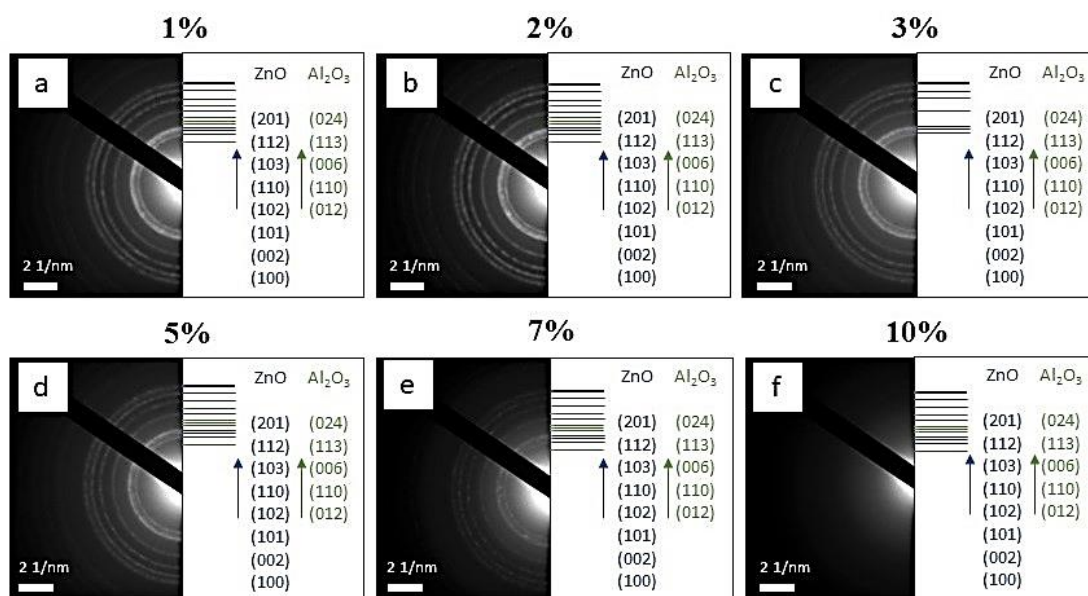


Рисунок 3.8 – Електронограми від наночастинок ZnO з різною концентрацією Al у прекурсорі: 1,0 % (a), 2,0 % (b), 3,0 % (c), 5,0 % (d), 7,0 % (e), 10,0 % (f).

Таблиця 3.5 – Структурні та субструктурні характеристики легованих Al наночастинок ZnO

Конц. Al, ат. %	a , нм	c , нм	c/a	V_{unit} , нм ³	(hkl)	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	$\rho_{(100)-(101)}$, 10^{15} ліній/м ²	$\rho_{(200)-(202)}$, 10^{15} ліній/м ²
0	0.3245	0.5214	1.606	0.0475	(100)-(200)	8.5	1.40	0.876	1.752
					(101)-(202)	8.5	1.75	1.248	2.496
1	0.3247	0.5214	1.605	0.0476	(100)-(200)	8.9	1.15	0.689	1.378
					(101)-(202)	9.1	1.52	1.012	2.023
2	0.3250	0.5216	1.604	0.0477	(100)-(200)	9.1	0.97	0.574	1.148
					(101)-(202)	9.5	1.67	1.072	2.144
3	0.3250	0.5215	1.604	0.0477	(100)-(200)	9.1	1.03	0.604	1.209
					(101)-(202)	9.0	1.81	1.211	2.421
5	0.3252	0.5224	1.606	0.0478	(100)-(200)	9.2	1.33	0.869	1.738
					(101)-(202)	9.1	1.88	1.371	2.741
7	0.3250	0.5221	1.607	0.0478	(100)-(200)	9.3	1.32	0.524	1.048
					(101)-(202)	9.2	1.87	1.239	2.479
10	0.3257	0.5211	1.599	0.0478	(100)-(200)	8.4	1.57	0.998	1.997
					(101)-(202)	7.8	2.25	1.395	2.790
Довідник	$a = 0.3253$ нм, $c = 0.5213$ нм, $c/a = 1.603$, $V_{unit} = 0.0478$ нм ³ [JCPDS № 01-089-1397]								

На рис. 3.9 представлено зображення синтезованих наночастинок ZnO з різним вмістом Al зроблене з використанням просвічувального електронного

мікроскопу. За результатами цих досліджень встановлено, що зі збільшенням вмісту Al відбувається збільшення розміру наночастинок від $D = (16 \pm 3)$ нм для зразка з вмістом Al - 1,0 % до $D = (27 \pm 3)$ нм для зразка з вмістом Al - 10,0 %.

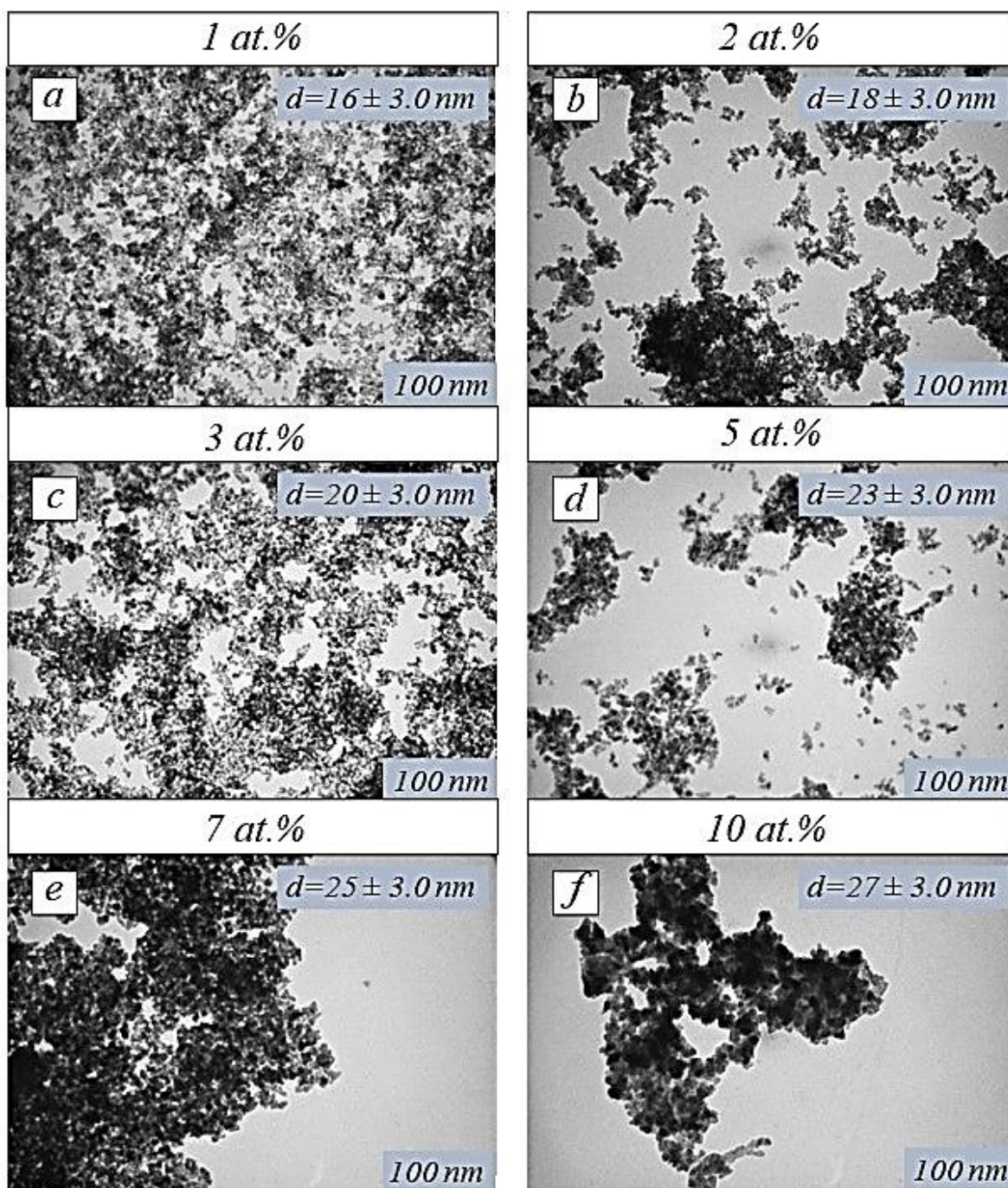


Рисунок 3.9 – Електронно-мікроскопічні знімки (метод ПЕМ) наночастинок ZnO синтезованих з прекурсорів з різним вмістом Al: 1,0 % (a), 2,0 % (b), 3,0 % (c), 5,0 % (d), 7,0 % (e), 10,0 % (f).

Визначення хімічного складу синтезованих наночастинок було проведено методом EDX. Отримані результати систематизовано у таблиці 3.6. Встановлено, що при збільшенні концентрації алюмінію у прекурсорі його кількість у матеріалі зростає майже лінійним чином (крива 1, рис. 3.10). При цьому зразок отриманий з розчину, що містить 10% Al, у своєму складі має 8,04% алюмінію.

Таблиця 3.6 – Аналіз хімічного складу наночастинок ZnO легованих Al

Концентрація Al, ат. %	C_{Zn} , ат. %	C_O , ат. %	C_{Al} , ат. %	γ
0	59,47	40,53	0	1,46
1	65,22	33,79	0,99	1,93
2	47,70	50,05	2,25	0,95
3	50,98	46,26	2,76	1,10
5	45,25	50,08	4,67	0,90
7	37,23	56,74	5,26	0,63
10	35,66	56,30	8,04	0,63

При зміні концентрації легуючої домішки у матеріалі змінюється його стехіометрія (крива 2, рис. 3.10). Відповідно до отриманих результатів нелегований зразок (0 % Al) має високе значення відхилення від стехіометрії ($\gamma = C_{Zn}/C_O = 1.47$) та містить високу концентрацію атомів металу (вакансій кисню). При підвищенні рівня легування атоми алюмінію заміщують атоми цинку в кристалічній ґратці, що приводить до погіршення стехіометрії синтезованих наночастинок до 1,93 (для зразка з вмістом Al 1,0 %). При подальшому збільшенні концентрації легуючої домішки у прекурсорі стехіометрія зразків покращується стаючи близькою до одиниці ($\gamma = 0,95-1,10$, для зразків з вмістом Al (2-3) %). Однак збільшення кількості алюмінію у прекурсорі до 5 % і більше зміщує стехіометрію у сторону

надлишку у матеріалі атомів кисню. Це співпадає з утворенням у сполуці ZnO вторинної фази Al_2O_3 .

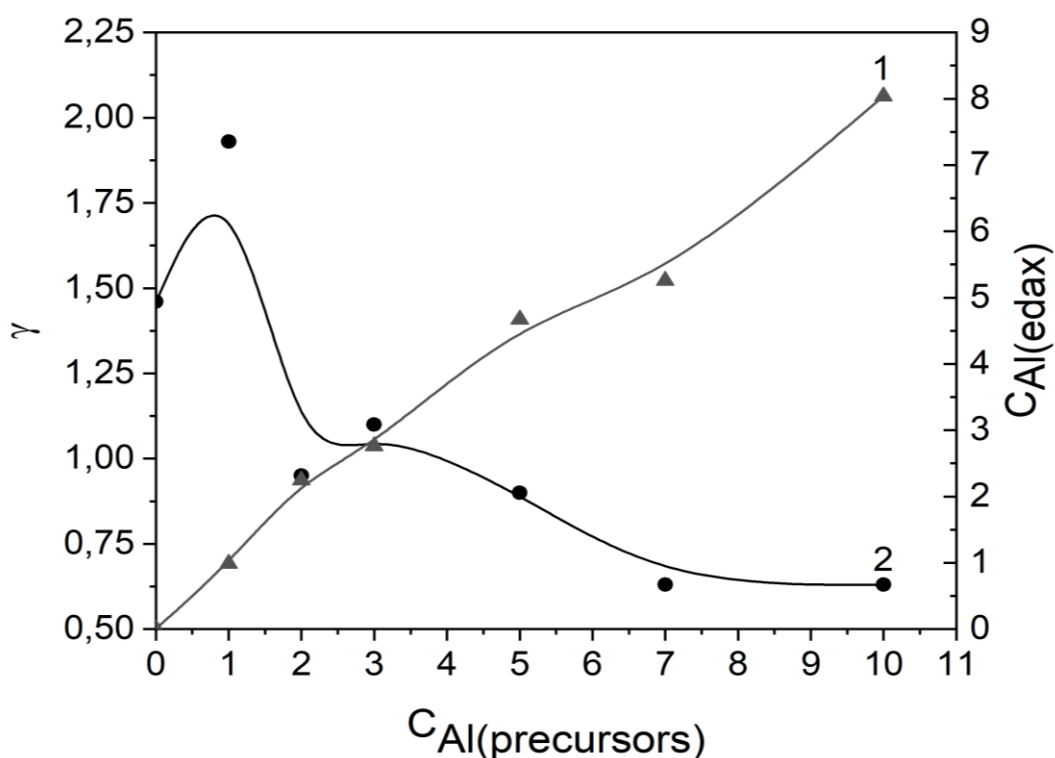


Рисунок 3.10 – Залежність складу матеріалу від вмісту алюмінію у прекурсорі: вміст Al у наночастинках (1), стехіометрія зразків (2).

Результати картування вмісту елементів у плівках ZnO:Al методом EDS-аналізу наведені на рис. 3.11. За допомогою нього можна побачити розподіл елементів Zn, Al, O у плівках нанесених шляхом капання чорнил створених на основі суспензії синтезованих нанокристалів. Ці результати свідчать про успішне включення іонів Al у ґратку ZnO. Присутність у плівках такого елемента як Na пояснюється тим, що в якості підкладки при дослідженні тонких шарів використовувалося скло, яке його і містить.

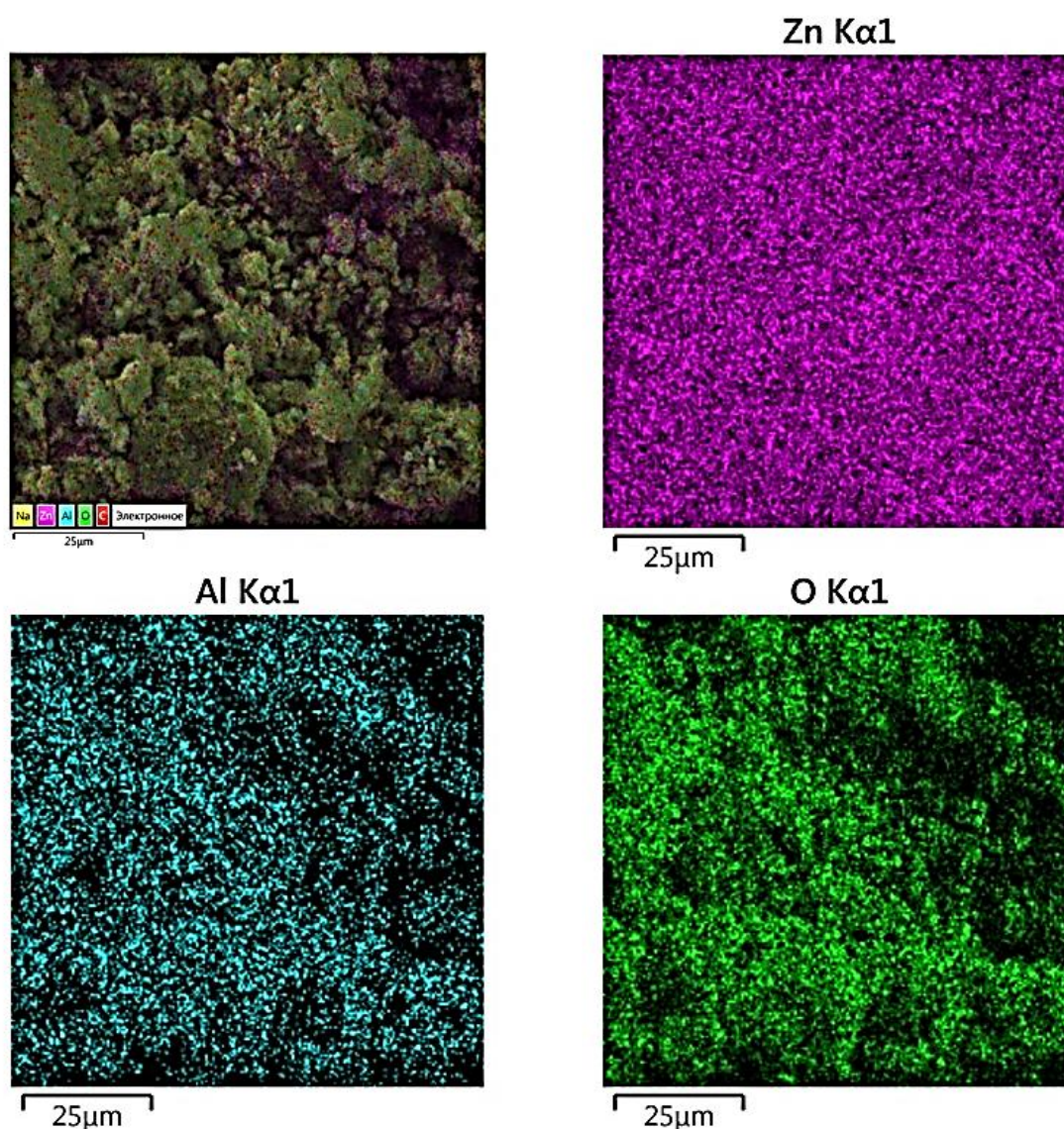


Рисунок 3.11 – Карты розподілу елементів за поверхнею плівки, отриманої капанням чорнил на основі синтезованих наночастинок. Зразок отриманий з прекурсору що містить 5 мас.% Al.

На рисунку 3.12 наведені дифрактограми від нанокристалів ZnO:In синтезованих з прекурсору, що мав різний вміст індію. На цьому графіку нанесені також положення ліній оксиду взяті з довідника (JCPDS 36-145). Як видно з рисунку, на дифрактограмах спостерігаються піки, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази ZnO. На залежностях отриманих від зразків з концентрації In (1-7) ат. % за інтенсивністю домінує

дифракційна лінія, яка відповідає відбиванню від площини (101). У зразку з найбільшою концентрацією індію - пік (002).

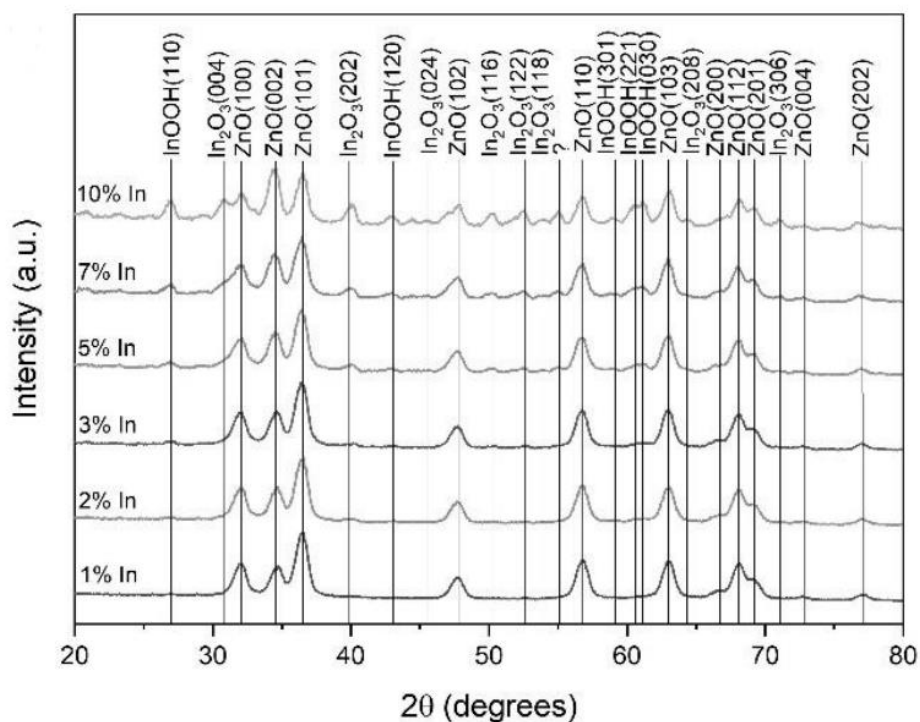


Рисунок 3.12 – Дифрактограми від наночастинок ZnO, легованих In в залежності від кількості домішки у прекурсорі

Аналіз дифрактограм свідчить, що зразки з вмістом In менше 1% є однофазними. Рентгендифрактометрично вторинних фаз в них виявлено не було. З подальшим збільшенням вмісту In в зразках на дифрактограмах починають з'являтися нові піки на кутах $(26,95-27,00)^\circ$, $(30,90)^\circ$, $(40,00-40,35)^\circ$, $(42,75-42,95)^\circ$, $(50,15-50,50)^\circ$, $(52,45-52,70)^\circ$, $(53,90-54,15)^\circ$, $(58,80-58,85)^\circ$, $(60,65-60,75)^\circ$, $(61,15-61,20)^\circ$, $(64,10-64,30)^\circ$, $(70,85-71,15)^\circ$, $(78,3-78,45)^\circ$. Вони відповідають відбиванням від кристалографічних площин домішкових фаз InOOH (JCPDS 01-071-2283) та In₂O₃ (JCPDS 00-022-0336). Інтенсивність цих піків зростає зі збільшенням вмісту індію в зразках. Одночасно збільшення вмісту In супроводжується зменшенням інтенсивності піків основної фази ZnO.

За дифрактометричними даними ми розраховували структурні та субструктурні характеристики наночастинок. В результаті цього було виявлено,

що при збільшенні концентрації індію у нанокристалах їх сталі ґратки змінюються від $a = 0,3255$ нм до $a = 0,3258$ нм та від $c = 0,5216$ нм до $0,5221$ нм. Отримані значення a , c мають дещо більшу величину у порівнянні з довідниковими та збільшуються зі збільшенням концентрації індію.

Результати дослідження хімічного складу синтезованих наночастинок проведені методом EDX наведені на рисунку 3.13. Вони підтвердили успішне включення атомів In в структуру нанокристалів ZnO, оскільки при збільшенні концентрації індію з зразках зменшується концентрація цинку.

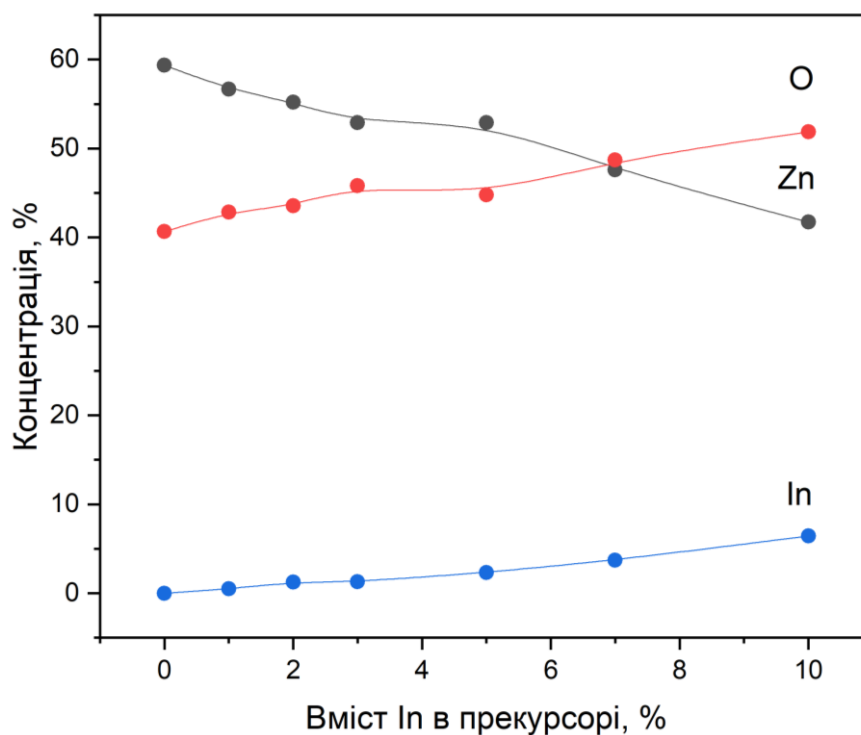


Рисунок 3.13 – Хімічний склад плівок ZnO:In синтезованих з прекурсорів з різним вмістом In

Картування розподілу хімічних елементів за поверхнею плівок легованого індієм ZnO (рис. 3.14) дало можливість встановити, що атоми індію, цинку та кисню розподілені рівномірно.

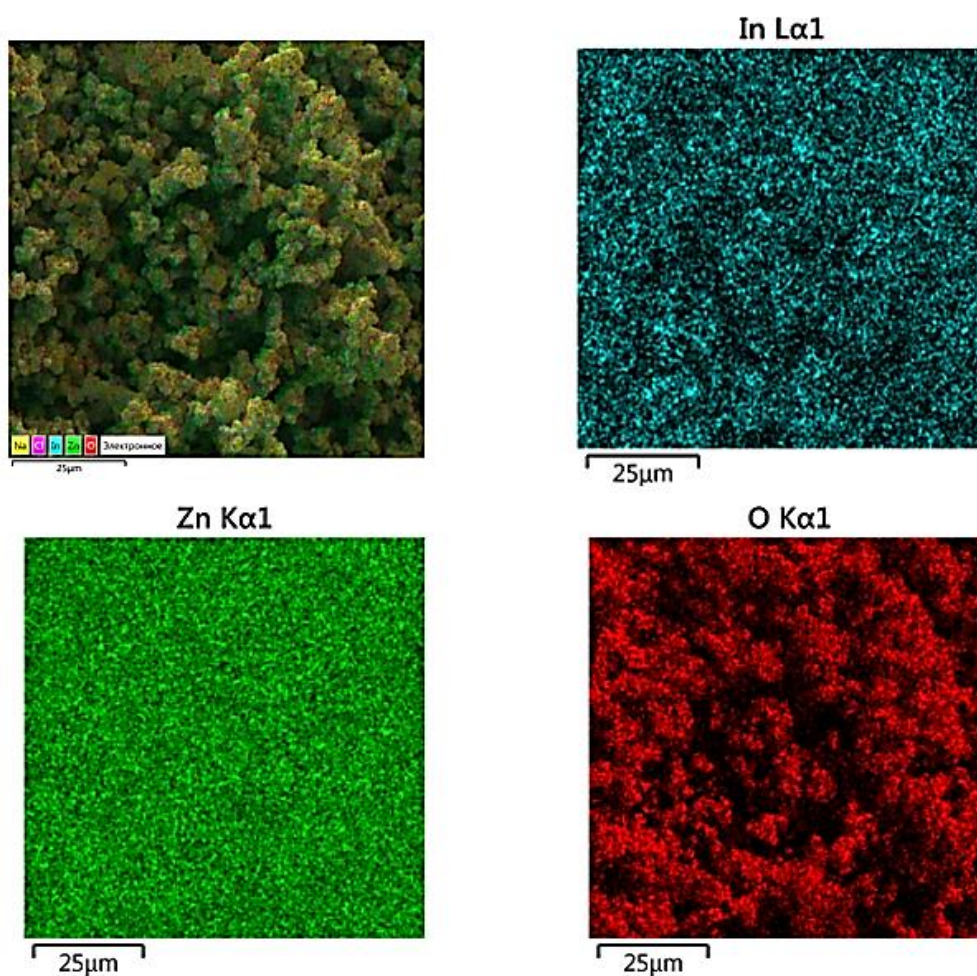


Рисунок 3.14 – Карти розподілу елементів за поверхнею плівки, отриманої капанням чорнил на основі синтезованих наночастинок. Зразок отриманий з прекурсору, що містить 5 % In.

Відповідно до аналізу одержаних результатів було зроблено висновок, що оптимальний вміст легуючого матеріалу, при якому зберігається однофазна структура нанокристалів, для Al дорівнює 3%, а для In – 2%.

Таким чином, нанокристали ZnO легуваних Al та In, дослідження який було проведено в цій роботі, мають характеристики, які роблять їх перспективними для використання в якості матеріалу для створення функціональних шарів приладів геліоенергетики та гнучкої електроніки.

Нарешті нами проведена спроба одержання наночастинок оксиду цинку легуваних міддю. Як і у випадку легування домішками алюмінію і індію використані прекурсори, що містили мольну частку солі міді 1, 2, 3, 5, 7 і 10 %.

Дифрактограми від нанокристалів ZnO:Cu синтезованих з прекурсорів, що мали різний вміст міді наведені на рисунку 3.15. На ньому також нанесені положення ліній оксиду цинку взяті з довідника (JCPDS 36-145). Як видно з рисунку 3.15 на дифрактограмах спостерігаються тільки піки, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази ZnO. Відбивань від інших фаз у всьому інтервалі концентрацій міді не виявлено, обто вони є однофазними. На дифрактограмах одержаних від всіх зразків з концентрацією Cu (1-10) ат. % за інтенсивністю домінує дифракційна лінія, яка відповідає відбиванню від площини (100).

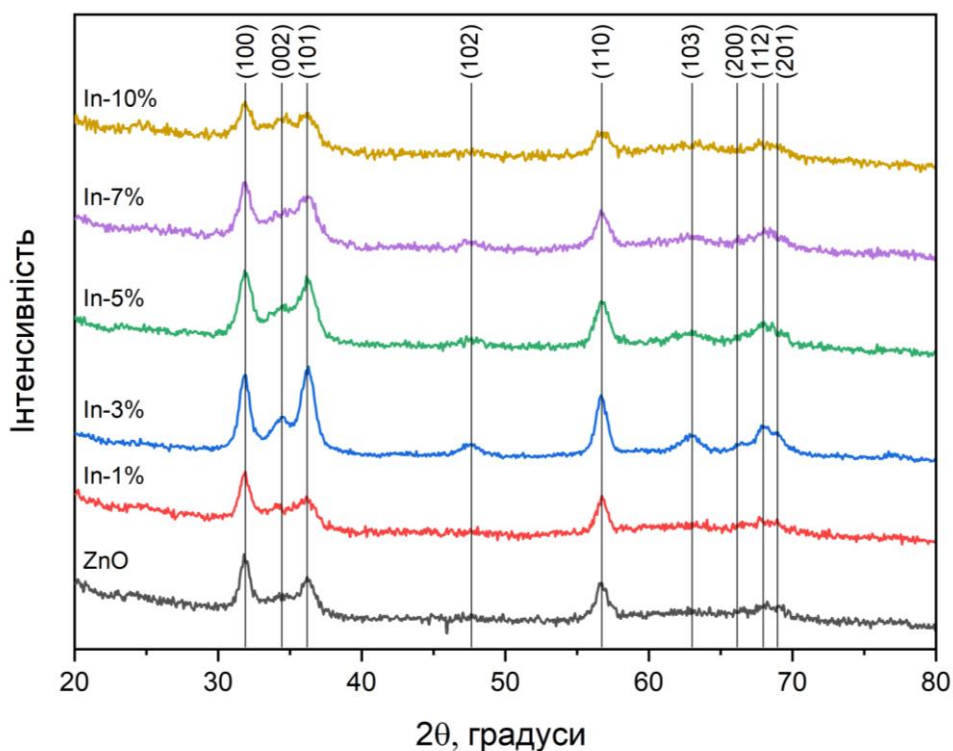


Рисунок 3.15 – Дифрактограми від наночастинок ZnO, легованих Cu в залежності від кількості домішки у прекурсорі.

Результати досліджень морфології поверхні, з використанням сканувальної електронної мікроскопії, та хімічного складу плівок оксиду цинку методом EDX, одержаних з прекурсорів з різним вмістом міді наведені на рисунку 3.16. Видно що тонкі шари мають нмзську шорсткість та є сіцільними.

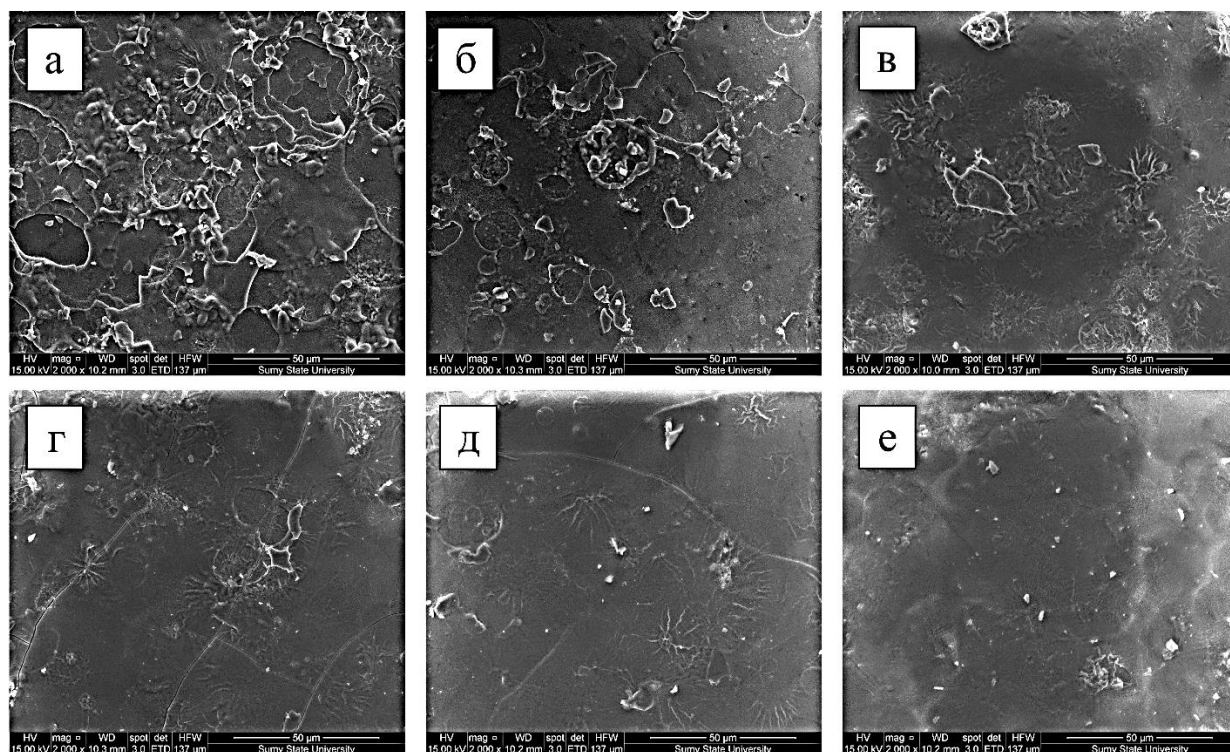


Рисунок 3.16 – СЕМ зображення плівок ZnO:Cu синтезованих з прекурсорів з різним вмістом Cu: 0 % (а), 1,0 % (б), 3,0 % (в), 5,0 % (г), 7,0 % (д), 10,0 % (е).

Результати дослідження хімічного складу наночастинок ZnO:Cu проведені методом EDX наведені на рисунку 3.17. Вони підтвердили успішне включення атомів міді в кристалічну ґратку нанокристалів, оскільки при збільшенні концентрації міді в матеріалі пропорційно зменшується концентрація цинку.

Наночастинки Zn_2SnO_4 були одержані нами методом гідротермального синтезу. Дослідження їх фазового складу методом дифрактометрії (рис. 3.18) свідчать, що зразки були однофазними та мали кубічну структуру типу шпинелі (JCPDS 00-024- 1470). Присутність інших фаз цим методом не виявлена.

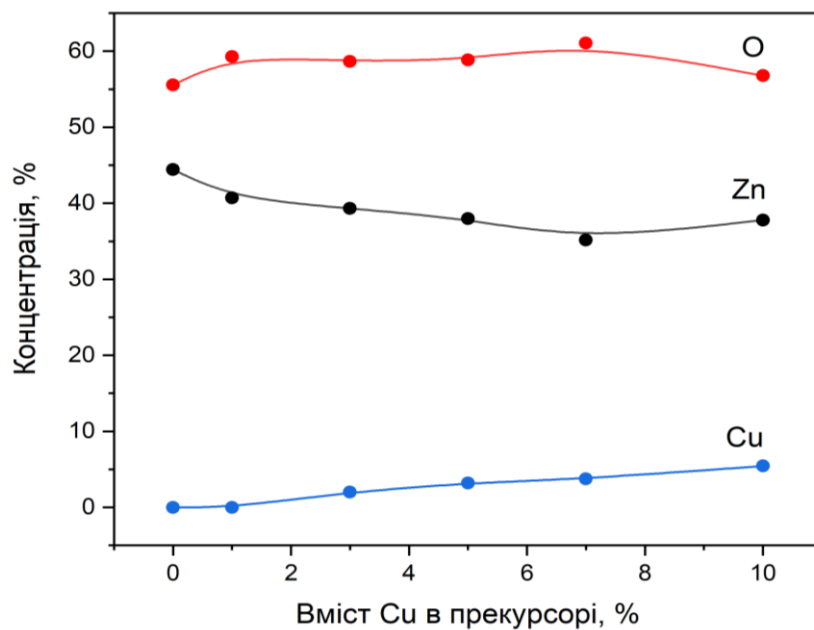


Рисунок 3. 17 – Хімічний склад плівок ZnO:Cu синтезованих з прекурсорів з різним вмістом Cu

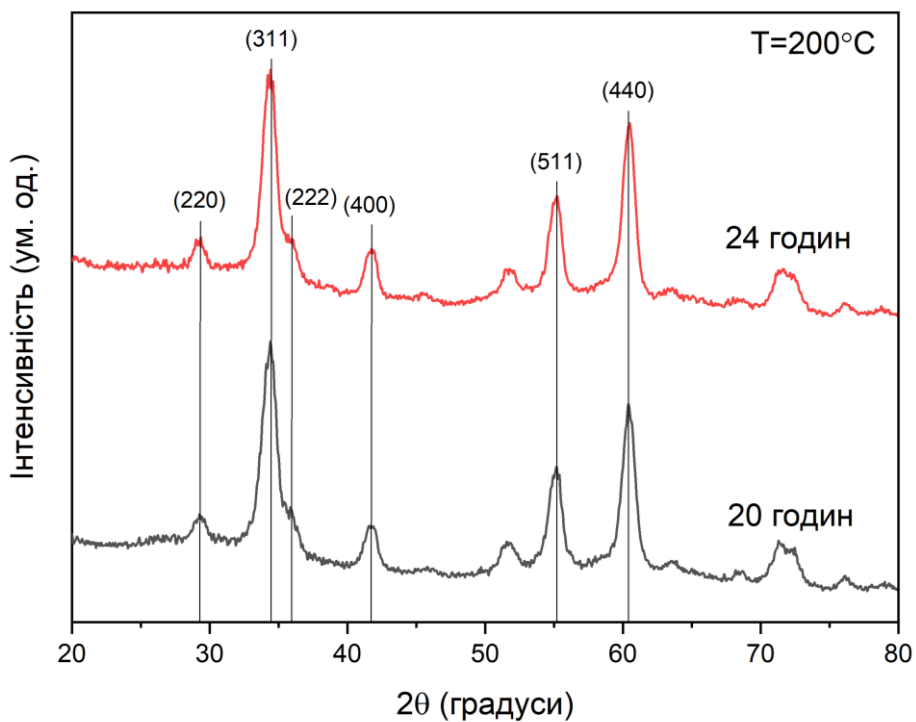


Рисунок 3.18 – Дифрактограми від наночастинок Zn_2SnO_4 , одержаних методом гідротермального синтезу при різному часі і температурі 200 °C

3.3 Структурні характеристики наночастинок та плівок CuO

Плівки Cu_xO широко використовуються для створення різноманітних електронних приладів таких як ФЕП, тонкоплівкові транзистори, розумні вікна, детектори інфрачервоного випромінювання, газові детектори, оптичні фільтри, тощо [202–204]. Окрім традиційних вакуумних методів, таких як імпульсне лазерне та термічне випаровування, магнетронне розпилення, тощо [205,206], плівки оксиду міді останнім часом наносять шляхом використання більш дешевих невакуумних методів, включаючи спрей-піроліз, спін-коатінг, друк принтерами, тощо [207,208]. Однак плівки оксидів міді нанесені друком на цей час вивчені недостатньо.

Звичайно плівки, одержані хімічними методами, у подальшому потребують термічного відпалу для видалення хімічних домішок, що входять у склад прекурсорів, використаних для синтезу наночастинок і при створенні чорнил та покращення їх структурних характеристик [209,210]. Відомо, що при цьому різні умови відпалу дають змішані фази оксиду міді з різними фізичними властивостями [211]. Змінюючи температуру і час відпалу, можна покращувати характеристики та ефективно керувати складом плівок оксиду міді, створюючи, наприклад, ізотипні гетеропереходи $p-Cu_2O / p-CuO$ придатні для застосування в електроніці або за допомогою достатньо простої технології отримувати шари широкозонної сполуки Cu_2O з високою рухливістю носіїв для використання в гнучкій високопродуктивній електроніці [212].

Отримання наночастинок CuO проводили методом золь-гель синтезу в середовищі дистильованої води. Методика їх синтезу докладно описана раніше. Для створення наночорнил отримані частинки розбавляли водою до 4 мл і додали 1 мл ацетону. Для одержання плівок CuO використовували метод нанесення чорнил на підкладку, за допомогою 3D принтеру. На висушені та очищені підкладки наносили шар наночорнил та ставили їх сушити на піч на 5 хвилин. Нарешті, отримані плівки відпалювали в середовищі аргону при різних температурах (250, 300, 350, 400, 450, 500 °C) протягом 30 хв. Після цього зразкам давали охолонути до кімнатної температури природним шляхом, щоб

запобігти розтріскуванню плівок від термічних напружень. Нанесені плівки відпалювали для дослідження впливу температури відпалу на їх мікроструктурні, морфологічні, оптичні властивості. Для якісного порівняння зразків, один зразок не відпалювався.

Результати дослідження відпалених плівок оксиду міді методом рентгенівської дифрактометрії наведені на рисунку 3.19.

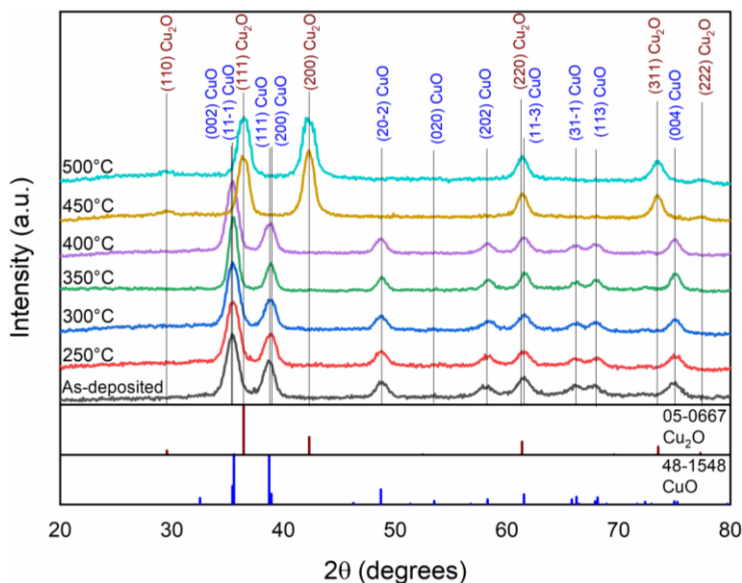


Рисунок 3.19 – Дифрактограми від плівок оксиду міді, відпалених у аргоні при різній температурі

Встановлено, що на дифрактограмах від досліджених зразків, відпалених при різних температурах T_a , спостерігаються відбиття від кристалографічних площин (11-1), (111), (20-2), (202), (11-3), (31-1), (113), (004), які відповідають моноклінній фазі CuO (JCPDS № 48-1548). Домінувальними за інтенсивністю на дифрактограмах є відбиття від площин (11-1) та (111). Як свідчить аналіз, зі збільшенням температури відпалу від 400 °C до $T_a = (450-500)$ °C дифрактограми суттєво змінюють свій вигляд. На них з'являються відбивання від площин: (110), (111), (200), (220), (311), (222), що відповідають кубічній фазі Cu₂O (JCPDS № 05-0667). Це вказує на те, що процес відпалу в аргоні дозволяє ефективно перетворювати CuO у Cu₂O, коли температура T_a зростає до 450 °C і вище. Подібне явище спостерігали автори роботи [213] під час відпалу

протягом 2 годин у вакуумі при тиску залишкових газів $2 \cdot 10^{-6}$ Торр плівок CuO, нанесених методом спін-коатінга на підкладках з SiO₂/Si, при збільшенні температури від 500 до 600 °С. Автори роботи [214] виявили, що процес утворення кристалів фази Cu₂O у матриці CuO у плівках, нанесених катодним розпиленням, при відпалі електронним пучком у вакуумі починається вже при 450 °С. При цьому кінетика росту нової фази визначається дифузією кисню за межами зерен вихідної фази. У роботі [215] наведена фазова діаграма переходу між двома фазами оксиду CuO→Cu₂O, яка свідчить, що температура фазового переходу залежить від тиску кисню при відпалі, та при його підвищенні збільшується. При низьких тисках кисню ця температура дорівнює 450 °С, що відповідає даним отриманим нами. Втім в роботі [215] методами RBS та рентгенівської дифрактометрії було показано, що перехід однієї фази в іншу починає відбуватися вже при температурі 350 °С, а співіснування двох фаз все ще спостерігається при відпалі зразків у вакуумі протягом 12 годин. При цьому в дрібнодисперсній матриці CuO з'являються окремі зерна Cu₂O, потім їх розміри починають рости лінійно зі збільшенням часу відпалу. Тобто згідно з цими роботами початок переходу однієї оксидної фази в іншу розпочинається вже при температурах відпалу $T_a = 350$ °С.

Автори [213,215] процес фазового переходу від CuO до Cu₂O описують як десорбцію кисню зі сполуки у вакуум. Зміна фазового складу плівок при цьому викликана міграцією меж фаз між оксидними фазами, що обумовлена дифузією кисню вздовж границь фаз, які рухаються. Процес можна описати наступною реакцією $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$. Велика температура відпалу забезпечує високу кінетичну енергію атомів, що збільшує їх рухливість. У результаті невеликий приріст температури відпалу (близько 50 °С) забезпечує перетворення моноклінної фази в кубічну. Піків від фази чистої міді на дифрактограмах автори [211] не спостерігали, що вказує на те, що відновлення іонів Cu¹⁺ до Cu⁰ під час відпалу в аргоні не відбулося.

Розрахунок за методом обернених полюсних фігур дозволив виявити нам у плівках оксиду міді аксіальну текстуру росту [002] (рис. 3.20 а) в той час як у

шарах Cu_2O спостерігалася текстура [111] (рис. 3.20 b). Залежність орієнтаційного фактору f від температури відпалу T_a наведена на вставці до рис. 3.20. Як видно з цього рисунку, текстурованість відпалених шарів незначно погіршується відносно невідпаленого при збільшенні температури T_a до $300\text{ }^\circ\text{C}$ (вставка на рис. 3.20). При подальшому збільшенні температури якості текстури тонких шарів стрімко покращується, що, очевидно, пов'язано з початком процесів рекристалізації оксиду та початком утворенням зерен нової фази Cu_2O . Процес перетворення моноклінної фази CuO в кубічну Cu_2O приводить до зміни осі текстури зразків з [002] до [111].

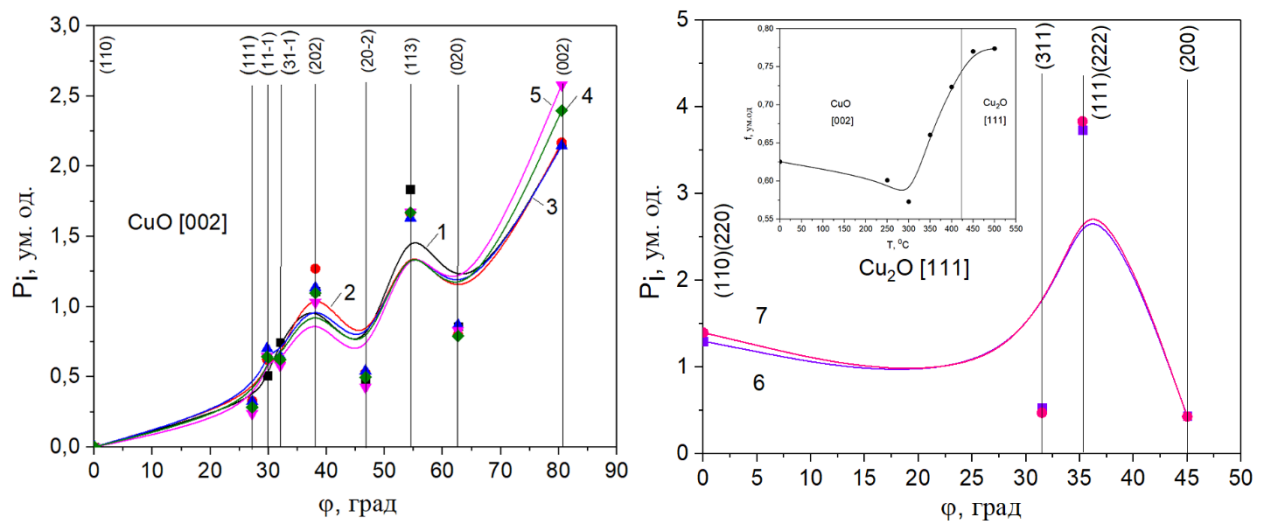


Рисунок 3.20 – Залежність полюсної густини P_i від кута ϕ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини для плівок оксиду та діоксиду міді.

T_a $^\circ\text{C}$: 0 (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6), 500 (7). На вставці наведена залежність орієнтаційного фактору f від температури відпалу плівок

Подібну зміну орієнтації осі текстури з [022] на [200] у плівках CuO , нанесених методом спін-коатінга на підкладки SiO_2/Si , та, у подальшому відпалених у вакуумі за температури $400\text{ }^\circ\text{C}$, спостерігали автори роботи [213] при піднятті цієї температури до $500\text{ }^\circ\text{C}$. При ще більш високих температурах відпалу ($T_a = 600\text{ }^\circ\text{C}$), відбувався перехід фази CuO у Cu_2O , яка за температури $T_a = 700\text{ }^\circ\text{C}$ мала текстуру [111]. Подібну текстуру у діоксиді міді спостерігали і ми. Однак, слід відзначити, що автори роботи [213] визначали напрям текстури

росту зразків за наявності найбільш інтенсивної лінії на дифрактограмах, що є не зовсім коректним.

Для оцінки впливу відпалу в аргоні на структурні характеристики плівок оксиду міді були розраховані такі їх параметри як: сталі (a , b , c , β) та об'єм елементарної комірки (V), розмір ОКР (L) і рівень мікрдеформацій (ε) в зразках. Одержані результати наведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Результати розрахунку структурних та субструктурних характеристик плівок

Умови відпалу плівок	a , нм	b , нм	c , нм	β , °	V_{CuO} , 10^3 нм ³	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$		
						(20-2)	(202)	(11-3)	(20-2)	(202)	(11-3)
CuO											
Щойно нанесена	0.47079	0.34216	0.51283	99.25	81.53	7.5	6.43	6.2	4.8	5.6	5.8
250 °C	0.47399	0.34233	0.51329	99.84	82.06	6.8	7.2	6.6	5.3	5.0	5.5
300 °C	0.46866	0.34279	0.51276	99.54	81.23	7.2	6.6	7.5	5.1	5.5	4.8
350 °C	0.46872	0.34117	0.51340	99.70	80.92	10.4	8.4	9.5	3.5	4.3	3.8
400 °C	0.46990	0.34212	0.51354	99.69	81.37	7.1	7.2	7.1	5.1	5.0	5.1
JCPDS 48-1548	0.46880	0.34230	0.51320	99.51	81.22						
Cu ₂ O											
						(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
450 °C	0.42724	-	-		77.99	7.4	7.5	8.1	4.9	4.8	4.4
500 °C	0.42741	-	-		78.08	6.4	6.5	8.2	5.6	5.6	4.4
JCPDS 05-0667	0.42696	-	-		77.83						

Розраховані з використанням програми UnitCell сталі ґратки (a , b , c , β) оксидних плівок, відпалених при температурах < 400 °C, виявилися достатньо близькими до еталонних значень теноритної фази CuO (картка № 00–48–1548). При цьому було встановлено, що при підвищенні температури відпалу до $T_a = (250-300)$ °C величина цих сталих збільшується, однак при подальшому зростанні T_a спостерігається різке зменшення цих величин. Це свідчить про початок структурної перебудови кристалічної ґратки матеріалу при цих температурах. Слід відзначити що при тій же температурі нами спостерігався початок покращення якості текстури матеріалу. При подальшому збільшенні

температури T_a вище 350 °C величина сталих a , b , c знову починає зростати. Аналогічним чином при зміні температури відпалу веде себе об'єм елементарної комірки оксиду міді.

Під час підвищення температури відпалу до (450-500) °C значення сталої ґратки оксиду та об'єму його елементарної комірки (a , V) значно змінюються і стають близькими ($a = 0.42724-0.42741$ нм, $V = 77.99-78.08$ нм³) до еталонних даних купритної фази Cu_2O (картка № 00–05–0667, $a = 0.42696$ нм, $V = 77.83$ нм³). Подальше підвищення температури відпалу при цьому веде до збільшення цих параметрів.

Розрахунок параметрів субструктури плівок оксиду міді проводився нами в напрямках [20-2] [202], [11-3] кристалічної ґратки моноклінної фази. Після зміни структури плівок на купритну при збільшенні температури відпалу параметри її субструктури розраховували у напрямках [111], [200], [220]. Результати розрахунків розмірів ОКР та рівня мікродеформацій плівок відразу після осадження і після відпалів наведені в таблиці 3.

Встановлено, що досліджені плівки оксиду містили області ОКР, що за розміром не перевищували (6.2-7.5) нм. До температури відпалу 300 °C цей розмір залишається практично незмінним, однак при збільшенні цієї температури ще на 50 градусів він починає суттєво зростати у всіх кристалографічних напрямках сягаючи (8,4-10,4) нм. При цьому збільшення розмірів L у різних кристалографічних напрямках відбувається нерівномірно, найбільше він зростає у напрямі (20-2) сягаючи 10,4 нм. При температурі 400 °C відбувається різке зниження розмірів ОКР до (7,1-7,2) нм, що свідчить про початок процесу утворення в тонких шарах нової фази. Однак дифрактометрично це ще не фіксується, що пов'язано з низькою чутливістю метода.

Для досліджених невідпалених плівок оксиду характерним був достатньо низький рівень мікродеформацій $\varepsilon = (4,8-5,8) \cdot 10^{-3}$, який слабко знижується при температурі відпалу 300 °C. Подальше збільшення цієї температури до 350 °C приводить до різкого зменшення рівня мікродеформацій до $(3,5-4,3) \cdot 10^{-3}$.

Однак, ситуація принципово змінюється при $T_a = 400$ °С, коли рівень мікродеформацій зростає до $\varepsilon = (5,0-5,1) \cdot 10^{-3}$.

При температурі відпалу 450 °С, як встановлено нами, відбувається зміна фазового складу матеріалу з CuO до Cu₂O. При цьому спостерігається слабке зростання розмірів ОКР в плівках до (7,4-8,1) нм, в той час як рівень мікродеформацій в них дещо знижуються. Подальше збільшення температури відпалу веде до збільшення розмірів ОКР перш за всього в напрямі [220], в той час як в інших напрямках цей розмір навіть дещо зменшується. Тобто ріст субструктурних елементів йде вибірково, що і обумовлює виникнення у шарах текстури росту. Подібний процес супроводжується зростанням рівня мікродеформацій перш за все у напрямках [111] та [200].

Результати визначення хімічного складу відпалених плівок оксиду міді наведені на рис. 3.21. Встановлено, що щойно нанесені плівки містили 54.34 ат.% кисню та 45.66 ат.% міді, тобто були збагачені киснем порівняно зі стехіометричним складом матеріалу ($\gamma = C_{Cu}/C_O = 0,84$). Їх відпал призводив до стрімкого зменшення концентрації кисню та відповідно збільшенню концентрації міді. Вже при $T_a = 300$ °С плівки містили більше міді (51.14 ат.%) ніж кисню (48.86 ат.%). Саме ці плівки були найбільш близькі за складом до стехіометричного матеріалу. Подальше збільшення температури відпалів приводило до незначного збільшення концентрації міді у шарах ($C_{Cu} = 52.53$ ат. %, $C_O = 47.47$ ат. %, $\gamma = 1,11$ при $T_a = 400$ °С). Ситуація принципово

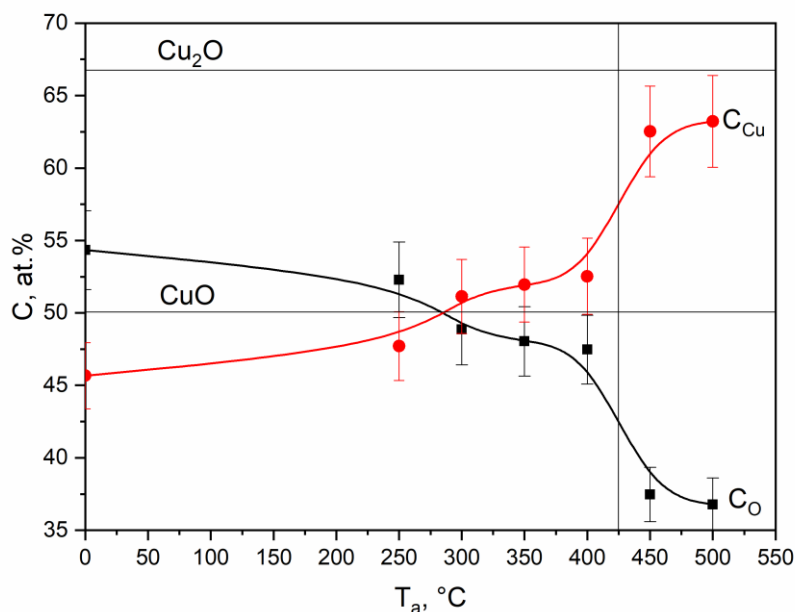


Рисунок 3.21 – Зміна хімічного складу плівок оксиду при зміні температури відпалу: атомні концентрації C_{Cu} , C_O (а) та їх відношення C_{Cu}/C_O (б)

змінювалася при температурі відпалу $T_a > 400$ °C. Такі шари ставали суттєво збагаченими міддю ($C_{Cu} = 37.48 - 36.78$ ат. %), що підтверджує дані рентгенівського аналізу про проходження фазового переходу $CuO \rightarrow Cu_2O$. При цьому збільшення температури відпалу вело до подальшого покращення стехіометрії плівок ($\gamma = 1.72$ при $T_a = 500$ °C). Однак такі шари були все ж збіднені киснем відносно стехіометричного складу матеріалу, що, очевидно, свідчить про вміст в них крім Cu_2O малої кількості фази CuO .

Хімічний склад плівок оксиду відпалених при температурі $T_a > 450$ °C, добре корелює з даними роботи [216].

Раманівська спектроскопія є потужним методом вивчення структурних характеристик плівок та ідентифікації різних оксидних фаз через зміну поляризованості їх хімічних зв'язків [216]. На відміну від дифрактограм, різні оксиди міді демонструють істотно різні раманівські спектри, оскільки коливальні властивості атомів цих матеріалів залежать від виду кристалічної

гратки [217]. Саме тому для дослідження впливу відпалу на структурні характеристики зразків використано метод рамана.

Дослідження раманівських спектрів плівок проводилось нами в діапазоні частот (100-700) см^{-1} . Відповідні залежності представлені на рис. 3.22. Відомо, що сполука CuO належить до просторової групи C_{6h}^{2g} і має дві молекули у примітивній комірці. Оптичні фононні моди цього оксида відносно центру зони Брілюєна задаються співвідношенням $\Gamma_{\text{RA}} = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$, де Γ ступінь свободи коливань, A_u та B_u відповідають інфрачервоним модам; A_g та B_g - раманівським. Таким чином, у спектрі спостерігається шість інфрачервоних активних мод ($3A_u + 3B_u$), три з яких відносяться до акустичних (моди $A_u + 2B_u$), а три до раманівських (моди $A_g + 2B_g$) [218]. Як видно з рис. 3.22, на спектрі від невідпаленого зразка присутній інтенсивний пік при частоті 298 см^{-1} та два більш слабкі піки при частотах 347 см^{-1} та 620 см^{-1} , які відповідають фононним модам A_{1g} , B_{1g} і B_{2g} моноклінного CuO , відповідно. Ці частоти добре корелюють з наведеними в літературі, так у роботах [219–224] спостерігались піки з частотами (296-298), (346-350), 621-636 см^{-1} що належали оксиду міді.

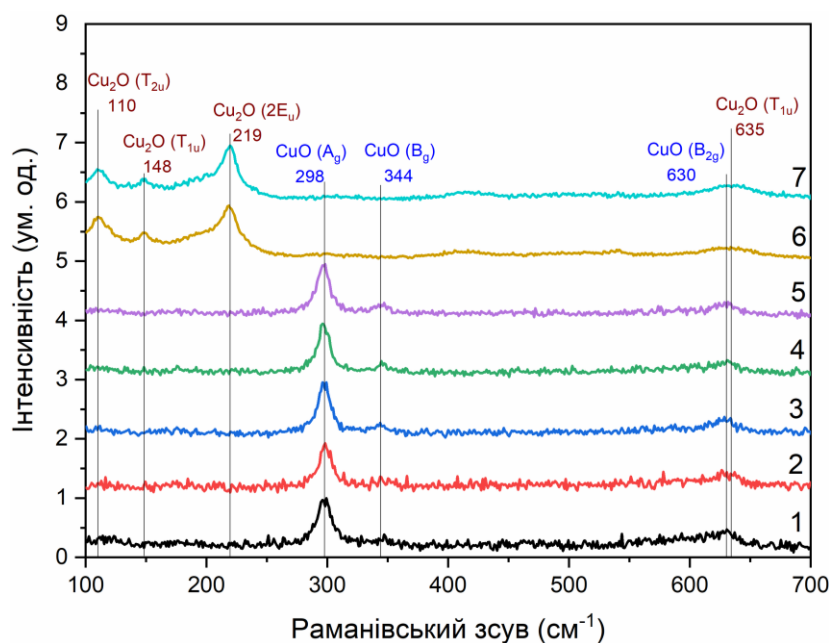


Рисунок 3.22 – Раманівські спектри від шарів оксиду міді відпалених при різних температурах підкладки, $^{\circ}\text{C}$: невідпалений зразок (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6), 700 (7).

Під час відпалів плівок до $T_a \leq 400$ °С вигляд раманівських спектрів суттєво не змінювався. Встановлено, що при цьому найбільш інтенсивний пік обумовлений фононою модою A_{1g} монотонно зменшував свою півширину порівняно з невідпаленими шаром ($\Delta\nu = 16,6$ cm^{-1}) до температури $T_a = 350$ °С ($13,5$ cm^{-1}), після цього ця півширина почала збільшуватися ($15,0$ cm^{-1}). Одночасно відпал вів до зміщення положення цього піку відносно початкового положення (298 cm^{-1}) спочатку в сторону збільшення частоти (299 cm^{-1}) а при подальшому рості цієї температури в сторону її зменшення (297 cm^{-1}). Відомо, що інтенсивність раманівських піків та їх півширина залежать від розміру зерна та якості структури шарів. Тому при підвищенні температури відпалів структурна якість плівок покращувалась до $T_a = 350$ °С а потім дещо погіршувалася, що свідчить про початок процесів перебудови кристалічної ґратки. Зсув піків за частотою у різних зразках вказує на зміну рівня мікронапружень у матеріалі, що відповідає результатам рентгеноструктурних досліджень [202].

При збільшенні температури відпалу до 450 °С лінії з частотами (297 - 299) cm^{-1} , (344 - 347) cm^{-1} та (620 - 628) cm^{-1} у раманівських спектрах зникають, а замість них утворюються нові. Згідно з теоретичним аналізом спектр раманівського розсіювання ідеального кристалу Cu_2O повинен містити один фононних пік, з тричі виродженою симетрією T_{2g} (the threefold-degenerate T_{2g} mode). Однак типовий спектр раманівського розсіювання двоокису міді набагато багатший та містить декілька сигналів, які були віднесені до різних процесів однофононного розсіювання, крім фону пов'язаного з двофононним розсіюванням. Це пов'язано з тим, що коливальні моди, які були заборонені в ідеальному кристалі можуть стати раманівськими через зниження його симетрії, спричиненого присутністю великої кількості точкових дефектів [225].

Нами спостерігалися чотири раманівські активні фононні моди, їх частоти становили (110 - 111) cm^{-1} , (149 - 150) cm^{-1} , (216 - 218) cm^{-1} та (628 - 633) cm^{-1} відповідно. Найбільш інтенсивна лінія при частоті (216 - 218) cm^{-1} є характерною для фази Cu_2O [226]. Велика інтенсивність піку свідчить про

високовпорядковану кристалічну структуру плівки. Це одна із заборонених раманівських мод фази Cu_2O , яка стає активною через порушення правил відбору. Вона виникає через дозволене раманівське розсіювання $2\Gamma_{12}^-$ -моди Cu_2O другого порядку. Наряду з інтенсивним піком при частоті $(216-218) \text{ cm}^{-1}$, піки $(110-111) \text{ cm}^{-1}$, $(149-150) \text{ cm}^{-1}$, $(628-633) \text{ cm}^{-1}$ відображають існування в об'ємі матеріалу міді зі ступенем окиснення Cu^+ [227]. Пік з частотою $(110-111) \text{ cm}^{-1}$ повинен був бути неактивним, але стає активним через велику кількість дефектів у гратці, можливо, через кисневі вакансії, тоді як пік близько 148 cm^{-1} виникає через раманівське розсіювання на фононах симетрії F_{1u} . Широкий пік близько $(628-633) \text{ cm}^{-1}$ неможливо віднести до певної фази, оскільки як фаза CuO , так і Cu_2O мають спектральні особливості при цьому хвильовому числі.

ВИСНОВКИ

Проведено модернізацію лабораторної установки для синтезу наночастинок оксидів металів колоїдно-поліольним методом шляхом автоматизації контролю температурного профілю реакції, створено установку для гідротермального синтезу наночастинок Zn_2SnO_4 та розпилення синтезованих чорнил на основі суспензії наночастинок або молекулярних розчинів на достатньо великі площі.

При виконанні НДР були отримані наступні нові наукові та прикладні результати.

1. Підготовлено необхідні прекурсори та вдосконалено експериментальні установки для синтезу наночастинок оксидів металів, як нелегованих (CuO_x , ZnO та Zn_2SnO_4) так і легованих домішками ($ZnO:Al$, $ZnO:In$, $ZnO:Cu$) поліольно-колоїдним методом (CuO_x, ZnO) і методом гідротермального синтезу (Zn_2SnO_4). Відпрацьовано методики та модернізовано прилади для проведення досліджень елементного складу, структурних, субструктурних, і оптичних характеристик синтезованих наночастинок.

2. Визначені механізми ядроутворення і росту синтезованих поліольно-колоїдним методом наночастинок, що дозволило отримати нанокристали оксидів з заданими фізико-хімічними характеристиками і потрібним розміром при відносно низьких температурах росту.

3. Досліджено морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні властивості та хімічний склад наночастинок CuO_x , Zn_2SnO_4 , ZnO , що дало можливість визначити умови синтезу однофазних нелегованих зразків. Оптимальними є такі умови ядроутворення даних сполук: для CuO_x оптимальною температурою синтезу є $70 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 60 хв, а для сполуки Zn_2SnO_4 – $200 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 години, ZnO – $160 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 60 хв.

4. Методом поліольно-колоїдного синтезу одержані наночастинки ZnO , леговані Al , In . Вивчено вплив кількості домішок у прекурсорі на структурні, субструктурні, морфологічні властивості та хімічний склад отриманих

наноматеріалів у межах вмісту Al (In) 0-10 %. Встановлено, що наночастинки ZnO леговані Al до 3% та In до 2%, містять лише одну фазу гексагонального ZnO. Подальше збільшення концентрації домішок викликає утворення вторинних фаз Al_2O_3 та In_2O_3 , InOOH. Наночастинки леговані міддю залишаються однофазними до концентрації легуючої домішки 10 %. При збільшенні вмісту Al (In) у прекурсорі також збільшуються середні розміри наночастинок.

5. Встановлено, що збільшення концентрації Al (In, Cu) у прекурсорі веде до зростає його кількість у наночастинках майже лінійним чином. Успішне впровадження домішок до складу наночастинок підтверджується методами дифрактометрії та EDX. При цьому змінюється стехіометрія матеріалу. Якщо при низькій концентрації алюмінію (індію) наночастинки містять високу концентрацію атомів металу (вакансій кисню), то при високій - стехіометрія зміщується у сторону надлишку атомів кисню.

6. З'ясовано, що в легованих зразках до вмісту алюмінію 7 % відбувається збільшення розміру ОКР після цього цей розмір починає зменшуватися. Одночасно при збільшенні концентрації Al рівень мікрореформацій в зразках спочатку зменшується, а потім починає зростати до $1.57 \cdot 10^{-3}$. З використанням субструктурних характеристик наноматеріалу розрахована концентрація дислокацій в ньому. Встановлено, що наночастинки містять високу концентрації дислокацій ($\rho = 10^{15} \text{ см}^{-2}$), при цьому їх концентрація при збільшенні вмісту алюмінію спочатку зменшується, а потім починає рости.

7. Методами структурного і раманівського аналізу встановлено, що нанокристали CuO_x мають моноклінну структуру, в той час як ZnO – гексагональну типу вюрцит, а Zn_2SnO_4 . кубічну. Про це свідчать піки на раманівських спектрах, які спостерігаються при частоті 298 см^{-1} , 347 см^{-1} , 620 см^{-1} та відповідають фононним модам A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} моноклінного CuO ; 350 см^{-1} , 438 см^{-1} та 581 см^{-1} , які відповідають фононним модам $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, E_2^{high} , E_1^{high} гексагонального ZnO. Визначено вплив умов синтезу на період

гратки оксидів, їх розмір наночастинок та областей когерентного розсіювання, рівень мікродеформацій.

8. Синтезовані нанокристали ZnO з контрольованим вмістом Al (In, Cu) використані для створення наночорнил та пробного друку плівок, що можуть бути використані як активні елементи гнучкої електроніки, оптоелектроніки, сенсорної техніки, провідних струмознімальних шарів сонячних елементів третього покоління тощо.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Merac M.R. Transparent Ceramics Materials, Processing, Properties and Applications // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasse. Elsevier. 2020. Vol. 1. P. 399–423.
2. Procter R.P.M. Outline of structural metallurgy relevant to corrosion // Shreir's Corrosion. Elsevier. 2010. P. 52–76.
3. Averill B. E.P. General chemistry: principles, patterns, and applications. Page Count: 1766. 2011. 2365 p.
4. Buga C.S., Viana J.C. A Review on Materials and Technologies for Organic Large- Area Electronics // Adv Mater Technol. 2021. Vol. 6, № 6. P. 2001016.
5. Datta R.S. et al. Flexible two-dimensional indium tin oxide fabricated using a liquid metal printing technique // Nat Electron. 2020. Vol. 3, № 1. P. 51–58.
6. Dalapati G.K. et al. Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review // J Mater Chem A Mater. 2021. Vol. 9, № 31. P. 16621–16684.
7. Adachi S. Properties of group – IV, III–V and II–VI semiconductors. New York: John Wiley & Sons, 2005. 387 p.
8. Ozutok F. et al. Study of ultrasonically sprayed ZnO films: Thermal annealing effect // Acta Physica Polonica A. Polish Academy of Sciences, 2012. Vol. 121, № 1. P. 53–55.
9. Dobrozhan O. et al. Structure, substructure and chemical composition of ZnO nanocrystals and films deposited onto flexible substrates // Mater Sci Semicond Process. 2020. Vol. 108. P. 104879.
10. Theerthagiri J. et al. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications // Nanotechnology. 2019. Vol. 30, № 39. P. 392001.
11. Özgür Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J Appl Phys. 2005. Vol. 98, № 4. P. 041301.

12. Wang Z.L. Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications // *Chinese Science Bulletin*. 2009. Vol. 54, № 22. P. 4021–4034.
13. Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications // *Prog Quantum Electron*. 2010. Vol. 34, № 4. P. 191–259.
14. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices // *Materials Science and Engineering: B*. 2001. Vol. 80, № 1–3. P. 383–387.
15. Kireev V.V.; D.L.N.; L.L.E.; A.V. v. Growth of thin ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis // *Inorganic Materials*. 2010. Vol. 46, № 2. P. 154–162.
16. Штеплюк І.І, та інші. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO. ФХТТ, 2010. Vol. 2. 277–287 p.
17. Hsiao K.-C., Liao S.-C., Chen Y.-J. Synthesis, characterization and photocatalytic property of nanostructured Al-doped ZnO powders prepared by spray pyrolysis // *Materials Science and Engineering: A*. 2007. Vol. 447, № 1–2. P. 71–76.
18. Chanta E. et al. Effect of ZnO Double Layer as Anti-Reflection Coating Layer in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells // *Energy Procedia*. 2015. Vol. 79. P. 879–884.
19. Balasubramaniam K.R. et al. Semiconductor thin films directly from minerals—study of structural, optical, and transport characteristics of Cu₂O thin films from malachite mineral and synthetic CuO // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520, № 11. P. 3914–3917.
20. Murali D.S. et al. Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: Optical and electrical properties // *AIP Adv*. 2015. Vol. 5, № 4. P. 047143.
21. Peng Y. et al. Density functional theory analysis of dopants in cupric oxide // *J Appl Phys*. 2012. Vol. 111, № 10. P. 103708.
22. Ribeiro Y.H.L. et al. Growth, characterization, and photovoltaic application of copper oxide thin films // *Thin Solid Films*. 2022. Vol. 757. P. 139381.

23. Heinemann M., Eifert B., Heiliger C. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu_2O , CuO , and Cu_4O_3 // *Phys Rev B*. 2013. Vol. 87, № 11. P. 115111.
24. Rödl C., Sottile F., Reining L. Quasiparticle excitations in the photoemission spectrum of CuO from first principles: AGW study // *Phys Rev B*. 2015. Vol. 91, № 4. P. 045102.
25. Wojcieszak D. et al. Thermal oxidation impact on the optoelectronic and hydrogen sensing properties of p-type copper oxide thin films // *Mater Res Bull*. 2022. Vol. 147. P. 111646.
26. Banerjee H.D. et al. Simple Method Of Fabricating Copper Oxide Selective Absorber Films For Photothermal Conversion Of Solar Energy // *Optical Engineering*. 1988. Vol. 27, № 11. P. 271133.
27. Olsen L.C., Bohara R.C. Experimental and theoretical studies of Cu_2O Schottky barrier solar cells // *Photovoltaic Specialists Conference, 11th, Scottsdale, Ariz. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 1975. P. 381–390.*
28. Brennan K.F., Brown A.S. *Theory of modern electronic semiconductor devices*. John Wiley, 2002. 448 p.
29. Anandan S., Wen X., Yang S. Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells // *Mater Chem Phys*. 2005. Vol. 93, № 1. P. 35–40.
30. Diachenko O. V. et al. The performance optimization of thin-film solar converters based on n-ZnMgO / p-CuO heterojunctions // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. Sumy State University, 2017. Vol. 9, № 4.
31. Minami T. et al. High-Efficiency Oxide Solar Cells with ZnO/ Cu_2O Heterojunction Fabricated on Thermally Oxidized Cu_2O Sheets // *Applied Physics Express*. 2011. Vol. 4, № 6. P. 062301.
32. Lisitski O.L. et al. Thin-film polycrystalline n-ZnO/p-CuO heterojunction // *Semiconductors*. 2009. Vol. 43, № 6. P. 765–767.

33. Petti L. et al. Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics // *Appl Phys Rev*. 2016. Vol. 3, № 2. P. 021303.
34. Liu F. et al. Fabrication of 1D Zn₂SnO₄ nanowire and 2D ZnO nanosheet hybrid hierarchical structures for use in triethylamine gas sensors // *Sens Actuators B Chem*. 2019. Vol. 291. P. 155–163.
35. Das P.P., Roy A., Sujatha Devi P. Zn₂SnO₄ as an Alternative Photoanode for Dye Sensitized Solar Cells: Current Status and Future Scope // *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2016. Vol. 75, № 3. P. 147–154.
36. Young D.L., Coutts T.J., Williamson D.L. Structural, Optical, and Electron Transport Qualities of Zinc-Stannate Thin Films // *MRS Proceedings*. 2001. Vol. 666. P. F3.8.
37. Šepelák V. et al. Nonequilibrium structure of Zn₂SnO₄ spinel nanoparticles // *J Mater Chem*. 2012. Vol. 22, № 7. P. 3117.
38. Kidowaki H. et al. Fabrication and Characterization of CuO-based Solar Cells // *Journal of Materials Science Research*. 2011. Vol. 1, № 1. P. 138–143.
39. Poizot P. et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // *Nature*. 2000. Vol. 407, № 6803. P. 496–499.
40. Moura A.P. et al. Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants // *Advanced Powder Technology*. 2010. Vol. 21, № 2. P. 197–202.
41. Moezzi A., Mc Donagh A.M., Cortie M.B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 185–186. P. 1–22.
42. Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications // *Prog Quantum Electron*. 2010. Vol. 34, № 4. P. 191–259.
43. Fiévet F. et al. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions // *Chem Soc Rev*. 2018. Vol. 47, № 14. P. 5187–5233.

44. Dong H., Chen Y.-C., Feldmann C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements // *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17, № 8. P. 4107–4132.
45. Dement'eva O. v., Rudoy V.M. Copper nanoparticles synthesized by the polyol method and their oxidation in polar dispersion media. The influence of chloride and acetate ions // *Colloid Journal*. 2012. Vol. 74, № 6. P. 668–674.
46. Wang M. et al. Fabrication and Characterization of ZnO Nano-Clips by the Polyol-Mediated Process // *Nanoscale Res Lett*. 2018. Vol. 13, № 1. P. 47.
47. Amirjani A., Marashi P., Fatmehsari D.H. The effect of agitation state on polyol synthesis of silver nanowire // *Int Nano Lett*. 2016. Vol. 6, № 1. P. 41–44.
48. Lee S. et al. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis // *Superlattices Microstruct*. 2008. Vol. 43, № 4. P. 330–339.
49. Weide P. et al. Controlling the Photocorrosion of Zinc Sulfide Nanoparticles in Water by Doping with Chloride and Cobalt Ions // *Langmuir*. 2016. Vol. 32, № 48. P. 12641–12649.
50. Gao Y. et al. Growth mechanism of silver nanowires synthesized by polyvinylpyrrolidone-assisted polyol reduction // *J Phys D Appl Phys*. 2005. Vol. 38, № 7. P. 1061–1067.
51. Koczkur K.M. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis // *Dalton Transactions*. 2015. Vol. 44, № 41. P. 17883–17905.
52. Whitehead C.B., Özkar S., Finke R.G. LaMer's 1950 model of particle formation: a review and critical analysis of its classical nucleation and fluctuation theory basis, of competing models and mechanisms for phase-changes and particle formation, and then of its application to silver halide, semiconductor, metal, and metal-oxide nanoparticles // *Mater Adv*. 2021. Vol. 2, № 1. P. 186–235.
53. Thanh N.T.K., Maclean N., Mahiddine S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution // *Chem Rev*. 2014. Vol. 114, № 15. P. 7610–7630.

54. Sharma A., Tan S.N., Walz J.Y. Measurement of Colloidal Stability in Solutions of Simple, Nonadsorbing Polyelectrolytes // *J Colloid Interface Sci.* 1997. Vol. 190, № 2. P. 392–407.
55. Talapin D. v. et al. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications // *Chem Rev.* 2010. Vol. 110, № 1. P. 389–458.
56. Dolai S. et al. Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application // *J Alloys Compd.* 2017. Vol. 724. P. 456–464.
57. Parvathy T. et al. Effect of dopant gas pressure on the growth of magnetron sputtered CuO thin films for electrical and optical applications // *Opt Mater (Amst).* 2022. Vol. 125. P. 112031.
58. Peng W. et al. Annealing temperature induced physical characteristics of CuO films grown by magnetron sputtering // *Mater Sci Semicond Process.* 2021. Vol. 131. P. 105883.
59. Puchert M.K., Timbrell P.Y., Lamb R.N. Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 1996. Vol. 14, № 4. P. 2220–2230.
60. Gao W., Li Z. ZnO thin films produced by magnetron sputtering // *Ceram Int.* 2004. Vol. 30, № 7. P. 1155–1159.
61. Carcia P.F. et al. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering // *Appl Phys Lett.* 2003. Vol. 82, № 7. P. 1117–1119.
62. Satoh K. et al. Influence of Oxygen Flow Ratio on Properties of Zn₂SnO₄ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering // *Jpn J Appl Phys.* 2005. Vol. 44, № 1L. P. L34.
63. Sato Y. et al. Study on inverse spinel zinc stannate, Zn₂SnO₄, as transparent conductive films deposited by rf magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 518, № 4. P. 1304–1308.
64. Wang J.X. et al. Growth and characterization of axially periodic Zn₂SnO₄ (ZTO) nanostructures // *J Cryst Growth.* 2004. Vol. 267, № 1–2. P. 177–183.

65. Chen H. et al. Transmission Electron Microscopy Study of Pseudoperiodically Twinned Zn_2SnO_4 Nanowires // *J Phys Chem B*. 2005. Vol. 109, № 7. P. 2573–2577.
66. Gevorkyan V.A. et al. Characterization of Cu_2O thin films prepared by evaporation of CuO powder // *J Phys Conf Ser*. 2012. Vol. 350. P. 012027.
67. Mahana D. et al. Comparative study on surface states and CO gas sensing characteristics of CuO thin films synthesised by vacuum evaporation and sputtering processes // *Mater Res Bull*. 2022. Vol. 145. P. 111567.
68. Minami T. et al. Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 445, № 2. P. 268–273.
69. Aghamalyan N.R. et al. Influence of thermal annealing on optical and electrical properties of ZnO films prepared by electron beam evaporation // *Semicond Sci Technol*. 2003. Vol. 18, № 6. P. 525–529.
70. Look D.C. et al. Characterization of homoepitaxial p -type ZnO grown by molecular beam epitaxy // *Appl Phys Lett*. 2002. Vol. 81, № 10. P. 1830–1832.
71. Muthe K.P. et al. A study of the CuO phase formation during thin film deposition by molecular beam epitaxy // *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 324, № 1–2. P. 37–43.
72. Ahmoum H. et al. Structural, morphological and transport properties of Ni doped ZnO thin films deposited by thermal co-evaporation method // *Mater Sci Semicond Process*. 2021. Vol. 123. P. 105530.
73. Oleynik N. et al. Metalorganic chemical vapor phase deposition of ZnO with different O-precursors // *J Cryst Growth*. 2003. Vol. 248. P. 14–19.
74. Park S.-H. et al. Effect of Electric Bias on the Deposition Behavior of ZnO Nanostructures in the Chemical Vapor Deposition Process // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119, № 44. P. 25047–25052.
75. Zhu G. et al. Optimization study of metal-organic chemical vapor deposition of ZnO on sapphire substrate // *J Cryst Growth*. 2012. Vol. 349, № 1. P. 6–11.
76. Ottosson M., Carlsson J.-O. Chemical vapour deposition of Cu_2O and CuO from CuI and O_2 or N_2O // *Surf Coat Technol*. 1996. Vol. 78, № 1–3. P. 263–273.

77. Shi G. et al. Phase-controlled growth of cubic phase CuO nanoparticles by chemical vapor deposition // *physica status solidi (a)*. 2017. Vol. 214, № 10. P. 1700041.
78. Koh T., O'Hara E., Gordon M.J. Growth of nanostructured CuO thin films via microplasma-assisted, reactive chemical vapor deposition at high pressures // *J Cryst Growth*. 2013. Vol. 363. P. 69–75.
79. Hu Q.R. et al. Synthesis and photoluminescence of Zn₂SnO₄ nanowires // *J Alloys Compd*. 2009. Vol. 484, № 1–2. P. 25–27.
80. Mazitova G.T. et al. Synthesis and Properties of Zinc Oxide Nanoparticles: Advances and Prospects // *Rev J Chem*. 2019. Vol. 9, № 2. P. 127–152.
81. Vafae M., Ghamsari M.S. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol–gel route // *Mater Lett*. 2007. Vol. 61, № 14–15. P. 3265–3268.
82. Manikandan B. et al. Properties of sol gel synthesized ZnO nanoparticles // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. Vol. 29, № 11. P. 9474–9485.
83. Alwan R.M. et al. Synthesis of zinc oxide nanoparticles via sol-gel route and their characterization Alwan N Jassim Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Sol-Gel Route and Their Characterization // *Article in Nanoscience and Nanotechnology*. 2015. Vol. 5, № 1. P. 1–6.
84. Kayani Z.N. et al. Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Fabricated by the Sol–Gel Method // *J Electron Mater*. 2015. Vol. 44, № 10. P. 3704–3709.
85. Mallick P., Sahu S. Structure, Microstructure and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route // *Nanoscience and Nanotechnology*. 2012. Vol. 2, № 3. P. 71–74.
86. Arora I., Kumar P. Effect of annealing temperature on structure-property correlations in Zn₂SnO₄ nanostructured films for optoelectronics // *Mater Res Express*. 2020. Vol. 7, № 3. P. 035023.

87. Fu G. et al. Humidity sensitive characteristics of $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-LiZnVO}_4$ thick films prepared by the sol-gel method // *Sens Actuators B Chem.* 2002. Vol. 81, № 2–3. P. 308–312.
88. Polkovnikov V.E. et al. Electrophysical Properties of Metal Oxide Films Fabricated by Using Spray Pyrolysis // *Nano Hybrids and Composites.* 2020. Vol. 28. P. 71–77.
89. Diachenko O. et al. Structural and Optical Properties of CuO Thin Films Synthesized Using Spray Pyrolysis Method // *Coatings.* 2021. Vol. 11, № 11. P. 1392.
90. Moumen A. et al. Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique // *Superlattices Microstruct.* 2019. Vol. 127. P. 2–10.
91. Morales J. et al. Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells // *Electrochim Acta.* 2004. Vol. 49, № 26. P. 4589–4597.
92. Morales J. et al. Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 474, № 1–2. P. 133–140.
93. Moumen A. et al. Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis // *Opt Quantum Electron.* 2017. Vol. 49, № 2. P. 70.
94. Ashour A. et al. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique // *Appl Surf Sci.* 2006. Vol. 252, № 22. P. 7844–7848.
95. Studenikin S.A., Golego N., Cocivera M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis // *J Appl Phys.* 1998. Vol. 84, № 4. P. 2287–2294.
96. Paraguay D. F. et al. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis // *Thin Solid Films.* 1999. Vol. 350, № 1–2. P. 192–202.

97. Tani T., Mädler L., Pratsinis S.E. Homogeneous ZnO Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis // *Journal of Nanoparticle Research*. 2002. Vol. 4, № 4. P. 337–343.
98. Ayouchi R. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 426, № 1–2. P. 68–77.
99. Salohub A.O. Determination of fundamental optical constants of Zn₂SnO₄ films // *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2017. Vol. 20, № 1. P. 79–84.
100. Ganbavle V.V. et al. Development of Zn₂SnO₄ thin films deposited by spray pyrolysis method and their utility for NO₂ gas sensors at moderate operating temperature // *J Anal Appl Pyrolysis*. 2014. Vol. 107. P. 233–241.
101. Karthick A. et al. Structural and Optical Properties of Zn₂SnO₄ Thin Films prepared by Spray Pyrolysis // *Journal of Environmental Nanotechnology*. 2014. Vol. 3, № 3. P. 101–105.
102. Nayak L. et al. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics // *J Mater Chem C Mater*. 2019. Vol. 7, № 29. P. 8771–8795.
103. Verschraegen J., Burgelman M. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, № 15. P. 6276–6279.
104. Binh Nam V., Thi Giang T., Lee D. Laser digital patterning of finely-structured flexible copper electrodes using copper oxide nanoparticle ink produced by a scalable synthesis method // *Appl Surf Sci*. 2021. Vol. 570. P. 151179.
105. Lu D. et al. Inkjet-Printed Electron Transport Layers for Perovskite Solar Cells // *Materials*. 2021. Vol. 14, № 24. P. 7525.
106. Lan S., Zhong J., Wang X. Impact of inkjet printing parameters on the morphology and device performance of organic photovoltaics // *J Phys D Appl Phys*. 2021. Vol. 54, № 46. P. 465105.

107. Siciliano P. Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method // *Sens Actuators B Chem.* 2000. Vol. 70, № 1–3. P. 153–164.
108. Jamkhande P.G. et al. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications // *J Drug Deliv Sci Technol.* 2019. Vol. 53. P. 101174.
109. Aragonès A.C. et al. Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages // *Electrochim Acta.* 2013. Vol. 109. P. 117–124.
110. Schieber M. Deposition of high temperature superconducting films by physical and chemical methods // *J Cryst Growth.* 1991. Vol. 109, № 1–4. P. 401–417.
111. Harish V. et al. Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods // *Nanomaterials.* 2022. Vol. 12, № 18. P. 3226.
112. Chinecherem Nkele A., I. Ezema F. Diverse Synthesis and Characterization Techniques of Nanoparticles // *Thin Films.* IntechOpen, 2021. P. 73951.
113. Elbasuney S., Yehia M. Thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed with CuO nanoparticles // *Defence Technology.* 2019. Vol. 15, № 6. P. 868–874.
114. Karunakaran C., Manikandan G., Gomathisankar P. Microwave, sonochemical and combustion synthesized CuO nanostructures and their electrical and bactericidal properties // *J Alloys Compd.* 2013. Vol. 580. P. 570–577.
115. Chauhan A. et al. Fabrication of copper oxide nanoparticles via microwave and green approaches and their antimicrobial potential // *Chemical Papers.* 2022. Vol. 76, № 11. P. 7147–7162.
116. al Ghamdi S.D. et al. Influence of substrate temperature and solution molarity on CuO thin films' properties prepared by spray pyrolysis // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2022. Vol. 33, № 18. P. 14702–14710.
117. Said M.I., Othman A.A., Abd elhakeem E.M. Structural, optical and photocatalytic properties of mesoporous CuO nanoparticles with tunable size and different morphologies // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11, № 60. P. 37801–37813.

118. Akgul F.A. et al. Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films // *Mater Chem Phys*. 2014. Vol. 147, № 3. P. 987–995.
119. Åsbrink S., Norrby L.J. A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s // *Acta Crystallogr B*. 1970. Vol. 26, № 1. P. 8–15.
120. Debbichi L. et al. Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116, № 18. P. 10232–10237.
121. Wang X. et al. Solution-Phase Synthesis of Single-Crystal CuO Nanoribbons and Nanorings // *Cryst Growth Des*. 2007. Vol. 7, № 5. P. 930–934.
122. Maji S.K. et al. Chemical synthesis of mesoporous CuO from a single precursor: Structural, optical and electrical properties // *J Solid State Chem*. 2010. Vol. 183, № 8. P. 1900–1904.
123. Mageshwari K., Sathyamoorthy R. Flower-shaped CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity // *J Mater Sci Technol*. 2013. Vol. 29, № 10. P. 909–914.
124. Heenemann M. et al. The Mechanism of Interfacial CO₂ Activation on Al Doped Cu/ZnO // *ACS Catal*. 2020. Vol. 10, № 10. P. 5672–5680.
125. Synhaivskyi O. et al. Evidence of Piezoelectric Potential and Screening Effect in Single Highly Doped ZnO:Ga and ZnO:Al Nanowires by Advanced Scanning Probe Microscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2021. Vol. 125, № 28. P. 15373–15383.
126. Hu J., Gordon R.G. Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells // *Solar Cells*. 1991. Vol. 30, № 1–4. P. 437–450.
127. Crossay A. et al. Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012. Vol. 101. P. 283–288.

128. Choi Y.-J., Kang K.-M., Park H.-H. Anion-controlled passivation effect of the atomic layer deposited ZnO films by F substitution to O-related defects on the electronic band structure for transparent contact layer of solar cell applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. Vol. 132. P. 403–409.
129. Jiamprasertboon A. et al. Low-Cost One-Step Fabrication of Highly Conductive ZnO:Cl Transparent Thin Films with Tunable Photocatalytic Properties via Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition // *ACS Appl Electron Mater*. 2019. Vol. 1, № 8. P. 1408–1417.
130. Georgobiani A.N. et al. p-Type ZnO:N obtained by ion implantation of nitrogen with post-implantation annealing in oxygen radicals // *Nucl Instrum Methods Phys Res A*. 2003. Vol. 514, № 1–3. P. 117–121.
131. Ansari S.P., Mohammad F. Conducting nanocomposites of polyaniline/nylon 6,6/zinc oxide nanoparticles: preparation, characterization and electrical conductivity studies // *Iranian Polymer Journal*. 2016. Vol. 25, № 4. P. 363–371.
132. Gautam S.K. et al. Giant enhancement of the n-type conductivity in single phase p-type ZnO:N thin films by intentionally created defect clusters and pairs // *Solid State Commun*. 2015. Vol. 218. P. 20–24.
133. Erdogan N.H. et al. Effect of the oxidation temperature on microstructure and conductivity of Zn_xN_y thin films and their conversion into p-type ZnO : N films // *Appl Surf Sci*. 2013. Vol. 271. P. 70–76.
134. Snigurenko D. et al. N and Al co-doping as a way to p-type ZnO without post-growth annealing // *Mater Res Express*. 2016. Vol. 3, № 12. P. 125907.
135. Srinatha N. et al. Combustion synthesis of Al-doped ZnO nanoparticles using a new fuel and the study of its structural, micro-structural and optical properties // *Appl Nanosci*. 2021.
136. Konan F.K. et al. X-ray Diffraction, XPS, and Raman Spectroscopy of Coated ZnO:Al (1-7 at.%) Nanoparticles // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2019. Vol. 17, № 0. P. 163–168.

137. Karaköse E., Çolak H. Structural and optical properties of ZnO nanorods prepared by spray pyrolysis method // *Energy*. 2017. Vol. 140. P. 92–97.
138. Горбик П.П., Дубровін І.В., Філоненко М.М. Хімічний метод одержання нанокристалічних текстурованих плівок оксиду цинку // *Physics and chemistry of solid state*. 2004. Vol. 5, № 3. P. 552–556.
139. Bacaksiz E. et al. Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518, № 15. P. 4076–4080.
140. Zaier A. et al. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis // *Mater Sci Semicond Process*. 2009. Vol. 12, № 6. P. 207–211.
141. S. Vijayasaradhi, Jaimala Singh, Indrapal Singh Aidhen. An Efficient, Selective Hydrolysis of Terminal Isopropylidene Acetal Protection by Zn (NO₃)₂ 6H₂O in Acetonitrile // *Synlett*. 2000. Vol. 2000, № 01. P. 110–112.
142. Ayouchi R. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 426, № 1–2. P. 68–77.
143. Ashour A. et al. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique // *Appl Surf Sci*. 2006. Vol. 252, № 22. P. 7844–7848.
144. Riad A.S., Mahmoud S.A., Ibrahim A.A. Structural and DC electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique // *Physica B Condens Matter*. 2001. Vol. 296, № 4. P. 319–325.
145. Shinde S.D. et al. Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H₂S gas sensor // *J Alloys Compd*. 2012. Vol. 528. P. 109–114.
146. Bedia A. et al. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique // *Opt Mater (Amst)*. 2014. Vol. 36, № 7. P. 1123–1130.
147. Paraguay D. F. et al. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 350, № 1–2. P. 192–202.

148. Romero R. et al. The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515, № 4. P. 1942–1949.
149. Schorr S., Hoebler H.-J., Tovar M. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series // *European Journal of Mineralogy*. 2007. Vol. 19, № 1. P. 65–73.
150. Li X.D. et al. Effects of free electrons and quantum confinement in ultrathin ZnO films: a comparison between undoped and Al-doped ZnO // *Opt Express*. 2013. Vol. 21, № 12. P. 14131.
151. Dhanakodi K. et al. Effect of substrate temperature on the nebulizer sprayed zinc oxide thin films // *Optik (Stuttg)*. 2016. Vol. 127, № 5. P. 2516–2520.
152. Ayouchi R. et al. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon // *J Cryst Growth*. 2003. Vol. 247, № 3–4. P. 497–504.
153. Prasada Rao T. et al. Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis // *Physica B Condens Matter*. 2010. Vol. 405, № 9. P. 2226–2231.
154. Prasad A.K., Dhara S. Effect of substrate temperature on microstructural, vibrational and electrical properties of ZnO nanostructured thin films // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016. P. 506–508.
155. Muchuweni E., Sathiaraj T.S., Nyakoty H. Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications // *Heliyon*. 2017. Vol. 3, № 4. P. e00285.
156. Russo A. et al. Pen-on-Paper Flexible Electronics // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, № 30. P. 3426–3430.
157. Chieng B.W., Loo Y.Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method // *Mater Lett*. 2012. Vol. 73. P. 78–82.
158. Dobrozhan O. et al. Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis // *Surface and Interface Analysis*. 2015. Vol. 47, № 5. P. 601–606.

159. Dobrozhan O. et al. Substructural investigations, Raman, and FTIR spectroscopies of nanocrystalline ZnO films deposited by pulsed spray pyrolysis // *physica status solidi (a)*. 2015. Vol. 212, № 12. P. 2915–2921.
160. Kamyshny A., Magdassi S. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics // *Chem Soc Rev*. 2019. Vol. 48, № 6. P. 1712–1740.
161. Park Y. et al. High- Resolution 3D Printing for Electronics // *Advanced Science*. 2022. Vol. 9, № 8. P. 2104623.
162. Akl A.A., el Radaf I.M., Hassanien A.S. An extensive comparative study for microstructural properties and crystal imperfections of Novel sprayed Cu₃SbSe₃ Nanoparticle-thin films of different thicknesses // *Optik (Stuttg)*. 2021. Vol. 227. P. 165837.
163. Akl A.A. et al. Improving microstructural properties and minimizing crystal imperfections of nanocrystalline Cu₂O thin films of different solution molarities for solar cell applications // *Mater Sci Semicond Process*. 2018. Vol. 74. P. 183–192.
164. Warren B.E. X-ray diffraction. New York: Dover, 1990. 253 p.
165. Kurbatov D., Opanasyuk A., Khlyap H. Substrate-temperature effect on the microstructural and optical properties of ZnS thin films obtained by close-spaced vacuum sublimation // *physica status solidi (a)*. 2009. Vol. 206, № 7. P. 1549–1557.
166. Kurbatov D. et al. Morfological and structural characteristics of II–VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) // *Integrated Ferroelectrics*. 2008. Vol. 103, № 1. P. 32–40.
167. Yadav S.D. et al. Characterizing dislocation configurations and their evolution during creep of a new 12% Cr steel // *Mater Charact*. 2017. Vol. 134. P. 387–397.
168. Akl A.A., el Radaf I.M., Hassanien A.S. Intensive comparative study using X-Ray diffraction for investigating microstructural parameters and crystal defects of the novel nanostructural ZnGa₂S₄ thin films // *Superlattices Microstruct*. 2020. Vol. 143. P. 106544.

169. Akgul F.A. et al. Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films // *Mater Chem Phys*. 2014. Vol. 147, № 3. P. 987–995.
170. Gnatenko Y.P. et al. Temperature dependence of the band gap of high optical quality CdS: Dy thin films based on exciton spectra // *Mater Res Express*. 2018. Vol. 5, № 12. P. 125902.
171. Yermakov M. et al. Structural features of $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ solid solution films for third-generation solar cells // *J Alloys Compd*. 2023. Vol. 935. P. 168117.
172. Wang Y. et al. Infrared emission characteristic and microwave loss property of aluminum doped zinc oxide nanoparticles // *Ceram Int*. 2021. Vol. 47, № 2. P. 2456–2462.
173. Pepe Y. et al. Thermal annealing and dopant dependence of nonlinear absorption characteristics in ZnO Nanoparticle/PMMA films // *Opt Mater (Amst)*. 2020. Vol. 101. P. 109749.
174. Dhasmana H. et al. Hydrothermally synthesized zinc oxide nanoparticles for reflectance study onto Si surface // *Mater Today Proc*. 2020. Vol. 32. P. 287–293.
175. Habibah Z. et al. Sol-Gel Derived Nano-Magnesium Oxide: Influence of Drying Temperature to the Dielectric Layer Properties // *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2013. Vol. 46. P. 012006.
176. Isik M., Gasanly N.M. Temperature-tuned optical bandgap of Al-doped ZnO spin coated nanostructured thin films // *Mater Lett*. 2022. Vol. 321. P. 132415.
177. Sobihana Shariffudin S. et al. Different Composition Ratio of ZnO/CuO Nanocomposite Thin Film using Sol-gel Spin Coating Technique // *J Phys Conf Ser*. 2022. Vol. 2312, № 1. P. 012044.
178. Khiari M. et al. Preparation of Very Thin Zinc Oxide Films by Liquid Deposition Process: Review of Key Processing Parameters // *Coatings*. 2022. Vol. 12, № 1. P. 65.

179. Gvozdenko A.A. et al. Synthesis of CuO nanoparticles stabilized with gelatin for potential use in food packaging applications // *Sci Rep.* 2022. Vol. 12, № 1. P. 12843.
180. Romo L.E. et al. Precipitation of Zinc Oxide Nanoparticles in Bicontinuous Microemulsions // *J Nanomater.* 2011. Vol. 2011. P. 1–9.
181. Kim Y.H. et al. 3D-Printed Pectin/Carboxymethyl Cellulose/ZnO Bio-Inks: Comparative Analysis with the Solution Casting Method // *Polymers (Basel).* 2022. Vol. 14, № 21. P. 4711.
182. Huang L. et al. Enhanced Nanostructured ZnO-Based Photocatalyst Immobilized by Ink-Jet Printing for Methylene Blue Degradation // *JOM.* 2021. Vol. 73, № 1. P. 387–394.
183. Kamyshny A., Magdassi S. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics // *Chem Soc Rev.* 2019. Vol. 48, № 6. P. 1712–1740.
184. Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications // *Prog Quantum Electron.* 2010. Vol. 34, № 4. P. 191–259.
185. Moezzi A., McDonagh A.M., Cortie M.B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications // *Chemical Engineering Journal.* 2012. Vol. 185–186. P. 1–22.
186. Pan M. et al. ZnO based light emitting diodes growth and fabrication / ed. Hosseini Teherani F., Litton C.W. 2006. P. 61220M.
187. Pearton S.J. et al. Recent advances in processing of ZnO // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures.* 2004. Vol. 22, № 3. P. 932.
188. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices // *Materials Science and Engineering: B.* 2001. Vol. 80, № 1–3. P. 383–387.
189. Shao D., Wei Q. Microwave-Assisted Rapid Preparation of Nano-ZnO/Ag Composite Functionalized Polyester Nonwoven Membrane for Improving Its UV Shielding and Antibacterial Properties // *Materials.* 2018. Vol. 11, № 8. P. 1412.

190. Shanak H. et al. X-ray diffraction investigations of α -polyamide 6 films: orientation and structural changes upon uni- and biaxial drawing // *J Mater Sci.* 2009. Vol. 44, № 2. P. 655–663.
191. Zarshenas K., Raisi A., Aroujalian A. Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 25. P. 19760–19772.
192. Shewale P.S. et al. Thickness dependent H₂S sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films derived by advanced spray pyrolysis // *Sens Actuators B Chem.* 2013. Vol. 177. P. 695–702.
193. Krishnan K., Krishnan R.S. Raman and infrared spectra of ethylene glycol // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A.* 1966. Vol. 64, № 2. P. 111.
194. Sarkar A. et al. Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films // *Thin Solid Films.* 1991. Vol. 204, № 2. P. 255–264.
195. Jie J. et al. Indium-doped zinc oxide nanobelts // *Chem Phys Lett.* 2004. Vol. 387, № 4–6. P. 466–470.
196. Chen K.J. et al. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles // *Appl Surf Sci.* 2008. Vol. 254, № 18. P. 5791–5795.
197. Kaid M.A., Ashour A. Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique // *Appl Surf Sci.* 2007. Vol. 253, № 6. P. 3029–3033.
198. Ahn K.-S. et al. Synthesis of band-gap-reduced p-type ZnO films by Cu incorporation // *J Appl Phys.* 2007. Vol. 102, № 2. P. 023517.
199. Rahmani M.B. et al. Transition from *n* - to *p* -Type of Spray Pyrolysis Deposited Cu Doped ZnO Thin Films for NO₂ Sensing // *Sens Lett.* 2009. Vol. 7, № 4. P. 621–628.
200. Ghahramanifard F., Rouhollahi A., Fazlolahzadeh O. Electrodeposition of Cu-doped p-type ZnO nanorods; effect of Cu doping on structural, optical and photoelectrocatalytic property of ZnO nanostructure // *Superlattices Microstruct.* 2018. Vol. 114. P. 1–14.

201. Lohstroh A. et al. Effect of dislocations on charge carrier mobility–lifetime product in synthetic single crystal diamond // *Appl Phys Lett*. 2007. Vol. 90, № 10. P. 102111.
202. Akkili V.G., Thangavel R., Srivastava V.M. Improvement of CuO Thin Film Properties for High Mobility p-Channel TFT Applications // 2021 44-th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). IEEE, 2021. P. 1–5.
203. Lee S. et al. Sol-Gel Processed p-Type CuO Phototransistor for a Near-Infrared Sensor // *IEEE Electron Device Letters*. 2018. Vol. 39, № 1. P. 47–50.
204. Liao L. et al. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20, № 8. P. 085203.
205. Al-Jumaili B.E., Rzaïj J.M., Ibraheam A.S. Nanoparticles of CuO thin films for room temperature NO₂ gas detection: Annealing time effect // *Mater Today Proc*. 2021. Vol. 42. P. 2603–2608.
206. Zakria H.S. et al. Removal of bisphenol A from synthetic and treated sewage wastewater using magnetron sputtered Cu_xO/PVDF thin film photocatalytic hollow fiber membrane // *Journal of Water Process Engineering*. 2023. Vol. 51. P. 103425.
207. Muthukrishnan S. et al. Improved properties of spray pyrolysed CuO nanocrystalline thin films // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28, № 5. P. 4211–4218.
208. Peng X. et al. A CuO thin film type sensor via inkjet printing technology with high reproducibility for ppb-level formaldehyde detection // *Sens Actuators B Chem*. 2022. Vol. 362. P. 131775.
209. Agarwal R. et al. Synthesis, characterization, thermal conductivity and sensitivity of CuO nanofluids // *Appl Therm Eng*. 2016. Vol. 102. P. 1024–1036.

210. Jun H.Y., Lee E.J., Ryu S.O. Synthesis and characterization of copper ink and direct printing of copper patterns by inkjet printing for electronic devices // *Current Applied Physics*. 2020. Vol. 20, № 7. P. 853–861.
211. Yu J. et al. Solution-processed p-type copper oxide thin-film transistors fabricated by using a one-step vacuum annealing technique // *J Mater Chem C Mater*. 2015. Vol. 3, № 37. P. 9509–9513.
212. Dhaouadi M. Physical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Sol–Gel Spin–Coating Method // *American Journal of Physics and Applications*. 2018. Vol. 6, № 2. P. 43.
213. Yu J. et al. Solution-processed p-type copper oxide thin-film transistors fabricated by using a one-step vacuum annealing technique // *J Mater Chem C Mater*. 2015. Vol. 3, № 37. P. 9509–9513.
214. Li J. et al. Oxygen-diffusion-induced phase boundary migration in copper oxide thin films // *Phys Rev B*. 1989. Vol. 39, № 16. P. 12367–12370.
215. Li J. et al. Oxidation and reduction of copper oxide thin films // *J Appl Phys*. 1991. Vol. 69, № 2. P. 1020–1029.
216. Akgul F.A. et al. Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films // *Mater Chem Phys*. 2014. Vol. 147, № 3. P. 987–995.
217. Alajlani Y. et al. Characterisation of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO mixed phase thin films produced by microwave-activated reactive sputtering // *Vacuum*. 2017. Vol. 144. P. 217–228.
218. Mageshwari K., Sathyamoorthy R. Flower-shaped CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity // *J Mater Sci Technol*. 2013. Vol. 29, № 10. P. 909–914.
219. Deng Y. et al. *In Situ* Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu^{III} Oxides as Catalytically Active Species // *ACS Catal*. 2016. Vol. 6, № 4. P. 2473–2481.

220. Debbichi L. et al. Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116, № 18. P. 10232–10237.
221. Maini A., Shah M.A. Sol-Gel Fabricated CuO Thin Film: Characterization for Device Application // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol. 13, № 5. P. 05018-1-05018–5.
222. Wang W. et al. A simple wet-chemical synthesis and characterization of CuO nanorods // *Appl Phys A Mater Sci Process*. 2003. Vol. 76, № 3. P. 417–420.
223. Panda R. et al. Pulsed laser deposited Cu₂O/CuO films as efficient photocatalyst // *Thin Solid Films*. 2022. Vol. 744. P. 139080.
224. Prakash A. et al. Spectroscopic and electrical analysis of spray deposited copper oxide thin films // *Mater Today Commun*. 2022. Vol. 32. P. 103926.
225. Reyter D. et al. Electrochemically Activated Copper Electrodes // *J Electrochem Soc*. 2007. Vol. 154, № 8. P. K36.
226. Dey A. et al. Cu₂O/CuO heterojunction catalysts through atmospheric pressure plasma induced defect passivation // *Appl Surf Sci*. 2021. Vol. 541. P. 148571.
227. Sander T. et al. Correlation of intrinsic point defects and the Raman modes of cuprous oxide // *Phys Rev B*. 2014. Vol. 90, № 4. P. 045203.