

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
(СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Харківська, 116  
тел.: (0542) 39–23–72, факс: (0542) 33–40–58

ПОГОДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи  
д.ф.–м.н., професор

\_\_\_\_\_ А.М. Чорноус

**ПРОМІЖНИЙ ЗВІТ**  
**за результатами виконання 2 етапу науково–дослідної роботи**  
**(звіт про проміжні результати проєкту)**  
«Керування структурно-фазовим станом наночастинок і плівок нових оксидних матеріалів, нанесених хімічними методами, для потреб гнучкої електроніки і геліоенергетики»

Науковий керівник проєкту \_\_\_\_\_

Анатолій Опанасюк

2023 р., номер етапу 2

Підготовку звіту завершено 26.12.2023 р.

1. Номер державної реєстрації проєкту: 0122U000787
2. Номер договору, за яким надається фінансування (за наявності):
3. Найменування організації-виконавця проєкту:  
Сумський державний університет
4. Прізвище та ім'я наукового керівника проєкту: Опанасюк Анатолій
5. Місце основної роботи наукового керівника: Сумський державний університет
6. Терміни та тривалість виконання проєкту:

Тривалість проєкту 36 місяців

Початок 01.01.2022 р.

Закінчення 31.12.2024 р.

Тривалість звітнього етапу 12 місяців

Початок 01.01.2023 р.

Закінчення 31.12.2023 р.

7. Обсяги фінансування проєкту:

Загальний обсяг фінансування:

за запитом (заявкою) 1806,909 тис. грн

фактичний тис. грн

Обсяг фінансування звітнього етапу:

за запитом (заявкою) 607,610 тис. грн.

фактичний 430,560 тис.грн.

8. Перелік виконавців з оплатою праці (ПШБ, посада за основним місцем роботи, посада за проєктом (або договір ЦПХ), окремо зазначаються молоді вчені, студенти, аспіранти (за наявності)) (Додаток 1 до звіту).

9 виконавців з них 7 молоді вчені

9. Стислий зміст проєкту в цілому (актуальність, мета, основні завдання, ідеї, гіпотези тощо) (до 20 рядків):

Проєкт спрямовано на розробку матеріалознавчих основ та низькотемпературної безвакуумної технології отримання наночастинок та плівок нових оксидних матеріалів ( $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$ ), з контрольованими та наперед заданими оптичними та електрофізичними властивостями. Для оптимізації умов синтезу наночастинок та нанесення плівок хімічними методами (друком, розпиленням) з використанням наночорнил будуть проведені дослідження морфологічних, структурних, оптичних характеристик матеріалів в залежності від фізико-хімічних умов нанесення; встановлено вплив структурно-фазового стану зразків та післяростових відпалів на їх структурнозалежні характеристики; визначено хімічний склад наноматеріалів та плівкових структур на їх основі; визначено оптимальні фізико-технологічні умови нанесення шарів з контрольованими фізичними властивостями. Проведено порівняння фізичних властивостей об'єктів в наноструктурованому та плівковому станах. Результати таких досліджень дозволять отримати напівпровідникові структури із оптимізованими фізичними характеристиками для їх подальшого використання в гнучкій електроніці, оптоелектроніці та геліоенергетиці.

10. Основні результати виконання попереднього (за наявності) етапу (до 20 рядків):

1) Підготовлено необхідні прекурсори та вдосконалено експериментальні установки для синтезу наночастинок оксидів металів, як нелегованих ( $\text{CuO}_x$ ,  $\text{ZnO}$  та  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) так і легованих домішками ( $\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{ZnO:In}$ ,  $\text{ZnO:Cu}$ ) поліольно-колоїдним методом ( $\text{CuO}_x$ ,  $\text{ZnO}$ ) і методом гідротермального синтезу ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ).

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  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ . Визначено оптимальні умови ядроутворень даних сполук: для  $\text{CuO}_x$  оптимальною температурою синтезу є  $70^\circ\text{C}$  протягом 60 хв, а для сполуки  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  –  $200^\circ\text{C}$  протягом 24 години,  $\text{ZnO}$  –  $160^\circ\text{C}$  протягом 60 хв. Показано, що під час легування однофазні наночастинок оксиду цинку можуть бути отримані при вмісті Al, Cu що не перевищує 3%, In - 2 %. Подальше збільшення концентрації домішок викликає утворення вторинних фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InOOH}$ .

4) Методами структурного і раманівського аналізу встановлено, що нанокристали  $\text{CuO}_x$  мають моноклінну структуру, в той час як  $\text{ZnO}$  – гексагональну типу вюрцит, а  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  кубічну. Визначено вплив умов синтезу на період ґратки оксидів, їх розмір наночастинок та областей когерентного розсіювання, рівень мікрореформацій.

11. Номер та назва звітнього етапу (за наявності):

Етап №2. Одержання плівок оксидних матеріалів з контрольованими властивостями хімічними методами (друком, спреєм методом).

12. Опис процесу реалізації (хід виконання, які дослідження проводились, які методики використовувались тощо) проекту за звітним етапом (до 50 рядків)

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. Цей метод використано для синтезу наночастинок оксидів міді та цинку. Для формування чорнил на основі колоїдних наночастинок нами використовувались малотоксичні розчинники з низькими температурами випаровування (звичайно до  $373\text{ K}$ , 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 видаляти 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, в якості складової розчинів використані високомолекулярні сполуки (полівініловий спирт).

Плівки сполук  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , як нелегованих так і легованих, були нанесені методом пульсуючого спрею-піролізу з початкових прекурсорів за допомогою створеної лабораторної установки. Вона складається з розпилювального пістолету з резервуаром

для початкового прекурсору, сопла для його диспергування, мікроконтролерного блоку, 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, що створює повітряний потік для перенесення диспергованого прекурсору до поверхні нагрітої підкладки.

Структурні дослідження плівок оксидних сполук були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4–07 у Ni-фільтрованому  $K\alpha$  випромінюванні мідного анода. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за стандартною методикою.

Дослідження раманівських спектрів оксидів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 при кімнатній температурі (297 K). Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 514,5$  нм,  $\lambda = 633$  нм та  $\lambda = 785$  нм. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань  $520\text{ см}^{-1}$  від кристалу кремнію.

Оптичні дослідження плівок оксидних сполук проводилися на спектрофотометрі Lasany-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  $T(\lambda)$ .

13. Результати виконання звітнього етапу відповідно до технічного завдання/календарного плану:

13.1 Заплановані завдання звітнього етапу проекту (до 20 рядків):

- 1) Створення чорнил  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  з контрольованими властивостями на основі суспензій синтезованих наночастинок в розчинниках з низькими температурами випаровування.
- 2) Вивчення властивостей наночорнил в залежності від умов синтезу. Отримання плівок оксидів  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  друком, спреєм методом при різних фізико-технологічних умовах.
- 3) Отримання плівок оксидів  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Cu}$ , друком, спреєм методом при різних фізико-технологічних умовах. Встановлення впливу легуючих домішок на характеристики наночастинок та тип їх провідності.
- 4) Дослідження морфології поверхні, структурних, субструктурних, оптичних та електрофізичних характеристик, хімічного складу плівок  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  в залежності від умов нанесення та післяростового відпалу.

13.2 Отримані результати звітнього етапу проекту

- 1) Створено наночорнила  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  з контрольованими властивостями на основі суспензій наночастинок в розчинниках з низькими температурами випаровування. Також було вивчено властивості наночорнил в залежності від умов їх синтезу [1-6].
- 2) Модернізована установка для нанесення плівок великої площі з використанням наночорнил за допомогою методів 2D та 3D друку.

3) Досліджено морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні характеристики та хімічний склад плівок  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$ , що дало можливість визначити оптимальні умови нанесення однофазних зразків [1-7]. Згідно з результатами рентгенодифрактометричних досліджень, нанесені плівки були однофазними і мали наступні типи ґраток:  $\text{ZnO}:\text{Cu}$  – гексагональну [12] та  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  – кубічну ґратку [4-6,11,13]. Хімічний склад отриманих зразків виявився близьким до стехіометричного. Встановлено, що розмір областей когерентного розсіювання плівок  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  зростає при збільшенні температури відпалу від 4 нм (250 °C) до 8 нм (500 °C), в той час як рівень мікродеформацій зменшується від  $15 \cdot 10^{-3}$  до  $8 \cdot 10^{-3}$  [4].

4) Виявлено, що в плівках  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  підвищення температури відпалу приводить до зміни  $E_g$  плівок від 4,03 до 3,65 еВ, що пов'язується з ефектом Бурштена-Мосса [4-6]. Виявлено, що для плівок  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  до концентрації Al (In) 3 мас.% (2 мас.%) НЧ і плівки мають однофазну структуру та містять тільки гексагональний оксид цинку, з подальшим збільшенням вмісту Al (In) в прекурсорі в них з'являється фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Одночасно легування  $\text{ZnO}$  домішками привело до збільшення ширини забороненої зони оксиду до (3,24–3,27) еВ при легуванні Al та (3,24–3,39) еВ – In [10].

5) Досліджено вплив додавання полівінілпіролідону (PVP) до прекурсорів початкового синтезу та температури відпалу на фазовий склад, структурні (розмір кристалітів  $L$ , параметри ґратки  $a$ ,  $c$ , об'єм елементарної комірки сполуки  $V_{\text{ком.}}$ ) характеристики, морфологічні особливості, хімічний склад та кінетику зернового росту нанокристалічного  $\text{ZnO}$  ізотермічно відпаленого при температурах  $T_a$ : 300, 500, 700 °C протягом 60 хв в навколишній атмосфері [3]. Було встановлено, що збільшення температури відпалу викликає збільшення розмірів кристалітів  $L$  однофазних нанокристалів  $\text{ZnO}$  від 18 нм до 40 нм (з додаванням PVP) і від 18 нм до 45 нм (без додавання PVP). Показано, що енергія активації росту зерна в зразках становить  $Q = 121,4$  кДж/моль (без додавання PVP) і  $Q = 126,4$  кДж/моль (з додаванням PVP), а показник росту зерна -  $n = 1,9$  (без додавання PVP) та  $n = 2,0$  (з додаванням PVP). Ці значення були суттєво нижчі одержаних для мікрокристалічних ( $Q \sim 140$  кДж/моль) і монокристалічних зразків  $\text{ZnO}$  ( $Q \sim 372$  кДж/моль). Це відкриває можливість перекристалізації нанокристалічних плівок при нижчих температурах та з нижчими затратами енергії ніж мікрокристалічних [3].

6) Встановлено, що за температури відпалу  $T_a$  вище 400 °C в плівках оксиду міді спостерігається фазовий перехід з теноритової фази в купритну [1-2]. У той самий час зміна субструктурних характеристик плівок спостерігається вже за  $T_a = 350$  °C. Виявлено, що енергії непрямих дозволених і прямих заборонених міжзонних переходів фази  $\text{CuO}$  залежать від температури відпалу і відповідають значенням (1,59–1,66) еВ і (1,77–1,91) еВ відповідно. У разі фази  $\text{Cu}_2\text{O}$  енергії прямого забороненого та прямого дозволеного переходів відповідають 2,17 еВ та 2,41 еВ. На основі проведених досліджень встановлено оптимальні умови термічного відпалу для ефективного керування складом плівок  $\text{Cu}_x\text{O}$  [1-2].

### 13.3 Відхилення від календарного плану дослідження (за наявності)

Відхилень від календарного плану досліджень не було.

14. Наукова цінність і актуальність отриманих результатів (науково-технічної продукції), їх порівняння з українськими та/або кращими закордонними аналогами (до 30 рядків):

Гнучка електроніка та нанотехнології є сучасними трендами світової науки. Розробка нових методів синтезу наночастинок напівпровідників та подальше створення функціональних матеріалів на їх основі є важливим етапом розвитку нанотехнологій.

Широке застосування у приладах гнучкої електроніки, мікро- та наноелектроніки знаходять оксиди металів ( $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ), оскільки вони є прозорими, стійкими в атмосфері та можуть бути одержані з використанням великої кількості технологічно простих методів. Крім цього, ці оксиди містять тільки екологічно безпечні та широко поширені в земній корі елементи. Найбільше використання з них здобув  $\text{ZnO}$ , який виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів ІТО та FTO для застосування у багатьох приладах. Однак нелегований оксид є електрично не стабільним матеріалом та з часом втрачає свої високопровідні характеристики, тому актуальним є розробка прозорих провідних шарів на основі легованої різними домішками сполуки  $\text{ZnO}$ .

Завдяки широкому розповсюдженню в земній корі своїх компонентів перспективними матеріалами геліоенергетики та мікроелектроніки є оксиди міді. Мідь утворює декілька оксидів, серед яких найбільш відомими напівпровідниковими матеріалами  $p$ -типу є  $\text{CuO}$  та  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ширина забороненої зони ( $E_g$ )  $\text{CuO}$  складає (1,3 – 1,9) еВ в той час як  $\text{Cu}_2\text{O}$  (2,1 - 2,6) еВ. Слід відзначити, що  $E_g$  оксиду міді відповідає максимальному ККД перетворення сонячної енергії в електричну. В той же час сполука  $\text{Cu}_2\text{O}$  відноситься до невеликого кола широкозонних провідних оксидних сполук з дірковим типом провідності, пошук яких ведеться у всьому світі.

Останні розробки в області оптоелектронних пристроїв часто вимагають застосування прозорих тонкоплівкових електродів з особливими властивостями. Це привернуло увагу вчених до вивчення складних оксидів металів, які у порівнянні з простими бінарними сполуками дають значно більше свободи у налаштуванні потрібних хімічних і фізичних характеристик матеріалу шляхом зміни його складу. До таких матеріалів відноситься ортостанат цинку - багатофункціональний матеріал із широкою забороненою зоною ( $E_g = (3,4 - 4,2)$  еВ), високою рухливістю електронів ( $\mu = (10 - 15)$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) та низьким коефіцієнтом поглинання світла у видимій області оптичного спектру.

Одержані в процесі синтезу наноматеріали та плівкові системи на основі нових оксидних матеріалів матимуть основні фізичні характеристики, що відповідатимуть світовому рівню, а за деякими параметрами навіть будуть їх переважати. Як результат, будуть отримані нові знання щодо поведінки та використання цих матеріалів у наноструктурованому стані.

15. Практична цінність результатів для потреб оборони, безпеки, економіки та/або суспільства України (у разі наявності) (до 30 рядків):

Одержані результати сприяють розвитку інноваційної технології, спрямованої на виробництво чутливих компонентів електронних приладів для гнучкої електроніки, сенсоріки і геліоенергетики. Новаторський підхід базується на використанні оксидних наноматеріалів і використовує такі методи їх одержання, як друк, напилення та інші низькотемпературні хімічні методи.

Важливим результатом виконання проекту стане досвід використання принтерів для створення напівпровідникових структур. Для цього розробляється методика синтезу хімічним колоїдальним методом наночастинок вказаних раніше матеріалів з малим розбігом дисперсності та часовою стабільністю властивостей, проведено вибір розчинників, спроможних випаровуватися при достатньо низьких температурах, друк одно- та багатошарових структур при різних фізико-хімічних умовах, створена методика їх відпалу для покращення характеристик. Відповідні роботи в Україні на даний час не проводяться, хоча аналогічні проекти вже реалізуються у ряді провідних західних країн. Отримання плівкових систем з використанням розроблених методів призведе до економії енергетичних ресурсів та дозволить створювати функціональні елементи великої площі на різноманітних гнучких підкладках (папір, тканини, шкіра, тощо). На основі наночастинок та плівок сполук  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  можуть у подальшому бути створення високоефективні, гнучкі, прозорі та стійкі у атмосфері елементи гнучкої електроніки, сенсорики, оптоелектроніки, геліоенергетики тощо.

Підтвердженням високого наукового рівня та цінності очікуваних результатів для світової та вітчизняної науки є наявність високого рівня наукового доробку виконавців проекту, а також участь у його виконанні висококваліфікованих фахівців різних напрямів, що підтверджується отриманими ними міжнародними грантами.

16. Основні кількісні показники/індикатори\* виконання звітнього етапу **за темою** проекту:

№ з/п	Показники/індикатори	Заплановано (відповідно до запиту на фінансування /ТЗ/КП тощо), кількість	Виконано (за результатами етапу), кількість
1.	<b>Публікація результатів:</b>		
1.1.	Статті у журналах, що індексуються наукометричними базами даних: - Scopus та/або Web of Science Core Collection, всього, од. з них із квантилем Q1 і Q2 на момент опублікування, од. з них із квантилем Q3 і Q4 на момент опублікування, од.	4	4
1.2.	Статті у виданнях, які містять інформацію з обмеженим доступом (для проєктів оборонного та/або подвійного призначення), од.		
1.3.	Статті у наукових журналах (без квантилю), збірниках наукових праць, матеріалах конференцій тощо, що індексуються наукометричними базами даних Scopus або Web of Science Core Collection (крім тих, що увійшли до п.1.1), од.	2	2
1.4.	Статті у фахових виданнях України категорії «Б», од.		
1.5.	Статті у періодичних виданнях інших країн, що мають ISSN, од.		
1.6.	Публікації у матеріалах конференцій, тезах доповідей та виданнях, що не включені до переліку наукових фахових видань України та не індексуються наукометричними базами даних Scopus або Web of Science Core Collection, од.		8
1.7.	Монографії та розділи монографій, опубліковані (або підготовлені і подані до друку) у закордонних видавництвах іноземними мовами, од.		
1.8.	Монографії та розділи монографій, опубліковані (або підготовлені і подані до друку) в українських видавництвах, од.		
1.9.	Монографії та розділи монографій, опубліковані (або підготовлені і подані до друку) з обмеженим доступом (для проєктів оборонного та/або подвійного призначення), од.		
1.10.	Підручники, навчальні посібники, од.		

№ з/п	Показники/індикатори	Заплановано (відповідно до запиту на фінансування /ТЗ/КП тощо), кількість	Виконано (за результатами етапу), кількість
1.11.	Словники, довідники, енциклопедії, видані українськими та/або закордонними видавництвами , од.		
1.12.	Інші публікації, які не описані у пп. 1.1-1.11, од.		
2.	<b>Презентація та дисемінація результатів:</b>		
2.1.	Міжнародні науково-комунікативні заходи, конференції, од.		
2.2.	Всеукраїнські та регіональні науково-технічні/промислові виставкові заходи, од.		
2.3.	Представлення розробки/бізнес-плану/результатів проекту на:		
	- інноваційних фестивалях, од.		
	- конкурсах стартапів, од.		
	- акселераційних програмах, од.		
	- хакатонах, од.		
2.4.	Науково-популярні публікації з метою поширення інформації про результати проекту для загальної (широкої) аудиторії, од.		
2.5.	Представлення інформації про результати проекту на науково-популяризаційних заходах (Дні науки, Наукові пікніки тощо) , од.		2
2.6.	Інші заходи, які не описані у пп. 2.1-2.5, од.		
3.	<b>Підготовка наукових кадрів:</b>		
3.1.	Захищено дисертацій доктора наук авторами проекту або під консультуванням авторів у рамках тематики проекту, од.		
3.2.	Захищено дисертацій доктора філософії авторами проекту або під керівництвом авторів у рамках тематики проекту, од.	1	1
4.	<b>Охоронні документи на об'єкти права інтелектуальної власності (ОПІВ)</b>		
4.1.	Отримано патентів України на винахід, од.		
4.2.	Отримано патентів України на промисловий зразок , од.		
4.3.	Отримано патентів України на корисну модель, од.	1	1
4.4.	Отримано охоронний документ на ОПІВ інших країн, од.		
4.5.	Інші ОПІВ, які не описані у пп. 4.1-4.4, од.		
4.6.	Подано заявок на отримання охоронного документу на ОПІВ України та /або інших країн, од.		
5.	<b>Впровадження та використання наукових або науково-технічних (прикладних) результатів:</b>		
5.1.	Підписання (укладання) договорів (угод) організацією-виконавцем проекту (грантоотримувачем) на впровадження (використання) результатів проекту (окрім індивідуальних), серед них:		
5.1.1	Господарських договорів/контрактів, од./тис.грн		
5.1.2	Ліцензійних договорів/договорів на ноу-хау, од./тис.грн		
5.1.3	Грантових угод (держаного рівня), од./тис.грн.		3 625 200
5.1.4	Грантових угод (міжнародного рівня), од./тис.грн		3 540 000
5.1.5	Інші договори (угоди), які не описані у пп. 5.1.1-5.1.3, од./тис.грн		
5.2.	Документально підтверджено використання результатів у практиці органів державної/місцевої влади, суспільних практиках тощо, од.		
5.3.	Проведено маркетингові дослідження, перемовини з потенційними замовниками із підписанням протоколу (меморандуму, угоди) про наміри комерційного впровадження результатів, од.		
5.4.	Подано заявок на державні, міжнародні наукові гранти (окрім індивідуальних), од.		
5.5.	Впроваджено у освітній процес ЗВО/НУ з відповідним підтвердженням, од.		
5.6.	Інші варіанти впровадження, які не описані у пп. 5.1-5.5, од.		
6.	<b>Створено чи істотно удосконалено/покращено існуючі:</b>		



№ з/п	Показники/індикатори	Заплановано (відповідно до запиту на фінансування /ТЗ/КП тощо), кількість	Виконано (за результатами етапу), кількість
6.1.	Пристрої (макет, експериментальний/дослідний зразок) , од.		1
6.2.	Матеріали, процеси, технології, технологічні регламенти, цифрові продукти та електронні сервіси, од.		1
6.3.	ТУ, ДСТУ, будівельні норми, зареєстровані проекти законодавчих актів, од.		
6.4.	Наукові (науково-технічні) послуги, од.		
6.5.	Іншу продукцію, яка не описана у пп. 6.1-6.4, од.		
7.	<b>Участь з оплатою у виконанні проєкту (штатних одиниць/осіб) згідно з Додатком 1:</b>		
7.1.	Студентів (здобувачів вищої освіти I-II рівнів), шт.од./ осіб		3
7.2.	Аспірантів (здобувачів вищої освіти III рівня) , шт.од./ осіб		3
7.3.	Молодих вчених, шт.од./ осіб		

17. Відхилення від запланованих показників/індикаторів, зазначених у п. 16 (до 20 рядків):

В виконанні проєкту брало участь 3 аспіранти та три студенти. Результати проєкту були представлені на днях науки та відкритих дверей СумДУ. Отримані гранти НФДУ та НАТО.

18. Вихідні дані щодо показників виконання відповідно до пунктів п. 16 з додаванням WEB-посилання (за наявності) на ресурси, де вони розміщені:

### Статті

1) The effect of annealing treatments on the structural and optical characteristics of nanostructured  $\text{Cu}_x\text{O}$  films, obtained by 3D printing / V. Yevdokymenko, O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk, Yu.P. Gnatenko, A.P. Bukivskii, P.M. Bukivskij, R.V. Gamernyk // Materials Science in Semiconductor Processing. –2023. – V. 161. – P.107472. (Scopus, WoS; IF= 4.644), Q2. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107472>

2) Study of optical and photoelectric properties of copper oxide films / Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, R.V. Gamernyk, V. Yu. Yevdokymenko, A.S. Opanasyuk, A.P. Bukivskii, M.S. Furyer, L.M. Tarakhan // Materials Chemistry and Physics. –2023. – V. 307. – P.128175. (Scopus, WoS; IF= 4.778), Q1. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128175>

3) Grain growth of ZnO nanocrystals synthesized in polyol medium with polyvinylpyrrolidone additives / O. Dobrozhan, O. Klymov, S. Agouram, V. Muñoz-Sanjosé, A. Opanasyuk // Ceramics International journal. (Scopus, WoS; IF= 5.532), Q1. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.043>

4) Synthesis of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  particles and the influence of annealing temperature on the structural and optical properties of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  films deposited by spraying nanoinks / O. Klymov, M. Yermakov, R. Pshenychnyi, O. Dobrozhan, S. Agouram, M. C. Martínez-Tom´as, A. Opanasyuk, V. Muñoz-Sanjos´e // Applied Surface Science Advances. - 2023 – V.18 – P.100521. (Scopus, WoS; IF= 6.2), Q1. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100521>

5) Morphological, Structural, Substructural Characteristics and Chemical Composition of  $Zn_2SnO_4$  Nanoparticles / IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2023), Bratislava, Slovakia, Sep. 10-15, 2023 // Lufar S., Yermakov M., Pshenychnyi R., Berezhna O., Opanasyuk A. DOI: 10.1109/NAP59739.2023.10310844 (Scopus)

6)  $Zn_2SnO_4$  Films for Use as Transparent Conductive Layers of Electronic Devices / M. Yermakov, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk, O. Klymov // 2023 IEEE 6th International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo). DOI: 10.1109/UkrMiCo61577.2023.10380359 (Scopus)

7) Effect of thermal annealing on the optical properties of 3D-printed nanostructured CuO films for flexible photovoltaic solar cells / Gnatenko Yu.P., Bukivskij P.M., Yevdokymenko V.Yu., Opanasyuk A.S., Bukivskii A.P., Vertygel I.G., Ovcharenko O.I. // Journal: Physica B: Condensed Matter. Manuscript Number: PHYSB-D-23-02964 (на рецензуванні) <https://track.authorhub.elsevier.com?uuiid=3d7b3660-fa3e-4a8a-87ff-3c05702affb6>. (Scopus, WoS; IF= 2.988). Q2

### Патенти

8) Спосіб одержання тонких плівок напівпровідникових твердих розчинів  $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$  / Р.М. Пшеничний, М.С. Єрмаков, А.С. Опанасюк // Патент на корисну модель № 153358. Номер заявки: u 2022 04900. Дата подання заявки: 21.12.2022. Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 22.06.2023. Публікація відомостей про державну реєстрацію: 21.06.2023, Бюл. № 25

### Тези

№ п/п	Назва	Видавництво, журнал (назва, номер, рік) чи номер авторського свідоцтва	Кількість друкованих сторінок	Прізвища співавторів
9	Спектри поглинання плівок ZnO відпалених у повітрі (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.32	1 с.	Кахерський С.І. Товстогуз Б. Опанасюк А.С. Гнатенко Ю.П.
10	Вплив легування In на ширину забороненої зони плівок ZnO для потреб сонячної енергетики (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.70	1 с	Єрмаков М.С. Киричко С.В. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
11	Хімічний склад та структура плівок $Zn_2SnO_4$ для прозорих електропровідних шарів електронних приладів (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.66	1 с	Лифар С.І. Єрмаков М.С. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.
12	Вплив легування Cu на структурні характеристики плівок ZnO (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФЕЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.33	1 с	Лифар С.І. Єрмаков М.С. Пшеничний Р.М. Опанасюк А.С.

13	Дослідження ширини забороненої зони $Zn_2SnO_4$ , отриманого методом спреї-піролізу, за різних умов синтезу та параметрів обробки після синтезу (тези)	ФІЗИКА, ЕЛЕКТРОНІКА, ЕЛЕКТРОТЕХНІКА ФФЕ: 2023 Матеріали та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Р.67-68	2 с	Лісовенко О. І. Д'яченко О. В. Опанасюк А. С.
14	Вплив температури відпалу на ширину забороненої зони плівки оксиду цинку легованого індієм (тези)	VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2023, 22-24 листопада 2023 р., м. Дніпро, Україна	2 с	Єрмаков М. Пшеничний Р. Опанасюк А. Старіков В.
15	Вплив відпалів на структурні характеристики гетеропереходів $ZnO/NiO$ , отриманих методом розпилення наночорнил (тези)	VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2023, 22-24 листопада 2023 р., м. Дніпро, Україна	2 с	Кахерський С. Опанасюк А. Єрмаков М. Пшеничний Р. Климов О.
16	Вплив температури відпалу на структурні та оптичні характеристики гетероструктур $ZnO/CuO$ (тези)	VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2023, 22-24 листопада 2023 р., м. Дніпро, Україна	2 с	Євдокименко В. Пшеничний Р. Опанасюк А.

**Додаток 1**  
**до проміжного звіту**

Перелік виконавців проєкту з оплатою праці

№	Прізвище, ім'я, науковий ступінь, вчене звання (особистий підпис, у разі необхідності)	Основне місце роботи або здобуття освіти	Зазначити вік та наявність статусу молодого вченого (на момент подання звіту)	Посада за проєктом (або договір ЦПХ) та роль у проєкті (керівник, відповідальний виконавець, виконавець, студент, аспірант тощо)	Основні завдання у проєкті (стисло зазначити функції)
1	Опанасюк Анатолій, доктор. фіз.–мат. наук, професор	Сумський державний університет	66 років	Керівник НДР, головний науковий співробітник	Керування науковою групою, ведення документації, аналіз результатів досліджень, написання статей.
2	Пшеничний Роман, канд. хім. наук, доцент	Сумський державний університет	39 років	Провідний науковий співробітник	Проведення синтезів наночастинок оксидних сполук, відпали зразків, написання статей.
3	Д'яченко Олексій, кандидат фіз.–мат. наук, доцент	Сумський державний університет	29 років, молодий вчений	Провідний науковий співробітник	Обробка результатів досліджень, проведення їх досліджень, написання статей.
4	Єрмаков Максим	Сумський державний університет	25 років, молодий вчений	Відповідальний виконавець, молодший науковий співробітник, аспірант	Ведення документації, отримання плівкових зразків $Zn_2SnO_4$ для досліджень, обробка результатів структурних досліджень.
5	Кахерський Станіслав	Сумський державний університет	29 років, молодий вчений	молодший науковий співробітник, аспірант	Отримання зразків для досліджень, проведення та обробка результатів оптичних досліджень.
6	Євдокименко Владислав	Сумський державний університет	26 років, молодий вчений	Інженер 1 к., аспірант	Отримання зразків оксиду міді та оксиду цинку легованого Al для досліджень, проведення та обробка результатів оптичних досліджень, написання статей.
7	Піддубний Максим	Сумський державний університет	19 років, молодий вчений	Договір ЦПХ, студент	Отримання зразків.

№	Прізвище, ім'я, науковий ступінь, вчене звання (особистий підпис, у разі необхідності)	Основне місце роботи або здобуття освіти	Зазначити вік та наявність статусу молодого вченого (на момент подання звіту)	Посада за проектом (або договір ЦПХ) та роль у проекті (керівник, відповідальний виконавець, виконавець, студент, аспірант тощо)	Основні завдання у проекті (стисло зазначити функції)
8	Мороз Нікіта	Сумський державний університет	23 років, молодий вчений	Договір ЦПХ, студент	Отримання зразків.
9	Юрченко Владислав	Сумський державний університет	23 років, молодий вчений	Договір ЦПХ, студент	Отримання зразків.

**Додаток 2**  
**до проміжного звіту**

Копії наукових публікацій, охоронних документів, іншої друкованої наукової продукції

**Додаток 3**  
**до проміжного звіту**

Копія витягу з протоколу засідання відповідної ради (органу) щодо результатів розгляду проміжного звіту

### Анотація основних результатів звітнього етапу проєкту

1. Створено наночорнила з контрольованими властивостями на основі суспензій наночастинок  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  в розчинниках з низькими температурами випаровування. Встановлені властивості наночорнил в залежності від умов синтезу частинок та складу використаних розчинників.

2. Досліджено морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні характеристики та хімічний склад плівок  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$ , що дало можливість визначити оптимальні умови нанесення однофазних зразків. Згідно з результатами рентгенодифрактометричних досліджень, нанесені плівки були однофазними і мали наступні типи ґраток:  $\text{ZnO}:\text{Cu}$  – гексагональну та  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  – кубічну ґратку. Хімічний склад отриманих зразків виявився близьким до стехіометричного. Встановлено, що розмір областей когерентного розсіювання плівок  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  зростає при збільшенні температури відпалу від 4 нм (250 °C) до 8 нм (500 °C), в той час як рівень мікродеформацій зменшується від  $15 \cdot 10^{-3}$  до  $8 \cdot 10^{-3}$ .

3. Виявлено, що в плівках  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  підвищення температури відпалу приводить до зміни ширини забороненої зони  $E_g$  плівок від 4,03 до 3,65 еВ, що пов'язується з ефектом Бурштена-Мосса. Встановлено, що для легованого оксиду цинку до концентрації Al (In) 3 мас.% (2 мас.%) НЧ і плівки  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  мають однофазну структуру та містять тільки гексагональний оксид цинку; з подальшим збільшенням вмісту Al (In) в прекурсорі в них з'являється фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Одночасно легування  $\text{ZnO}$  домішками приводить до збільшення  $E_g$  оксиду до (3,24–3,27) еВ при легуванні Al та (3,24–3,39) еВ – In.

4. Встановлено, що за температури відпалу  $T_a$  вище 400 °C в плівках оксиду міді спостерігається фазовий перехід від теноритової фази до купритної. У той самий час зміна субструктурних характеристик плівок спостерігається вже за  $T_a = 350$  °C. Виявлено, що енергії непрямих дозволених і прямих заборонених міжзонних переходів фази  $\text{CuO}$  залежать від температури відпалу і відповідають значенням (1,59–1,66) еВ і (1,77–1,91) еВ відповідно. У разі фази  $\text{Cu}_2\text{O}$  енергії прямого забороненого та прямого дозволеного переходів відповідають 2,17 еВ та 2,41 еВ. На основі проведених досліджень встановлено оптимальні умови термічного відпалу для ефективного керування складом плівок  $\text{Cu}_x\text{O}$ .

**Практична значимість отриманих результатів.** Одержані результати сприяють розвитку інноваційної технології, спрямованої на виробництво чутливих компонентів електронних приладів для гнучкої електроніки, сенсорики і геліоенергетики. Новаторський підхід базується на використанні оксидних наноматеріалів і використовує такі методи їх одержання, як друк, напилення та інші низькотемпературні хімічні методи.

**Оприлюднення і апробація результатів.** За результатами НДР було опубліковано 6 статей, з них 4 статті у журналах, що індексуються БД Scopus та/або БД WoS та належать до кварталів Q1 та Q2, 2 статті у матеріалах конференцій IEEE, що індексуються БД Scopus; стаття подана до друку в журнал з кварталем Q2.



## Abstract of the main results of the reporting stage of the project

1. Nano-inks with controlled properties were created based on suspensions of  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  nanoparticles in solvents with low evaporation temperatures. The established properties of nanoinks depend on particle synthesis conditions and the solvents' composition.

2. Morphological, structural, substructural, optical characteristics and chemical composition of films  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnO}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  were studied, which made it possible to determine the optimal conditions for the application of single-phase samples. According to the results of X-ray diffractometric studies, the applied films were single-phase and had the following lattice types:  $\text{ZnO}:\text{Cu}$  – hexagonal and  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  – cubic lattice. The chemical composition of the obtained samples was close to stoichiometric. It was found that the size of coherent scattering domains of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  films increases with increasing annealing temperature from 4 nm (250°C) to 8 nm (500°C), while the level of microstrains decreases from  $15 \cdot 10^{-3}$  to  $8 \cdot 10^{-3}$ .

3. In  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  films, an increase in the annealing temperature leads to a change in the band gap  $E_g$  of the films from 4.03 to 3.65 eV, which is associated with the Burstein-Moss effect. It was established that for doped zinc oxide up to a concentration of Al (In) 3 wt.% (2 wt.%) NPs and  $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{In})$  films have a single-phase structure and contain only hexagonal zinc oxide; with a further increase in the content of Al (In) in the precursor, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) phase appears in them. At the same time, doping ZnO with impurities leads to an increase in the  $E_g$  of the oxide to (3.24–3.27) eV when doped with Al and (3.24–3.39) eV – In.

4. It was established that at annealing temperatures  $T$  and above 400°C, a phase transition from the tenorite phase to the cuprite phase is observed in copper oxide films. At the same time, a change in the substructural characteristics of the films is observed already at  $T_a = 350^\circ\text{C}$ . It was found that the energies of indirect allowed and direct forbidden interband transitions of the  $\text{CuO}$  phase depend on the annealing temperature and correspond to the values of (1.59–1.66) eV and (1.77–1.91) eV, respectively. In the case of the  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase, the energies of direct forbidden and direct allowed transitions correspond to 2.17 eV and 2.41 eV. Based on the conducted research, optimal thermal annealing conditions were established for effective control of the composition of  $\text{Cu}_x\text{O}$  films.

**Practical significance of the obtained results.** The results obtained contribute to the development of innovative technology aimed at the production of sensitive components of electronic devices for flexible electronics, sensors, and solar energy. The innovative approach uses oxide nanomaterials and uses production methods such as printing, sputtering, and other low-temperature chemical methods.

**Publication and approval of results.** According to the results of the scientific research work, 6 articles were published, including 4 articles in journals indexed in the Scopus and/or WoS databases and belonging to quartiles Q1 and Q2, 2 articles in IEEE conference materials indexed in the Scopus database; the article is submitted for publication in a journal with quartile Q2.