

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ЕЛЕКТРОНІКИ І КОМП'ЮТЕРНОЇ ТЕХНІКИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Євдокименко Владислав Юрійович

УДК 539.216-022.532:620.93:621.311.243

ДИСЕРТАЦІЯ

**Оптимізація характеристик наночастинок та плівок сполук CuO ,
 ZnO:Al , SnS для перетворювачів сонячної енергії**

105 - Прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В. Ю. Євдокименко

Наукові керівники:

Опанасюк Анатолій Сергійович,
доктор фіз.-мат. наук, професор
Доброжан Олександр Анатолійович,
кандидат фіз.-мат. наук, доцент

Суми – 2024

АНОТАЦІЯ

Євдокименко В. Ю. «Оптимізація характеристик наночастинок та плівок сполук CuO, ZnO:Al, SnS для перетворювачів сонячної енергії».

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали». – Сумський державний університет, Суми, 2024.

Дисертаційна робота присвячена розробці матеріалознавчих основ керування структурно-чутливими характеристиками наночастинок (НЧ) та плівок сполук CuO, ZnO:Al, SnS, одержаних методами друку, зокрема покrapельним 3D друком та розпиленням наночорнил на скляні та гнучкі підкладки за різних фізико-технологічних умов. Особливу увагу приділено оптимізації характеристик цих матеріалів шляхом післяростового термічного відпалу одношарових та двошарових структур на їх основі. Як результат, були створені плівки та прототипи приладових структур з гетеропереходом $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$, які мають потенціал для подальшого використання у геліоенергетиці, сенсоричі та гнучкій електроніці. Результати роботи можуть сприяти вдосконаленню технологічних процесів нанесення плівок оксидних та халькогенідних сполук та розширенню застосувань цих матеріалів у сучасних енергетичних та електронних приладах і пристроях.

Для досягнення мети роботи, спочатку були розроблені лабораторні методи синтезу та проведено вибір прекурсорів для одержання однофазних НЧ оксидів та сульфідів металів з заданими характеристиками (складом, фазою, формою, структурою). Потім з використанням синтезованих частинок отримували наночорнила з потрібною густиною та в'язкістю для нанесення плівок масштабованими, енергоефективними, безвакуумними методами друку. З метою усунення зі складу органічних домішок, що використовувалися під час синтезу НЧ та при створенні чорнил, плівки піддавали післяростовій термічній обробці. Відпал також дозволяє зменшити кількість дефектів у структурі тонких шарів, підвищити кристалічну якість матеріалу, покращити його електронні та оптичні властивості, що важливо для забезпечення

стабільності та ефективності плівок у подальшому їх використанні в різних технологічних і промислових застосуваннях.

Беручи до уваги вищенаведені аспекти, були визначені оптимальні умови синтезу НЧ сполук CuO , ZnO:Al , SnS . Зокрема, для синтезу НЧ CuO і ZnO:Al було використано поліольно-колоїдний метод, який дозволяє точно контролювати морфологію та розмір частинок. Для отримання НЧ сполуки SnS_x проводили п'ять синтезів – поліольно-колоїдний з прекурсорами $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, Na_2S , $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ при температурі 483 К та синтез у водно-амоніачному розчині з прекурсорами $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$, Na_2S при температурі 293 К. Показано, що НЧ синтезовані у триетаноламіні (ТЕА) при 293 К з осаджувачем Na_2S мали стехіометрію найбільш близьку до сполуки SnS , в той час як синтез в діетиленгліколі (ДЕГ) при 483 К з осаджувачем $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ дозволив отримати частинки сполуки SnS_2 .

Одержані НЧ диспергували в екологічно безпечних та нетоксичних розчинниках таких як суміш вода-спирт-гліколь-ПВП, щоб створити чорнила з контрольованими характеристиками. Ці розчинники забезпечують стабільність частинок у суспензії, що дозволяє точно налаштувати властивості наночорнил, такі як текучість, в'язкість та адгезія до підкладки.

Для нанесення суцільних плівок сполуки CuO покрапельним друком був використаний 3D принтер зібраний в лабораторії раніше. Однак, для друку наночорнилами, стандартний екструдер не підходив через специфічні вимоги до в'язкості та рівномірності подачі наночорнил. Тому, стандартний екструдер був замінений на розроблений спеціалізований для друку рідкими або напіврідкими матеріалами. Новий екструдер оснащений системою дозування, яка забезпечує точний контроль подачі наночорнил у вигляді крапель.

Плівки ZnO , ZnO:Al та SnS наносили методом розпиленням чорнил. Для цього був використаний аерограф з діаметром сопла 0,2 мм. Використані методи дозволили отримувати зразки з відтворюваними характеристиками, що забезпечило високу стабільність і надійність одержаних результатів.

Проведено дослідження елементного складу, морфологічних, структурних, субструктурних, оптичних та електричних характеристик НЧ та плівок CuO, ZnO:Al, SnS у залежності від фізико-технологічних умов отримання, а саме методів синтезу, температури термічного відпалу $T_a = (423-773 \text{ K})$, середовища відпалу та вмісту легуючої домішки (Al – 1, 2, 3, 5, 7, 10 ат. %). Це було необхідно для глибшого розуміння впливу різних технологічних параметрів на характеристики матеріалів, з метою оптимізації процесів їх виготовлення для забезпечення стабільних та відтворюваних характеристик, що є критично важливим для подальшого використання цих сполук для створення ФЕП, сенсорів та елементів гнучкої електроніки.

Показано, що плівки оксиду міді, отримані на скляних підкладках, відпалені при температурах від 523 до 673 K, мали однофазну моноклінну структуру CuO. При збільшенні температури відпалу до (723-773) K відбувається перехід від моноклінної фази CuO до кубічної фази Cu₂O. Цей перехід супроводжується зміною осі текстури зразків з [002] до [111]. У залежності від температури, плівки фази CuO мають енергії непрямих дозволених і прямих заборонених міжзонних переходів $E_g = (1,59-1,66) \text{ eV}$ і (1,77-1,91) eV відповідно, для фази Cu₂O отримано енергії прямих дозволених і прямих заборонених переходів 2,17 eV і 2,41 eV відповідно. Також, встановлено оптимальні технологічні умови нанесення плівок CuO на гнучкі (поліімідні) підкладки методом 3D друку, що відкриває перспективи низькотемпературного нанесення тонких шарів оксиду для використання в гнучкій електроніці, зокрема в області сонячної енергетики та сенсорики.

Вперше були отримані плівки SnS з використанням чорнил на основі суспензії НЧ методом розпилення їх на підкладку. Використано екологічно безпечні та дешеві компоненти, як при синтезі НЧ, так і при створенні наночорнил. Також проведено комплексне дослідження ефекту термічного відпалу в широкому температурному діапазоні (423-773) K на хімічний склад, текстуру, структурні, субструктурні та оптичні характеристики отриманих плівок. Показано, що підвищення температури відпалу до (723-773) K

зумовлює перехід сульфідної сполуки до тетрагональної фази SnO₂. Спектри поглинання досліджуваних зразків сульфиду олова охоплюють широкий спектральний діапазон від 1,50 до 4,5 еВ, що зумовлено наявністю у зразках двох фаз SnS та SnO₂. Визначено енергії міжзонних переходів фаз SnS та SnO₂ та їх залежність від температури відпалу. Найбільш близьким до чистої орторомбічної фази SnS був зразок відпалений при температурі 523 К матеріал якого мав ширину забороненої зони 1,83 еВ.

Виявлено, що додавання алюмінію позитивно впливає на структуру плівок ZnO. Розмір НЧ при легуванні матеріалу збільшується від (17±3) нм (для зразка з вмістом Al – 2 ат. %) до (27±3) нм (для зразка з вмістом Al – 5 ат. %). При цьому фазовий склад зразків до концентрації 3 ат. % не змінюється, що свідчить про включення легуючої домішки у кристалічну ґратку наноструктурованого ZnO. При вмісті алюмінію вище 3 ат. % спостерігається виділення вторинної фази Al₂O₃. Спектри низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ) від зразків із концентрацією Al 5, 7, 10 ат. % демонструють високий рівень концентрації в оксиді таких точкових дефектів, як вакансії цинку. Найкращий результат спостерігався для зразка з концентрацією алюмінію 3 ат. %. Його спектр містив інтенсивну смугу ФЛ з довжиною хвилі 492,5 нм, що свідчить про наявність у зразках незначної кількості дефектів типу вакансія цинку.

Під час досліджень був створений прототип сонячного елемента (СЕ) зі складною структурою ITO/ZnO(1ат.%Al)/n-ZnO/p-CuO, після чого проведено вимірювання світлових і темнових вольт-амперних характеристик (ВАХ) приладу при різних температурах відпалу. Виявлено, що отриманий гетероперехід n-ZnO/p-CuO виявляє широку спектральну область поглинання світла від 350 до 1000 нм. Оптимальна оптична якість спостерігається у зразках, відпалених при температурі 723 К. Також виявлено, що в такій гетероструктурі спостерігається помітний зсув краю поглинання шарів ZnO в довгохвильову область, що, можливо, пов'язано зі збільшенням розмірів

нанокристалітів оксиду. Крім того, встановлено, що величина ширини забороненої зони для шарів оксиду цинку відповідає значенням (2,25-2,28) eВ.

Встановлено, що темнові ВАХ багатошарових систем, отриманих за допомогою простих і низькоенергетичних хімічних методів, мають виражений діодний характер. Це свідчить про можливість створення пристроїв на основі гетеропереходів $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ для використання у сенсориці, геліоенергетиці та гнучкій електроніці. Такі характеристики, очевидно, зумовлені утворенням перехідних шарів на границі між матеріалами, що призводить до покращення узгодження кристалічних ґраток контактуючих матеріалів.

Ключові слова

Наночастинки, плівки, CuO, ZnO, SnS, 3D друк, спрей метод, структура, оптичні та електричні характеристики, термічний відпал, фотоперетворювачі, гнучка електроніка.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. The effect of annealing treatment on the structural and optical properties of nanostructured Cu_xO films obtained by 3D printing / **Yevdokymenko V.**, Dobrozhan O., Pshenychnyi R., Opanasyuk A., Gnatenko, Yu., Bukivskii A., Bukivskij P., Gamernyk R., Klymov O., Muñoz-Sanjosé V., Ibañez-Romero P., Gacevic Z. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2023. – V. 161. № 107472, IF 4.2, Q1.

2. Study of optical and photoelectric properties of copper oxide films / Gnatenko Yu.P., Bukivskij P.M., Gamernyk R.V., **Yevdokymenko V.Yu.**, Opanasyuk A.S., Bukivskii A.P., Furyer M.S., Tarakhan L.M. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – V. 307. № 128175, IF 4.3, Q1.

3. 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 // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – 2024. – V. 677. № 415737, IF 2.8, Q2.

4. The Annealing Effect on the Structure and Microstructure of Three-Dimensional Printed Zinc Oxide Films / **Yevdokymenko V.**, Dobrozhan O., Pshenychnyi R.; Kakherskyi S., Opanasyuk A., Gnatenko Y. // *2021 IEEE 3rd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2021 - Proceedings.* – 2021. – P. 454-458.

5. SnS and SnS₂ nanoparticles for printing third generation solar cells / **Yevdokymenko V.**, Opanasyuk N., Ponomarova L, Gnatenko Yu. // *UkrMiCo 2021 - 2022 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings.* – 2021. – P. 299-303.

6. Morphological, Structural, Substructural Characteristics and Chemical Composition of ZnO Nanocrystals Doped with Aluminum / Yermakov M., **Yevdokymenko V.**, Dobrozhan O., Ponomarova L., Opanasyuk A. // *UkrMiCo 2021 - 2022 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings.* – 2021. – P. 289-294.

2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Вплив відпалів у різних середовищах на структурні характеристики надрукованих плівок оксиду цинку / **Євдокименко В.Є.**, Кравченко П.Є., Доброжан О.А., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // *Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2021). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2021 року), Суми, Сумський державний університет 2021, с.106.*

8. Вплив температури відпалу на морфологію, структуру та хімічний склад плівок оксиду цинку, надрукованих 3д принтером / **Євдокименко В.**, Кахерський С., Доброжан О., Пшеничний Р., Опанасюк А. // *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2021, 18-20 травня 2021 р. Львів, с. 12.*

9. Наночастинки SnS для створення чорнил для друку приладів електроніки / **Євдокименко В.Є.**, Муквич В.Ю., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // *9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка*

та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р., с. 40.

10. Властивості гетеропереходу на основі плівок оксиду міді для створення приладів електроніки / **Євдокименко В.Є.**, Д’яченко О. В., Опанасюк А. С. // 9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р., с. 41.

11. Synthesis and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, SnS nanocrystals for printed solar cells / **Yevdokymenko V.**, Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Opanasyuk A. // Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН-XVIII, Україна, Івано-Франківськ, 11-16 жовтня, 2021 р., с. 158.

12. Вплив вакуумного відпалу на склад плівок CuO , отриманих методом друку / **Євдокименко В.**, Пшеничний Р., Д’яченко О., Опанасюк А. // VI Всеукраїнська науково-практична конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем» MEICS-2021, Україна, Дніпро, 24-26 листопада, 2021 р., с. 183.

13. Структурні, субструктурні характеристики та хімічний склад наночастинок ZnO легованого алюмінієм та індієм / **Євдокименко В.**, Єрмаков М., Пшеничний Р., Опанасюк А. // VI Всеукраїнська науково-практична конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем» MEICS-2021, Україна, Дніпро, 24-26 листопада, 2021 р., с.155.

14. Effect of annealing temperature on the properties of copper oxide thin layers deposited by a 3D printer / **Yevdokymenko V.**, Sharovalov O., Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2022). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 18–22 квітня 2022 року), Суми, Сумський державний університет 2022, с.74.

15. Вплив відпалів на оптичні характеристики плівок оксиду міді / **Євдокименко В.**, Пшеничний Р., Климов О., Опанасюк А., Muñoz-Sanjosé V. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2022, 18-20 травня 2022 р. Львів, с. 7.

16. Оптимізація структури і фазового складу шарів SnS шляхом їх відпалів / **Євдокименко В.**, Пшеничний Р., Климов О., Опанасюк А., Muñoz-Sanjosé V. // VII Всеукраїнська науково-практична конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2022, Україна, Дніпро, 23-25 листопада, 2022 р., с. 175.

17. Оптимізації структурних характеристик плівок SnS для сонячних елементів третього покоління / **Євдокименко В.Ю.**, Муквич В.Ю., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2023). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Суми, Сумський державний університет 2023, с. 69.

18. Вплив температури відпалу на структурні та оптичні характеристики гетероструктур ZnO/CuO / **Євдокименко В.**, Пшеничний Р., Опанасюк А., Юрченко В., Климов О. // VIII Всеукраїнська науково-практична конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2023, Україна, Дніпро, 22-24 листопада, 2023 р., с. 216.

19. Оптимізації оптичних та електричних характеристик гетероструктури ZnO/CuO / **Євдокименко В.Ю.**, Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С., Гнатенко Ю.П. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2024). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 22–26 квітня 2024 року), Суми, Сумський державний університет 2024, с.45.

SUMMARY

Yevdokymenko V. Yu. «Optimization of characteristics of nanoparticles and films of CuO, ZnO:Al, SnS compounds for solar energy converters».

Ph.D. thesis submitted for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (Doctor of Philosophy), specialty 105 - Applied physics and nanomaterials. – Sumy State University, Sumy, 2024.

This dissertation is devoted to the development of a material science basis for controlling the structure-sensitive characteristics of nanoparticles (NPs) and films of CuO, ZnO:Al, and SnS compounds obtained by printing methods, in particular, droplet 3D printing and sputtering of nanoinks on glass and flexible substrates under various physical and technological conditions. Special attention was paid to optimizing the characteristics of these materials by post-growth thermal annealing of single- and two-layer structures based on them. Consequently, *n*-ZnO/*p*-CuO heterojunction films and prototype device structures were created, which could be further used in solar energy, sensors, and flexible electronics. The results of this study can contribute to improving the technological processes of applying films of oxide and chalcogenide compounds and to the expansion of the applications of these materials in modern energy and electronic devices.

To achieve the goal of this work, laboratory synthesis methods were developed, and precursors were selected to obtain single-phase NPs of metal oxides and sulfides with specific characteristics (composition, phase, shape, and structure). Then, using the synthesized particles, nanoinks with the required density and viscosity were obtained for applying films by scalable, energy-efficient, vacuum-free printing methods. The films were subjected to a post-growth heat treatment to remove organic impurities from the composition, which were used during the synthesis of NPs and in the creation of inks. Annealing also makes it possible to reduce the number of defects in the thin layer structure, increase the crystalline quality of the material, and improve its electronic and optical properties, which are

important for ensuring the stability and efficiency of the films in their further use in various technological and industrial applications.

Considering the above aspects, the optimal conditions for synthesizing the NP compounds, CuO, ZnO:Al, and SnS, were determined. In particular, the polyol-colloid method was used to synthesize CuO and ZnO:Al NPs, which allows precise control over the morphology and size of the particles. Five syntheses were carried out to obtain the NP compounds SnS_x-polyol-colloidal with precursors CS(NH₂)₂, Na₂S, and CH₃C(S)NH₂ at a temperature of 483 K, and synthesis in an aqueous ammonium solution with precursors CH₃C(S)NH₂ and Na₂S at a temperature of 293 K. It was shown that NPs synthesized in triethanolamine at 293 K with the precipitant Na₂S had the stoichiometry closest to that of the SnS compound, while synthesis in diethylene glycol at 483 K with the precipitant CH₃C(S)NH₂ made it possible to obtain particles of the SnS₂ compound.

The resulting NPs were dispersed in environmentally safe and non-toxic solvents, such as water-alcohol-glycol-PVP, to create inks with controlled characteristics. These solvents stabilize the particles in suspension, allowing for the fine-tuning of nanoink properties such as flowability, viscosity, and adhesion to the substrate.

A 3D printer previously assembled in the laboratory was used to apply continuous films of CuO compounds via drop printing. However, a standard extruder is unsuitable for printing with nano-inks because of the specific requirements for the viscosity and uniformity of the nano-ink supply. Therefore, the standard extruder was replaced with a specially developed extruder for printing liquid or semi-liquid materials. The new extruder was equipped with a dosing system that precisely controlled nano-ink delivery in droplets. ZnO, ZnO:Al, and SnS films were applied by ink spraying. An airbrush with a nozzle diameter of 0.2 mm was used for this. The methods used made it possible to obtain samples with reproducible characteristics, which ensured high stability and reliability of the results.

The elemental composition and morphological, structural, substructural, optical, and electrical characteristics of NPs and CuO, ZnO:Al, and SnS films were

studied depending on the physical and technological conditions of production, namely synthesis methods, thermal annealing temperature $T_a = (423-773 \text{ K})$, annealing medium, and content of the alloying admixture (Al – 1, 2, 3, 5, 7, 10 at. %). This is necessary for a deeper understanding of the influence of various technological parameters on the properties of materials to optimize their manufacturing processes and ensure stable and reproducible characteristics, which is critically important for the further use of these compounds for the creation of photoelectric converters, sensors, and elements of flexible electronics.

It was shown that copper oxide films obtained on glass substrates, annealed at 523 to 673 K temperatures, had a single-phase monoclinic CuO structure. When the annealing temperature was increased to (723-773) K, there was a transition from the monoclinic CuO phase to the cubic Cu₂O phase. This transition was accompanied by a change in the texture axis of the samples from [002] to [111]. Depending on the temperature, films of the CuO phase have indirect allowed and direct forbidden interband transitions $E_g = (1.59-1.66) \text{ eV}$ and $(1.77-1.91) \text{ eV}$, respectively. For the Cu₂O phase, the energies of direct allowed and direct forbidden transitions of 2.17 eV and 2.41 eV, respectively. In addition, the optimal technological conditions for applying CuO films on flexible (polyimide) substrates by the 3D printing method have been established, which opens up prospects for low-temperature applications of thin oxide layers for use in flexible electronics, particularly in solar energy and sensors.

SnS films were obtained for the first time using inks based on a suspension of NPs by sputtering them onto a substrate. Environmentally safe and inexpensive components have been used for both the synthesis of NPs and the creation of nanoinks. A comprehensive study on the effect of thermal annealing over a wide temperature range (423-773) K on the chemical composition, texture, structure, substructure, and optical characteristics of the obtained films was also conducted. Increasing the annealing temperature to (723-773) K leads to the transition of the sulfide compound to the tetragonal SnO₂ phase. The absorption spectra of the studied samples of tin sulfide cover a wide spectral range from 1.5 to 4.5 eV due to the

presence of two phases, SnS and SnO₂, in the samples. The energies of the interband transitions of the SnS and SnO₂ phases and their dependence on the annealing temperature were determined. The closest to the pure orthorhombic SnS phase was the sample annealed at 523 K, the material of which had a band gap of 1.83 eV.

It was found that the addition of aluminum has a positive effect on the structure of ZnO films. The size of the NPs when doping the material increased from (17±3) nm (for the sample with an Al content of 2 at. %) to (27±3) nm (for the sample with Al content – 5 at. %). Simultaneously, the phase composition of the samples up to a concentration of 3 at. % does not change, which indicates the inclusion of an alloying impurity in the crystal lattice of nanostructured ZnO. When the aluminum content was above 3 at. %, secondary phase Al₂O₃ was released. The low-temperature photoluminescence (PL) spectra of samples with Al concentrations of 5, 7, and 10 at. % show a high concentration level in the oxide of such point defects as zinc vacancies. The best result was observed for the sample with an aluminum concentration of 3 at. %. Its spectrum contains an intense PL band with a wavelength of 492.5 nm, indicating a small number of zinc vacancy-type defects in the samples.

During the research, a prototype of a solar cell with a complex structure of ITO/ZnO(1at.%Al)/*n*-ZnO/*p*-CuO was created, after which the light and dark current-voltage characteristics of the device were measured at different annealing temperatures. The resulting *n*-ZnO/*p*-CuO heterojunction exhibited a wide spectral range of light absorption, from 350 to 1000 nm. Optimal optical quality was observed for the samples annealed at 723 K. It was also found that in such a heterostructure, there is a noticeable shift in the absorption edge of the ZnO layers to the long-wavelength region, which is possibly associated with an increase in the size of the oxide nanocrystallites. In addition, it was established that the width of the band gap for zinc oxide layers corresponds to (2.25-2.28) eV.

The dark I-V characteristics of multilayer systems obtained by simple and low-energy chemical methods have pronounced diode characteristics. This indicates the possibility of creating devices based on *n*-ZnO/*p*-CuO heterojunctions for use in

sensors, solar energy, and flexible electronics. Such characteristics are caused by the formation of transitional layers at the interface between the materials, which lead to an improvement in the alignment of the crystal lattices of the contacting materials.

Keywords

Photoconverters, optical characteristics, semiconductors, films, nanoparticles, ZnO, SnS, CuO, 3D printing, spray method, structure, thermal annealing.

The publication list of the applicant of Ph.D. thesis

1. The scientific works containing the main published scientific results

1. The effect of annealing treatment on the structural and optical properties of nanostructured Cu_xO films obtained by 3D printing / **Yevdokymenko V.**, Dobrozhan O., Pshenychnyi R., Opanasyuk A., Gnatenko, Yu., Bukivskii A., Bukivskij P., Gamernyk R., Klymov O., Muñoz-Sanjosé V., Ibañez-Romero P., Gacevic Z. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2023. – V. 161. № 107472, IF 4.2, Q1.

2. Study of optical and photoelectric properties of copper oxide films / Gnatenko Yu.P., Bukivskij P.M., Gamernyk R.V., **Yevdokymenko V.Yu.**, Opanasyuk A.S., Bukivskii A.P., Furyer M.S., Tarakhan L.M. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – V. 307. № 128175, IF 4.3, Q1.

3. 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 // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – 2024. – V. 677. № 415737, IF 2.8, Q2.

4. The Annealing Effect on the Structure and Microstructure of Three-Dimensional Printed Zinc Oxide Films / **Yevdokymenko V.**, Dobrozhan O., Pshenychnyi R.; Kakherskyi S., Opanasyuk A., Gnatenko Y. // *2021 IEEE 3rd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2021 - Proceedings*. – 2021. – P. 454-458.

5. SnS and SnS₂ nanoparticles for printing third generation solar cells / **Yevdokymenko V.**, Opanasyuk N., Ponomarova L, Gnatenko Yu. // *UkrMiCo 2021 - 2022 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings.* – 2021. – P. 299-303.

6. Morphological, Structural, Substructural Characteristics and Chemical Composition of ZnO Nanocrystals Doped with Aluminum / Yermakov M., **Yevdokymenko V.**, Dobrozhan O., Ponomarova L., Opanasyuk A. // *UkrMiCo 2021 - 2022 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings.* – 2021. – P. 289-294.

2. The scientific works of an approbatory character

7. The effect of annealing in different environments on the structural characteristics of printed zinc oxide films / **Yevdokymenko V.**, Kravchenko P., Dobrozhan O., Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // *Physics, electronics, electrical engineering (FEE: 2020). Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists* (Sumy, April 20–24, 2021), Sumy, Sumy State University 2021, p.106.

8. The influence of annealing temperature on the morphology, structure and chemical composition of zinc oxide films printed by the 3D printer / **Yevdokymenko V.**, **Kaherskyi S.**, Dobrozhan O., Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // *International conference of students and young scientists on theoretical and of Experimental Physics EUREKA-2021*, May 18-20, 2021, Lviv, p. 12.

9. SnS nanoparticles for developing inks for printing electronic devices / **Yevdokymenko V.**, Mukvich V., Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // *9th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (SEMST-9)*, Ukraine, Odesa, September 20-24, 2021, p. 40.

10. Properties of the heterojunction based on copper oxide films for the developing of electronic devices / **Yevdokymenko V.**, Diachenko O., Opanasyuk A. // *9th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (SEMST-9)*, Ukraine, Odesa, September 20-24, 2021 p. 41.

11. Synthesis and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, SnS nanocrystals for printed solar cells / **Yevdokymenko V.**, Kakherskyi S., Pshenychnyi R., Dobrozhan O., Opanasyuk A. // *International Freikiv Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems MKFTTPN-XVIII*, Ukraine, Ivano-Frankivsk, October 11-16, 2021, p. 158.

12. The influence of vacuum annealing on the composition of CuO films obtained by the printing method / **Yevdokymenko V.**, Pshenychnyi R., Diachenko O., Opanasyuk A. // *VI All-Ukrainian scientific and practical conference "Prospective directions of modern electronics, information and computer systems" MEICS-2021*, Ukraine, Dnipro, November 24-26, 2021, p. 183.

13. Structural, substructural characteristics and chemical composition of ZnO nanoparticles doped with aluminum and indium / **Yevdokymenko V.**, Yermakov M., Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // *VI All-Ukrainian scientific and practical conference "Prospective directions of modern electronics, information and computer systems" MEICS-2021*, Ukraine, Dnipro, November 24-26, 2021, p. 155.

14. Effect of annealing temperature on the properties of copper oxide thin layers deposited by a 3D printer / **Yevdokymenko V.**, Shapovalov O., Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // *Physics, electronics, electrical engineering (FEE: 2022). Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists* (Sumy, April 18–22, 2022), Sumy, Sumy State University 2022, p.74.

15. The effect of annealing on the optical characteristics of copper oxide films / **Yevdokymenko V.**, Pshenychnyi R., Klymov O., Opanasyuk A., Muñoz-Sanjosé V. // *International conference of students and young scientists in theoretical and experimental physics EURIKA-2022*, May 18-20, 2022, Lviv, p. C7.

16. Optimization of the structure and phase composition of SnS layers by annealing / **Yevdokymenko V.**, Pshenychnyi R., Klymov O., Opanasyuk A., Muñoz-Sanjosé V. // *VII All-Ukrainian scientific and practical conference "Prospective directions of modern electronics, information and computer systems" MEICS-2022*, Ukraine, Dnipro, November 23-25, 2022, p. 175.

17. Optimization of structural characteristics of SnS films for solar cells of the third generation / **Yevdokymenko V.**, Mukvich V., Opanasyuk A. // Physics, electronics, electrical engineering (FEE: 2023). Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists (Sumy, April 24–28, 2023), Sumy, Sumy State University 2023, p.69.

18. Effect of annealing temperature on structural and optical characteristics of ZnO/CuO heterostructures / **Yevdokymenko V.**, Pshenychnyi R., Opanasyuk A., Yurchenko V., Klymov O. // *VIII All-Ukrainian scientific and practical conference "Prospective directions of modern electronics, information and computer systems" MEICS-2023*, Ukraine, Dnipro, November 22-24, 2023, p. 216.

19. Optimization of the optical and electrical characteristics of the ZnO/CuO heterostructure / **Yevdokymenko V.**, Pshenychnyi R., Opanasyuk A., Gnatenko, Yu. // Physics, electronics, electrical engineering (FEE: 2024). Materials and program of the international scientific and technical conference of students and young scientists (Sumy, April 22–26, 2024), Sumy, Sumy State University 2024, p.45.

ЗМІСТ

	стор.
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	22
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК І ПЛІВОК СПОЛУК CuO, ZnO:Al, SnS ДЛЯ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	32
1.1. Основні фізичні властивості оксидних і сульфідних сполук та їх області застосування	32
1.2. Синтез наночастинок та методи нанесення плівок CuO, ZnO:Al, SnS	36
1.2.1 Методи синтезу наночастинок оксидних та сульфідних сполук.....	36
1.2.2 Механізми ядроутворення та росту наночастинок	43
1.2.3 Вакуумні та безвакуумні методи нанесення плівок	46
1.2.4 Методи нанесення плівок напівпровідникових сполук з використанням наночорнил	47
1.3 Структурні, оптичні та електрофізичні характеристики наночастинок та плівок CuO, ZnO:Al, SnS.....	51
1.3.1 Морфологія поверхні, фазовий і хімічний склад, структурні та субструктурні характеристики плівок сполук оксидів і сульфідів, нанесених методом розпилення та 3D друку	51
1.3.2 Оптичні та електрофізичні характеристики плівок оксидів та сульфідів металів	54
1.3.3 Вплив легування алюмінієм на характеристики наночастинок та плівок оксиду цинку	56
Висновки до розділу 1	62

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	63
2.1 Методика синтезу наночастинок ZnO:Al, CuO, SnS та створення чорнил на їх основі.....	64
2.2 Експериментальне обладнання і методика отримання плівок CuO, ZnO:Al, SnS	69
2.3 Методики вивчення структурних характеристик наночастинок та плівок	74
2.3.1 Дослідження морфології поверхні зразків та визначення їх елементного складу	74
2.3.2 Методика рентгеноструктурних досліджень	75
2.3.3 Методика вивчення субструктури наночастинок та плівок.....	77
2.4 Методика дослідження Раманівських спектрів.....	78
2.5 Методика дослідження спектрів поглинання плівок.....	79
2.6 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції та фотопровідності наночастинок і плівок	81
Висновки до розділу 2	83
РОЗДІЛ 3 МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, СТРУКТУРНІ І СУБСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ZnO:Al, CuO, SnS ОДЕРЖАНИХ МЕТОДАМИ РОЗПИЛЕННЯ І ДРУКУ	84
3.1 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок CuO.....	84
3.1.1 Структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і відпалених та невідпалених плівок CuO на скляних підкладках.....	84
3.1.2 Структура відпалених та невідпалених плівок CuO на гнучких підкладках	92
3.2 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок SnS.....	93

3.2.1 Порівняння характеристик наночастинок SnS одержаних з використанням різних методів синтезу.....	93
3.2.2 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад відпалених та невідпалених плівок SnS нанесених методом розпилення наночорнил.....	96
3.3 Структурні та субструктурні особливості наночастинок і плівок нелегованого та легovanого алюмінієм ZnO	103
3.3.1 Структура наночастинок і плівок нелегованого ZnO.....	103
3.3.2 Вплив легування алюмінієм на структурні, субструктурні, морфологічні характеристики та хімічний склад наночастинок ZnO	109
Висновки до розділу 3	117
РОЗДІЛ 4 ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ОКСИДНИХ І СУЛЬФІДНИХ СПОЛУК	119
4.1 Оптичні характеристики плівок та наночастинок CuO.....	119
4.1.1 Спектри Раманівського розсіювання плівок на скляних підкладках	119
4.1.2 Спектри Раманівського розсіювання плівок на гнучких підкладках	123
4.1.3 Дослідження фотопровідності плівок на скляних підкладках	126
4.1.4 Дослідження спектрів поглинання плівок на скляних підкладках	128
4.1.5 Визначення ширини забороненої зони плівок CuO на скляних підкладках методами Таука та ACFD.....	132
4.1.6 Дослідження спектрів поглинання плівок CuO на гнучких підкладках	135
4.2 Оптичні та фотоелектричні характеристики наночастинок і плівок SnS	141

4.2.1	Спектри Раманівського розсіювання наночастинок і плівок	141
4.2.2	Дослідження наночастинок методом фотолюмінесценції	144
4.2.3	Оптичні характеристики плівок SnS	146
4.3	Вплив легування Al на фотолюмінісцентні характеристики наночастинок та плівок ZnO	149
	Висновки до розділу 4	154
РОЗДІЛ 5 ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЦИНКУ ТА МІДІ		156
5.1	Вплив температури відпалу на структурні та субструктурні характеристики багатошарової структури ITO/ZnO(1ат.%Al)/ <i>n</i> -ZnO/ <i>p</i> -CuO	156
5.2	Спектри Раманівського розсіювання та спектри пропускання багатошарової структури з гетеропереходом <i>n</i> -ZnO/ <i>p</i> -CuO.....	161
5.3	Дослідження багатошарової структури ITO/ZnO(1ат.%Al)/ <i>n</i> -ZnO/ <i>p</i> -CuO методом низькотемпературної ФЛ.....	163
5.4	Дослідження спектрів фотопровідності багатошарової структури з гетеропереходом <i>n</i> -ZnO/ <i>p</i> -CuO	165
5.5	ВАХ багатошарової структури ITO/ZnO(1ат.%Al)/ <i>n</i> -ZnO/ <i>p</i> -CuO	168
	Висновки до розділу 5	169
ВИСНОВКИ		171
ПРИМІТКИ		176
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		177
ДОДАТОК А		204

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ІТО – $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9} + \text{SnO}_2)_{0,1}$	I_i – інтегральна інтенсивність i -го дифракційного піку
ККД – коефіцієнт корисної дії	N – кількість ліній на дифрактограмі
ФЕП – фотоперетворювач	P_i – полюсна густина
СЕ – сонячний елемент	φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічної площини
НЧ – наночастинки	(hkl) – індекси Міллера
ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія	f – орієнтаційний фактор
СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія	θ – кут Вульфа-Брегга
ФЛ – фотолюмінесценція	λ – довжина хвилі
ВАХ – вольт-амперні характеристики	ε – рівень мікрдеформацій
ОКР – області когерентного розсіювання	β – фізичне уширення рентгенівських ліній
ТСО – прозорі провідні оксиди	УФ – ультрафіолет
AZO – оксид цинку легований алюмінієм	A_0 – константа, що залежить від ефективної маси носіїв заряду
ЕГ – етиленгліколь	$h\nu$ – енергія фотона
ДЕГ – діетиленгліколь	n – показник степеню, що залежить від механізму поглинання фотона
ТТЕГ – тетраетиленгліколь	напівпровідником
ПВП – полівінілпіролідон	V – об'єм елементарної комірки
ПАР – поверхнево-активна речовина	Ar – аргон
XRD – рентгенівська дифракція	d – середня товщина плівок
EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія	$R(\lambda)$ – коефіцієнт відбиття
FTO – диоксид олова легований фтором	$T(\lambda)$ – коефіцієнт пропускання
FWHM – півширина максимуму	$\alpha(\lambda)$ – коефіцієнт поглинання
ACFD – перша похідна коефіцієнта поглинання	
D – середній розмір зерен	

ВСТУП

Актуальність теми. Створення приладів геліоенергетики і гнучкої електроніки критично залежить від наявності недорогих матеріалів, які використовуються для їх виготовлення, та розробки дешевих і доступних технологій нанесення плівкових структур.

Для створення активних шарів приладів мікро- та наноелектроніки у наш час широко використовуються оксиди металів такі як SnO_2 , ІТО $((\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9} + \text{SnO}_2)_{0,1}$ [1], [2], а останнім часом ZnO , Cu_xO [3], [4]. Складові оксидних сполук широко поширені в природі, а самі вони є дешевими, стійкими в атмосфері та можуть бути нанесеними з регульованими електричними і оптичними характеристиками недорогими і доступними хімічними методами.

Серед оксидних напівпровідників оксид міді викликає особливий інтерес завдяки своїм унікальним електричним і фотоелектричним властивостям, нетоксичності та існуванню безпечних для навколишнього середовища методам осадження, широкій розповсюженості і дешевизні компонентів [5], [6]. Мідь, будучи багатовалентною, утворює декілька оксидів, серед яких CuO та Cu_2O є добре відомими напівпровідниковими матеріалами *p*-типу провідності [7]. 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 [8]. Слід відзначити при цьому, що ширина забороненої зони оксиду CuO відповідає оптимуму Шоклі-Квайзера для коефіцієнту корисної дії (ККД) сонячних фотоперетворювачів (ФЕП) [9]. У той же час Cu_2O відноситься до невеликої групи відомих на цей час широкозонних сполук (NiO , MoO , Cu_2O) з дірковим типом провідності. Однак, на відміну від них сполука Cu_2O характеризується малою ефективною масою носіїв заряду і відповідно високою їх рухливістю ($100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ і вище) [10],

[11]. Тому цей матеріал відкриває нові можливості для розробки сонячних елементів (СЕ) [12].

Оскільки CuO електронного типу отримати не вдається, ФЕП з поглинальним шаром з цього матеріалу створюють з використанням гетеропереходів, де роль віконного шару n -типу виконує сполука з широкою забороненою зоною [13], [14]. Одним із таких матеріалів є оксид цинку (ZnO) що має $E_g \sim 3,37$ еВ та високий рівень прозорості в видимій області спектру [15], [16].

Ефективність перетворення сонячної енергії СЕ на основі гетеропереходів $n\text{-ZnO} / p\text{-CuO}$ у наш час не перевищує 3,83 % [17]. Це обумовлено різними структурними типами кристалічних ґраток контактуючих матеріалів та значною невідповідністю їх періодів [18]. Разом з тим в роботі [19] була показана перспективність використання таких гетеропереходів в електроніці, сенсоріці та фотоперетворювальній техніці. Виявилось, що відповідно до особливостей кристалічних ґраток цих матеріалів (CuO моноклінна, ZnO гексагональна ґратка) існує можливість створення практично бездефектної міжфазної поверхні, якщо здійснити орієнтований ріст плівок оксиду міді на поверхні кристалітів ZnO , поєднавши грань (100) оксиду міді з гранню (101) оксиду цинку [20].

Оптимізація властивостей ZnO при його використанні як віконного шару СЕ відіграє важливу роль у збільшенні ефективності тонкоплівкових ФЕП. Крім цього цей оксид розглядається як альтернатива традиційному і дорогому матеріалу прозорих провідних шарів - ІТО для застосування у різноманітних приладах електроніки. Нажаль, шари нелегованого ZnO з високою провідністю виявилися нестабільними при високій температурі, внаслідок чого вони непридатні для довготривалого практичного використання, як прозорі електроди та інші елементи різноманітних електронних приладів, включаючи гнучкі. Саме тому велика увага приділяється легуванню цього матеріалу донорними та акцепторними домішками [21]. Алюміній є традиційною донорною домішкою в оксиді цинку, яка збільшує провідність

сполуки при цьому залишаючи матеріал прозорим, тому він є чудовим кандидатом у якості легуючої домішки для контролю оптичних і електричних характеристик оксиду [22], [23].

Ще одним перспективним матеріалом для створення поглинальних шарів ФЕП є сульфід олова – SnS [24]. Ця сполука є напівпровідниковим матеріалом *p*-типу провідності з шаруватою орторомбічною структурою, її енергії забороненої зони для прямих та непрямих переходів становлять (1,4–1,5) та (1,0–1,1) еВ відповідно [25]. Очікується, що гетероструктура ZnO/SnS може бути використана як ефективний СЕ або фотодетектор [26], [27]. Всі складові елементи такої структури недорогі, доступні у великій кількості та нетоксичні.

Останнім часом методи друку, особливо такі як розпилення наночорнил та крапельний друк за допомогою 3D принтеру, привертають значну увагу дослідників як потенційно ефективні способи виготовлення плівок напівпровідних матеріалів для приладового використання. Ці методи відзначаються своєю простотою, ефективністю та відносною доступністю, оскільки використовують безвакуумні процеси та дозволяють отримувати плівки великої площі з контрольованими характеристиками [28], [29]. Проте для успішної реалізації таких методів необхідно розробити ефективні процеси формування чорнил на основі суспензій наночастинок (НЧ) відповідних напівпровідникових матеріалів. Крім того, варто зазначити, що на сьогоднішній день недостатньо досліджено властивості НЧ та плівок оксидних і сульфідних сполук, отриманих за допомогою зазначеного методу, що відкриває широкі можливості для подальших досліджень у цьому напрямку.

Отже, для покращення характеристик електронних приладів на основі плівок CuO, ZnO:Al (AZO), SnS, необхідно провести комплексне дослідження впливу фізико-технологічних умов нанесення та термічної обробки на структурні, субструктурні, морфологічні, електрофізичні та оптичні характеристики таких шарів. Також потрібно розробити концептуально нові підходи до створення гетероструктур на основі обраних матеріалів. Таким

чином, ці напрямки досліджень є надзвичайно актуальними у контексті пошуку та створення ефективних та стабільних матеріалів для виготовлення SE, фото- та газових детекторів, елементів гнучкої електроніки, тощо.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана в науково-дослідній лабораторії оптоелектроніки та геліоенергетики кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету. Результати роботи одержані під час виконання держбюджетних тем № 0122U000787 (2022-2024 рр.) «Керування структурно-фазовим станом наночастинок і плівок нових оксидних матеріалів, нанесених хімічними методами, для потреб гнучкої електроніки і геліоенергетики» (виконавець); № 0124U000541 (2024 р.) «Синтез та оптимізація властивостей наноструктурованих плівок системи Cu-Sn-S легованої домішками Zn, Mg, Mn, Se для приладів геліоенергетики та термоелектроніки» (виконавець); науково-дослідної роботи за договором М/58-2023 від 25.08.2023 р. (2023-2024 рр.) «3D-друковані функціональні елементи для гнучких електронних пристроїв» (відповідальний виконавець); гранту НАТО SPS Project 5916 (2021-2022 рр.) «3D printed functional elements for flexible electronic devices» (виконавець).

Мета і завдання дослідження.

Мета дослідження полягала у розробці наукових засад керування структурно-чутливими характеристиками НЧ та плівок сполук CuO, ZnO:Al, SnS, отриманих методами розпилення наночорнил та 3D друку за різних фізико-технологічних умов та створення на їх основі гетеропереходів; їх подальша оптимізація з метою застосування в електронних приладах, зокрема для виготовлення ФЕП сонячної енергії, сенсорів та елементів гнучкої електроніки.

Для досягнення поставленої мети було необхідно розв'язати наступні науково-прикладні задачі:

– створити та налагодити експериментальні установки для синтезу НЧ сполук CuO, ZnO:Al, SnS;

– визначити умови синтезу НЧ потрібного хімічного складу, розмірів та форми за допомогою поліольно-колоїдного синтезу та синтезу у водно-амоніачному розчині;

– створити наночорнила з необхідними для друку плівок характеристиками (в'язкістю, текучістю, швидкістю висихання) шляхом диспергування синтезованих НЧ в розчинниках з низькими температурами випаровування;

– модифікувати розроблений раніше 3D принтер щоб мати можливість наносити тонкі шари сполук CuO, ZnO:Al, SnS методом розпилення наночорнил та покрпельного друку з їх використанням;

– дослідити структурні, субструктурні, морфологічні, оптичні та фотоелектричні характеристики синтезованих НЧ та плівок у залежності від методів і фізико-хімічних умов їх формування;

– оптимізувати умови нанесення плівок щоб досягти одержання зразків з відтворюваними характеристиками (товщиною, адгезією, розмірами, морфологією);

– провести оптимізацію характеристик нанесених шарів шляхом їх післяростового відпалу;

– отримати багатошарові структури на основі гетеропереходів між шарами CuO, ZnO:Al, SnS;

– провести комплексне дослідження структурних, субструктурних, оптичних та фотоелектричних характеристик шарів CuO, ZnO:Al, SnS, як компонентів гетеросистем.

Об'єкт дослідження – процеси фазо- і структуроутворення у НЧ та одно- і багатошарових системах на основі плівок оксидних і сульфідних сполук, нанесених хімічними методами.

Предмет досліджень – морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні та фотоелектричні характеристики плівок сполук CuO, ZnO:Al, SnS, одержаних методом розпилення наночорнил та покрпельного друку з використанням 3D принтерів на скляних та гнучких підкладках при різних

фізико-технологічних умовах. Основні структурні, оптичні та електрофізичні характеристики багатошарових структур ІТО / ZnO:Al / n-ZnO / p-CuO.

Відповідно до намічених завдань, використовувалися такі методи *отримання та аналізу* зразків: отримання НЧ методами поліольно-колоїдного синтезу та синтезу у водно-амоніачному розчині, нанесення плівок методами розпиленням наночорнил та покrapельного друку, просвічувальна (ПЕМ) і сканувальна (СЕМ) електронна мікроскопії, рентгеноструктурний аналіз, рентгенівський мікроаналіз, Раманівська та оптична спектроскопії, дослідження спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) та фотопровідності, вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ).

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Встановлено фізико-технологічні умови отримання методом друку однофазних високотекстурованих та суцільних плівок CuO на скляних і гнучких підкладках. Ці умови забезпечують гарну адгезію, великі розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), низький рівень мікрореформацій, а також керовану стехіометрію матеріалу, що робить плівки придатними для використання в електронних приладах і пристроях. Також, встановлено умови термічного післяростового відпалу, які покращують якість текстури плівок, дозволяють видалити сторонні органічні домішки та приводять до контрольованої зміни фазового складу з CuO до Cu₂O.

2. Реалізовано п'ять різних варіантів синтезу для отримання однофазних орторомбічних плівок SnS: 1 – синтез в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем CH₃C(S)NH₂; 2 – синтез в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем Na₂S; 3 – синтез в діетиленгліколі (ДЕГ) при 483 К з осаджувачем CS(NH₂)₂; 4 – синтез в ДЕГ при 483 К з осаджувачем Na₂S; 5 – синтез в ДЕГ при 483 К з осаджувачем CH₃C(S)NH₂. У результаті вибрано метод, що дозволяє одержувати практично однофазні НЧ сполуки SnS або SnS₂.

3. Вперше з використанням НЧ методом розпилення чорнил були отримані однофазні плівки SnS. Проведено комплексне дослідження хімічного складу, текстури, структурних, субструктурних та оптичних характеристик після їх

відпалу у широкому діапазоні температур. Встановлені оптимальні умови одержання таких плівок з контрольованими і відтворюваними характеристиками.

4. Визначено вплив структурно-фазового стану плівок ZnO:Al, CuO, SnS на їх оптичні та фотоелектричні характеристики (спектри пропускання, відбивання, поглинання, фотопровідності, ширина забороненої зони матеріалу тощо). На основі плівок ZnO, AZO та CuO з оптимізованими характеристиками виключно хімічними методами створено прототип СЕ з конструкцією ІТО/AZO/*n*-ZnO/*p*-CuO/Cu, виміряні його оптичні, фотоелектричні та електричні характеристики при різних температурах.

Практичне значення одержаних результатів

Запропоновані дешеві хімічні методи одержання однофазних НЧ та плівок сполук CuO, ZnO:Al, SnS можуть бути використані при створення приладів геліоенергетики, сенсорики та гнучкої електроніки. Проведені комплексні дослідження надали нові дані про морфологію поверхні, текстуру, кристалічну структуру, субструктурні особливості плівок CuO, ZnO:Al, SnS, їх оптичні та фотоелектричні характеристики в залежності від фізико- та хіміко-технологічних умов отримання, що сприяє подальшому розвитку матеріалознавства оксидних та сульфідних сполук.

Створений прототип СЕ з конструкцією ІТО / ZnO:Al / *n*-ZnO / *p*-CuO / Cu на основі гетеропереходу *n*-ZnO / *p*-CuO може бути використаний у подальшому для виготовлення дешевих ФЕП та фотодетекторів великої площі.

Особистий внесок дисертанта полягає у самостійному аналізі літературних джерел за темою дисертації, а також обранні експериментальних методик визначення характеристик НЧ та плівок. Визначення мети та завдань дослідження, обговорення одержаних результатів проводилися разом із науковими керівниками доктором фіз.-мат. наук А.С. Опанасюком та кандидатом фіз.-мат. наук О.А. Доброжаном. Синтез НЧ сполук оксидів і сульфідів металів проводився спільно з кандидатом хімічних наук Р.М. Пшеничним (Сумський державний університет, Україна). Дисертант особисто отримувал плівки ZnO:Al, CuO, SnS та проводив дослідження їх морфологічних,

структурних, субструктурних, оптичних і фотоелектричних характеристик, здійснював обробку одержаних результатів. Вимірювання спектрів ФЛ та фотопровідності від зразків виконані спільно з доктором фіз.-мат. наук Ю.П. Гнатенком, кандидатом фіз.-мат. наук А.П. Буківським, кандидатом фіз.-мат. наук І.Г. Вертегелом, науковими співробітниками П.М. Буківським, М.С. Фур'єром, Л.М. Тараканом (Інституту фізики НАН України, м. Київ, Україна) та кандидатом фіз.-мат. наук Р.В. Гамерником (Львівського національного університету, Львів, Україна). Дослідження спектрів Раманівського розсіювання, поглинання та пропускання проведені за допомогою професора V. Muñoz-Sanjosé та наукового співробітника О.В. Климова університету Валенсії (м. Валенсія, Іспанія), наукових співробітників Р. Ібаñez-Romero та Z. Gaseevic Jovanovic політехнічного університету Мадрида (м. Мадрид, Іспанія). Особисто автором підготовлено статті [30], [33], [34] та тези доповідей [36]–[48]. Статті [31], [32], [35] написані у співавторстві. Основна частина одержаних результатів представлялася автором особисто на наукових конференціях та семінарах. Усі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать автору дисертації.

Апробація результатів дисертації.

Основні наукові результати роботи представлялися і доповідалися на таких конференціях та семінарах: «Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ)» (Суми, 2020, 2021 рр.), «Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS» (Дніпро, 2021, 2022, 2023 рр.), «Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА» (Львів, 2021, 2022 рр.), «9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9)» (Одеса, 2021 р.), «IEEE Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON» (Львів, 2021 р.), UkrMiCo 2021 - 2022 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (Київ, 2021 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 19 працях, з яких 3 статті у журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection та належать до кватилів Q1 - Q2, та 3 статті у матеріалах Міжнародних наукових конференцій, що індексуються наукометричною базою Scopus, 13 тез доповідей.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та переліку використаних джерел. Дисертація викладена на 207 сторінках друкованого тексту, з яких 145 сторінки основного тексту, вона містить 71 рисунки і 13 таблиць. Список використаних джерел складається із 229 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК І ПЛІВОК СПОЛУК CuO, ZnO:Al, SnS ДЛЯ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Основні фізичні властивості оксидних і сульфідних сполук та їх області застосування

Прозорі провідні оксиди (TCO) знайшли численні застосування в геліоенергетиці, сенсориці, оптоелектроніці та гнучкій електроніці, в якості таких приладів як світлодіоди, SE, гнучкі електронні панелі, плоскі дисплеї, [49]–[51] датчики газу [52] тощо. Оксид індій-олова (ITO) є одним із найбільш часто використовуваних TCO, однак обмежена доступність і висока вартість індію є його основними проблемами. Тому першочерговою задачею є пошук дешевої альтернативи ITO [53]. Оксид цинку, легований Al (ZnO:Al, тобто AZO), у наш час розглядається як найбільш перспективна альтернатива цьому матеріалу через його екологічну безпечність, стабільність властивостей, високу провідність і прозорість [54], [55].

Нелегований ZnO належить до напівпровідників *n*-типу провідності з широкою забороненою зоною ($E_g = 3,37$ eV). Термодинамічно стабільною фазою цього матеріалу є вюрцит, що має ґратку, яка відноситься до гексагональної симетрії. Під час епітаксiального росту на орієнтуючих підкладках з кубічною структурою сполука може мати ґратку типу сфалериту [56], а при високому тиску (~ 10 ГПа) ґратку кам'яної солі [57].

Електронний тип провідності матеріалу звичайно пояснюють відхиленням його складу від стехіометричного або наявністю у ґратці неконтрольованої домішки водню, внаслідок впровадження її при синтезі. Слід відзначити, що шари нелегованого оксиду цинку з високою провідністю, виявилися нестабільними при високій температурі, їх характеристики деградують у часі, що робить їх непридатними для практичного використання

як прозорих електродів електронних приладів, включаючи гнучкі. Тому велика увага приділяється легуванню ZnO акцепторними та донорними домішками [58], [59].

Для покращення електричної провідності оксиду його звичайно легують домішками III та VII груп періодичної системи елементів. Перші з них замінюють у вузлах кристалічної ґратки цинк, другі – кисень [60], [61]. Серед елементів III групи зазвичай для легування використовується Al, він покращує прозорість і провідність ZnO [62], [63].

Мідь, будучи багатовалентною, утворює декілька оксидів, серед яких CuO та Cu₂O є добре відомими напівпровідниковими матеріалами *p*-типу провідності [64]. Залежно від фази та методу вирощування їх виміряна ширина забороненої зони становить (1,3–2,1) еВ для CuO та (2,1–2,6) еВ для Cu₂O. *p*-тип провідності цих оксидів виникає через присутність негативно заряджені вакансії Cu у кристалічній ґратці матеріалу [64]. Слід зазначити, що оптична заборонена зона CuO відповідає оптимуму Шоклі-Квайзера для максимальної ефективності СЕ. У той же час діоксид міді (I) належить до невеликої групи відомих широкозонних сполук (NiO, Mo_xO_y, Cu₂O) з дірковою провідністю. Слід зазначити, що оксид Cu₂O характеризується малою ефективною масою носіїв заряду *i*, відповідно, відносно високою рухливістю, яка дорівнює 100 см²В⁻¹с⁻¹ і вище [65]. Обидва оксиди є напівпровідниками з перспективними електричними та оптичними властивостями [66].

У сучасних тонкоплівкових СЕ, як матеріал поглинального шару, використовують такі прямозонні сполуки, як телурид кадмію (CdTe) та диселенід міді-індію-галію (Cu(In,Ga)Se₂ або CIGS). Однак їх використання супроводжується рядом обмежень, зокрема дефіцитом телуру (Te) і індію (In) у земній корі, а також токсичністю кадмію (Cd) і селену (Se). В останні роки, як альтернатива цим матеріалам, запропоновані такі багатокомпонентні сполуки, як сульфід міді-цинку-олова (Cu₂ZnSnS₄ або CZTS), селенід міді-цинку-олова (Cu₂ZnSnSe₄ або CZTSe) та сульфід олова (SnS).

Перевагою останнього перед кестеритними сполуками є широкий спектр гомогенності, стійкість до зміни зовнішніх факторів, а також менша кількість вторинних сполук і фаз, що можуть виникати у системі. Крім того, SnS можна синтезувати численними фізичними та низькоенергетичними хімічними методами [67]. Разом з тим, інша сполука в цій системі - дісульфід олова (SnS_2) вважається перспективним матеріалом для створення буферних шарів СЕ оскільки вона має велику ширину забороненої зони ($E_g = (2,2-2,8)$ еВ) та електронний тип провідності [68].

Сполука SnS_2 має кристалічну ґратку типу CdI_2 , вона складається з щільно упакованих атомних шарів Sn розташованих між двома шарами S [69]. Шарувата структура дісульфіду формується за рахунок ковалентного і ван-дер-Вальсових зв'язків. Моносульфід олова має орторомбічну кристалічну структуру з ґраткою типу Pbnm та такими параметрами $a = 0,43291$; $b = 1,11923$; $c = 0,39838$ нм [70].

Сполука SnS демонструє провідність *p*-типу, що обумовлюється вакансіями олова в її елементарній комірці [24]. Концентрацію носіїв в цьому матеріалі можна змінювати в діапазоні від 10^{15} до 10^{17} см^{-3} , а рухливість носіїв перевищує 15 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Ширина забороненої зони моносульфіду олова змінюється у залежності від методу отримання в діапазоні від 1,1 до 1,7 еВ [67], [71]. Деякі дослідження показують, що матеріал може мати непряму заборонену зону ($E_g = 1,1$ еВ) [72]. У той же час інші експериментальні дослідження все ж вказують на пряму заборонену зону з енергією (1,4-1,5) еВ [25], [73]. Однак цей матеріал має значний коефіцієнт поглинання світла ($\alpha = (10^4-10^5)$ см^{-1}) у області видимого спектру, що робить його перспективним для застосування в геліоенергетиці. Проте поточний максимальний ККД СЕ на основі SnS становить лише 4,36% [74]. Така низька ефективність пояснюється незадовільною структурною якістю нанесених плівок та наявністю значної кількості дефектів і включень вторинних фаз. Це пояснюється тим, що в системі Sn - S можуть утворюватися такі стехіометричні фази як SnS_2 , Sn_2S_3 , Sn_3S_4 або Sn_4S_5 [75]. У той же час міжфазні межі та межі зерен служать

ефективними центрами рекомбінації для генерованих світлом нерівноважних носіїв заряду.

Основні характеристики розглянутих сполук узагальнені у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні характеристики сполук ZnO, CuO, SnS [3], [76], [77]

Характеристика	ZnO	CuO	SnS
Параметри кристалічної ґратки			
Тип кристалічної ґратки	вюртцит (термодинамічно стабільна фаза) сфалерит кам'яна сіль	моноклінна	орторомбічна
Густина ρ_0 , кг/м ³	5605	6310	5080
Просторова група	P63mc (вюртцит)	C2/c	Pbnm
Стала ґратки a , нм	0,32495 (вюртцит)	0,46883	0,43291
Стала ґратки b , нм	0,32495 (вюртцит)	0,34229	1,11923
Стала ґратки c , нм	0,52069 (вюртцит)	0,51319	0,39838
Електрофізичні властивості			
Ширина ЗЗ E_g , еВ (при $T = 300$ К)	3,37	1,3 – 2,1	1,1 – 1,7
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	200	-	-
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	-	18 – 48	50 – 90
Ефективна маса електронів m_e^*	0,24	0,40	
Ефективна маса дірок m_p^*	0,59	7,90	0,20
Густина станів у зоні провідності N_C , м ⁻³	$3 \cdot 10^{24}$		$7,32 \cdot 10^{24}$
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$6 \cdot 10^{24}$		$2,24 \cdot 10^{24}$
Діелектрична проникність ϵ/ϵ	7,80/3,70	18,1	32/14
Термодинамічні та інші властивості твердого стану			
Температура плавлення T_p , К	1975	1515	1154
Коефіцієнт термічного розширення α_0 , 10^{-6} К ⁻¹	4,31		3,77
Модуль Юнга E , 10^6 Н/см ²	12,80	8,16	
Термічна провідність kT , Вт/см·К	0,54		
Спорідненість до електрону χ , еВ	4,19	4,07	3,65

1.2. Синтез наночастинок та методи нанесення плівок CuO, ZnO:Al, SnS

1.2.1 Методи синтезу наночастинок оксидних та сульфідних сполук

Морфологія та розмір НЧ відіграє значну роль у їх застосуванні у різних сферах науки та технології. Наприклад, стрижневі, листові та стрічкові НЧ ZnO підходять для створення СЕ, світловипромінювальних діодів та газових датчиків [78], [79]. Контроль розміру та форми НЧ під час синтезу є основним фактором досягнення бажаних характеристик наноматеріалів. Регулюючи умови синтезу, такі як температура, час, склад прекурсорів та використання додаткових реагентів або каталізаторів, можна досягти потрібних розмірів та форм НЧ [80].

Золь-гель метод вважається одним з методів, що використовується для виготовлення НЧ різних матеріалів найбільш часто, завдяки його економічності, стабільності, відтворюваності та дешевизні одержаних частинок. У роботі [81], синтез ZnO був проведений шляхом змішування 2 г ацетату цинку та 10 г гранул гідроксиду натрію у 100 мл поліетиленгліколю. Отриману реакційну суміш нагрівали до кипіння. У результаті виходив розчин коричневого кольору. Розчин охолоджували до кімнатної температури, при цьому утворювався густий гель. Потім гель виймали із колби і додавали 25% HNO_3 до досягнення кислотної реакції. Під час додавання HNO_3 суміш безперервно перемішували. Темно-коричневий осад, що плавав на поверхні, видаляли за допомогою шпателя. Осад фільтрували, після чого сушили при 353 К. Сухий порошок відпалювали при 1073 К протягом 2 годин, у результаті чого утворювались НЧ ZnO. Піки на дифрактограмі від таких частинок відповідали гексагональній фазі вюрциту ZnO (рис.1.1 а). Відсутність домішкових піків на рентгенограмі підтверджує високу чистоту синтезованого продукту.

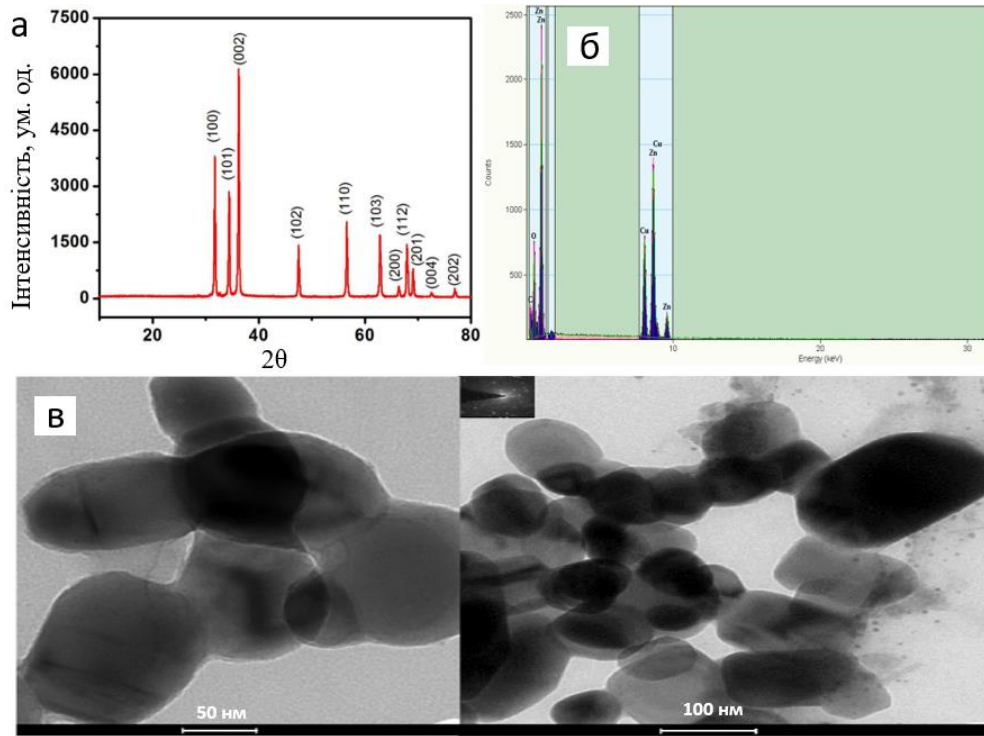


Рисунок 1.1 – Дифрактограма НЧ ZnO (а), їх EDX спектр (б) та ПЕМ зображення при різних масштабах (в)

Наведене на рис. 1.1 в ПЕМ-зображення демонструє утворення НЧ майже сферичної форми з розмірами між (50–70) нм. Енергодисперсійний рентгенівський спектр зразка представлений на рис. 1.1 б, отриманий методом EDX, підтверджує, що синтезований матеріал містив чисту фазу ZnO.

Ще одним із розповсюджуваних методів синтезу НЧ є поліольний синтез. Цей метод використовує органічні сполуки, відомі як поліоли, як реагенти та розчинники. У цьому методі, зазвичай, металеві солі розчиняють у поліолі, такому як етанол, гліцерин або етиленгліколь, і після цього контролюючи температурну обробку отримують НЧ бажаного матеріалу. Відомо, що поліоли не лише служать реакційними розчинниками, але й впливають на розмір, морфологію та характеристики кінцевих НЧ [82]. Цей метод відомий своєю простотою, можливістю контролювати розмір та морфологію частинок, а також широким спектром застосувань у виробництві різних матеріалів, включаючи напівпровідникові НЧ, каталізатори та різноманітні покриття [83].

Так у роботі [84] за допомогою поліольного синтезу отримані НЧ ZnO у різних розчинниках. Ацетат дигідрату цинку $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 М) розчиняли у етиленгліколі (ЕГ) та кип'ятили зі використанням зворотного холодильника при 433 К. Після його повного розчинення суміш кип'ятили ще 12 годин. Після цього утворювалась біла суспензія, що містила НЧ ZnO. Суспензію центрифугували при 4000 об/хв протягом 15 хв, щоб відокремити частинки від прекурсору. Потім суміш двічі промивали етанолом з наступним примусовим відділенням частинок ZnO в центрифугі (4000 об/хв, 15 хв). Отриманий осад сушили в печі при 353 К. Вищевказану процедуру повторювали з використанням у реакційному середовищі різних розчинників, діетиленгліколю (ДЕГ) і тетраетиленгліколю (ТТЕГ).

Авторами [84] індексовані піки на дифрактограмах від синтезованих з використанням різних поліолів НЧ, показано, що вони належать гексагональній вюрцитній фазі оксиду цинку (JCPDS 01-075-0576). Відбивань від кристалографічних площин будь-якої іншої фази на дифрактограмах не спостерігалось. Для визначення середнього розміру кристалітів (їх ОКР) було використано співвідношення Шеррера. Для цього були обрані відбиття від кристалографічної площини (102). Розраховані розміри кристалів ZnO, синтезованих з використанням різних поліолів, наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Розраховані з використанням співвідношення Шеррера розміри кристалітів НЧ ZnO синтезованих з використанням різних розчинників

Розчинник	Кут 2θ , °	Півширина β	Розмір кристалітів, нм	Форма
ZnO/ЕГ	47,694	0,390	23,3	Сферична
ZnO/ДЕГ	47,849	0,265	34,3	Сферична + стержні
ZnO/ТТЕГ	47,842	0,232	39,3	«Алмазу»

На рис. 1.2 а-е наведено СЕМ-зображення НЧ оксиду цинку, синтезованих з використанням різних розчинників: в ЕГ (а,б), ДЕГ (в,г) та ТТЕГ (д,е). Рис. 1.2 а,б свідчать, що частинки оксиду цинку, отримані в цьому випадку, мають однакову майже сферичну форму і малий розмір. Етиленгліколь з його структурою та об'ємнішими функціональними групами (ОН) обмежує ріст усіх кристалічних площин матеріалу, утворюючи таким чином більш однорідну розмірну форму, близьку до сфери. На рис. 1.2 в,г показано, що частинки синтезовані в ДЕГ мають напівсферичну або стержневу форму. З іншого боку, як показано на рис. 1.2 д,е, синтез ZnO в ТТЕГ дає цікаву «алмазну» структуру частинок.

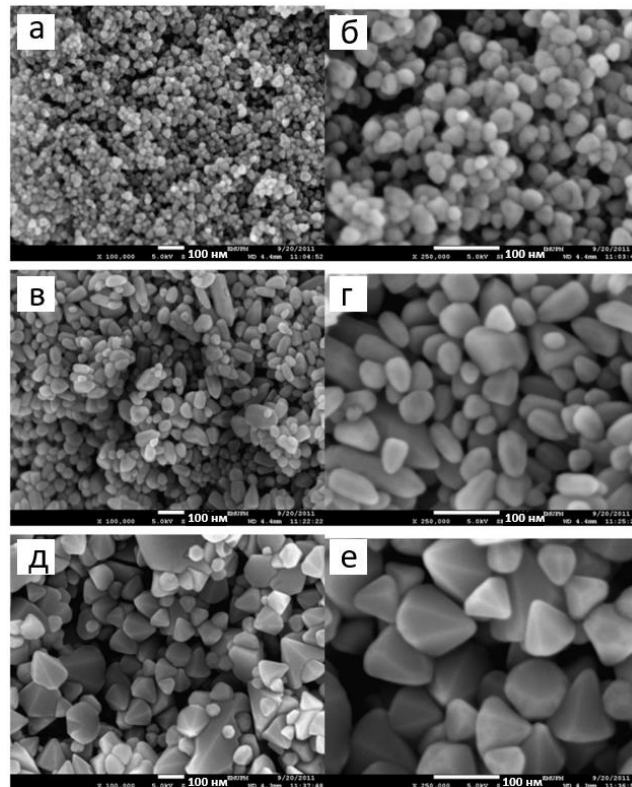


Рисунок 1.2 – СЕМ зображення НЧ ZnO синтезованих з використанням різних розчинників ЕГ (а), ДЕГ (б), ТТЕГ (в)

Подібний поліольний синтез використовується і для отримання НЧ SnS. Авторами роботи [85] були виготовлені такі частинки з використанням етиленгліколю, як розчинника, та полівінілпіролідону (ПВП), як стабілізатора

для контролю їх розміру. Для синтезу SnS високої чистоти використовували солі SnCl₂ і Na₂S. Спочатку 0,1 М SnCl₂, 0,1 М Na₂S і 0,15 М ПВП розмішували в 10 мл ЕГ. Потім одночасно по краплях додавали Na₂S і ПВП у розчин SnCl₂, який уже був поміщений у колбу та нагрітий до 423 К. Після додавання колір розчину змінювався на темно-коричневий, що вказує на утворення SnS. Потім розчин охолоджували у водяній ванні протягом 20 хвилин і промивали кілька разів з використанням центрифугування при 5000 об/хв. На останньому етапі за допомогою простої техніки капання була виготовлена товста (кілька мікрон) плівка SnS. Дотримуючись описаної вище процедури, було створено серію зразків шляхом зміни молярного співвідношення Sn:S з 1:1 до 1:6 і 1:12 у реакційній суміші та фіксації концентрації ПВП на рівні 0,15 М. Утворені НЧ SnS мали форму наностержнів шириною (10-15) нм і довжиною (30-40) нм.

На рис. 1.3 наведені Раманівські спектри зразків, одержаних з розчинів з різною концентрацією Sn:S. Раманівський аналіз підтвердив наявність в плівках вторинних фаз, таких як SnS₂ (314,5 см⁻¹) і Sn₂S₃ (59 см⁻¹) разом із фазою SnS у випадку використання молярного відношення Sn і S у розчині 1:1. При його збільшенні до 1:6 фаза SnS₂ повністю зникає, а при молярному відношенні 1:12 утворюється тільки фаза SnS. Активні піки Раманівського розсіювання SnS при частоті зміщення (218±2) і (164 ±2) см⁻¹ відповідають коливанням зв'язків між Sn та S, а пік при (290±4) см⁻¹ відповідає моді стиснення шарів вздовж осі *c*. Пік Раманівського розсіювання при 315 см⁻¹ відповідає симетричній міжшаровій моді SnS₂. Однофазний SnS мав орторомбічну кристалічну структуру (JCPDS № 01-071-3679).

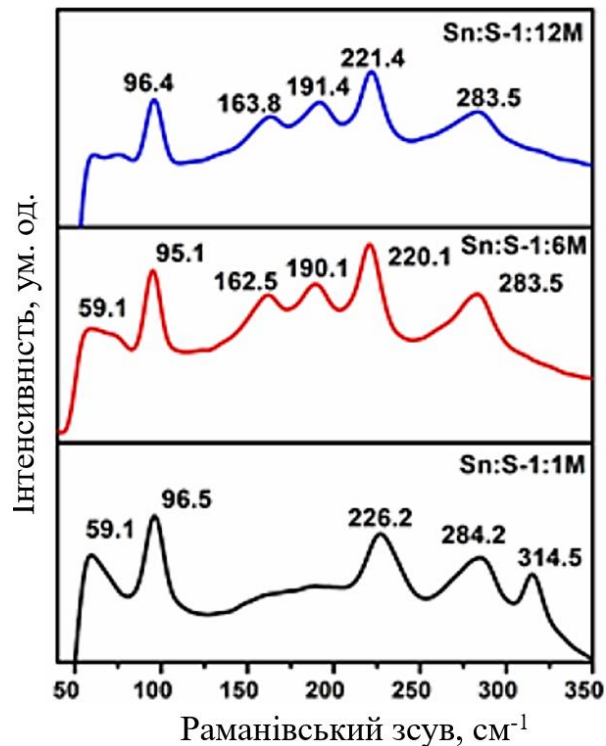


Рисунок 1.3 – Раманівські спектри зразків, отриманих з розчинів з різним відношенням концентрацій Sn та S: 1:1, 1:6 та 1:12. Використано збудження з довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм

У роботі [86] авторами для синтезу НЧ CuO був використаний простий хімічний метод осадження. Процес синтезу був таким: 2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у 20 мл дистильованої води. Крім того, 8 г NaOH розчинили в 200 мл того самого розчинника. Кожен розчин перемішували окремо протягом кількох хвилин при кімнатній температурі для отримання двох гомогенних розчинів з концентраціями 0,4 моль/л і 1 моль/л відповідно. Розчин гідроксиду натрію додавали до першого розчину сульфату міді, а потім протягом однієї години гріли на плиті при 373 К та постійно перемішували. Утворений розчин залишали охолоджуватися при кімнатній температурі з подальшим процесом фільтрації для отримання чорного порошку. Відфільтрований матеріал обережно збирали і сушили у сушильній шафі протягом години при 373 К, щоб випарувати всі залишки розчинників. Після цього його подрібнювали за допомогою керамічної ступки, у результаті чого утворювались нанорозмірні частинки оксиду міді.

Після синтезу НЧ CuO поступово нагрівали в печі до 573 К, 673 К і 773 К, починаючи від кімнатної температури до цільової температури, зі швидкістю нагрівання 275 К за хвилину. Після досягнення встановленої температури нагрівання її підтримували постійною протягом однієї години, після чого припиняли нагрівання, дозволяючи зразкам поступово охолонути.

Дифрактограми отриманих НЧ CuO представлені на рис. 1.4 а. Їх аналіз показує, що положення піків на усіх отриманих спектрах добре узгоджуються з моноклінною фазою CuO (карта JCPDS № 080-1268). Усі зразки демонструють однакові переважні орієнтації [111] та [002]. Аналіз дифрактограм демонструє, що інтенсивність дифракції найбільш інтенсивних піків від зразків зростає зі збільшенням температури відпалу. Крім того, розраховані за півшириною рентгенівських ліній розміри кристалітів збільшується з підвищенням цієї температури з 22,3 нм до 26,8 нм.

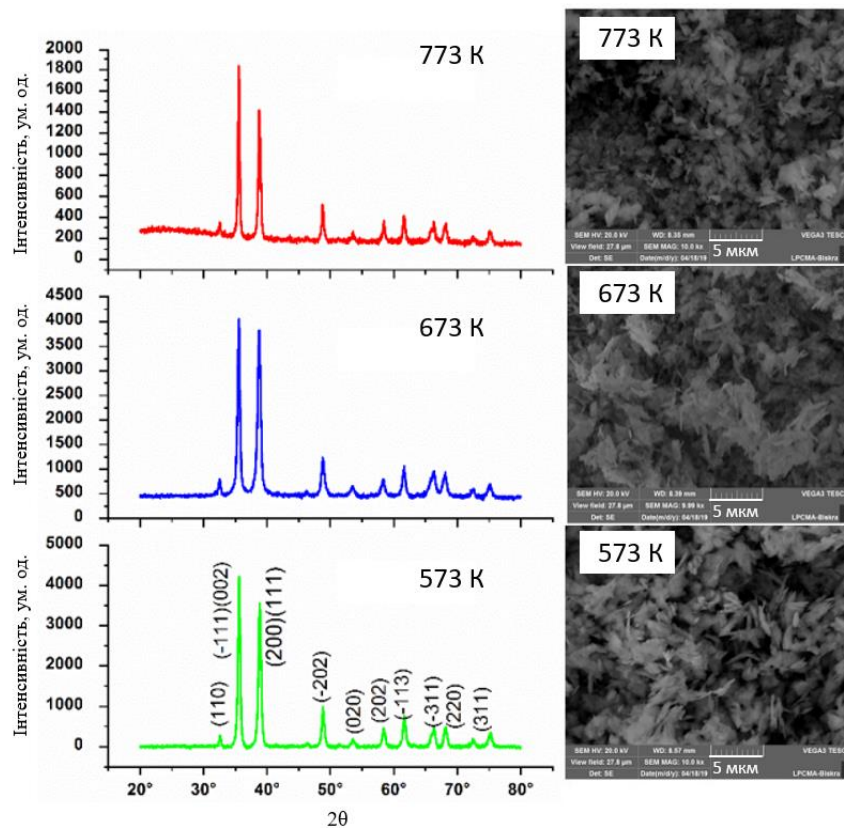


Рисунок 1.4 – Дифрактограми НЧ CuO після відпалу в печі при 573 К, 673 К і 773К та СЕМ знімки їх морфології відповідно

СЕМ зображення морфології утворених НЧ CuO представлені на рис. 1.4 б показують, що більшість частинок оксиду мають форму пластинок. Швидке підвищення температури до цільової запускає процес зародження зерен за короткий час, більш висока температура при цьому створює високий тиск у реакційному середовищі, який сприяє взаємній дифузії між малими і проміжними зернами під час відпалу, що приводить до утворення більших агломератів.

1.2.2 Механізми ядроутворення та росту наночастинок

Механізми ядроутворення та росту НЧ у наш час відносно добре вивчені. Процес формування частинок є складним і включає кілька етапів, таких як нуклеація, подальший ріст зародків та кластеризація [87]. Нуклеація є першим кроком утворення НЧ і включає утворення малих кластерів або ядер, які служать основою для подальшого їх росту.

Одним із найбільш перспективних методів синтезу НЧ різних матеріалів є поліольний, за допомогою якого можна створювати частинки із необхідним елементним та фазовим складом, морфологією та структурою [88]. Такий синтез включає етап окислювально-відновних реакцій прекурсорів за допомогою поліолу (серед типових прекурсорів використовуються ЕГ, ДЕГ і ТТЕГ) у присутності таких органічних речовин як ПВП або інших гліколів. Зміна концентрації і типу прекурсорів під час синтезу та температурний контроль процесу реакції дають можливість змінювати розміри, форму, фазовий і хімічний склад НЧ. Основною перевагою поліольно-колоїдного методу є те, що процес ядроутворення відокремлений у часі від процесу росту частинок. Всі прекурсори, що використовуються при цьому, є хімічно безпечними, а сам процес є економічно вигідним на відміну від більш поширеного колоїдного методу, при якому, як правило, застосовують високовартісні і токсичні прекурсори [89].

Було встановлено, що під час синтезу поліоли окислюються до альдегідів чи кетонів. Це дозволяє відбутися окислювально-відновлювальним реакціям під час синтезу з участю початкових прекурсорів металів. Органічні речовини, що вводяться в реакційну суміш, дозволяють стабілізувати ядро НЧ на ранніх стадіях росту, що визначає їх майбутні морфологічні характеристики (розмір і форму). Відомо, що контролювати розміри НЧ також можна додаванням іонів інших сполук, як неорганічних так і органічних (іонів хлору, целюлози, аскорбінової кислоти, тощо) [90]. Найбільш поширеною ПАР під час синтезів із використанням поліолів є ПВП. Вона утворює зв'язки із атомами НЧ внаслідок адсорбції карбонілової групи піролідонового кільця [91]. Утворення комплексів ПВП-метал під час проведення реакції приводить до вибіркового росту деяких кристалографічних площин частинок. Наприклад, НЧ Ag мають швидко зростаючі кристалографічні площини (100), (111), ріст яких блокується такими комплексами, що дозволяє проводити ріст кристалів у напрямі [110]. Це приводить до утворення нової форми росту кристалітів – нанодротів [92]. Зміна поверхнево активної речовини (ПАР) та контроль температури та часу реакції дозволяють утворювати нанокристали кубічної або сферичної форми. Останнє відбувається тоді, коли ріст ядер є рівномірним у різних напрямках, перпендикулярним кристалографічним площинам.

Процес синтезу НЧ можна поділити на ряд етапів [87]. На першому з них відбувається утворення реакційних атомів, які виникають у результаті окислювально-відновних реакцій прекурсорів металів з відновниками чи окисниками. Потім ці атоми скупчуються у зародки, після чого починається процес ядроутворення та росту НЧ. Відповідна модель росту отримала назву Ламерівської [93]. Процес зародкоутворення починається внаслідок перенасичення реакційного розчину, оскільки він стає термодинамічно нерівноважним. Таким чином, для початку процесу зародкоутворення необхідно суттєво перенасити реакційний розчин, що, як результат, приведе до утворення НЧ із дуже малими розмірами. Існує правило, згідно з яким, чим

більший рівень перенасичення розчину досягнуто, тим менший розмір будуть мати зародки нанокристалів [94].

Після завершення зародкоутворення, починається процес росту вихідних ядер. Він відбувається шляхом приєднання атомів реакційного розчину до поверхні ядра. Якщо перенасичення цього розчину стає нижчим критичного рівня, то процес ядроутворення призупиняється, однак НЧ продовжують рости за рахунок дифузії атомів з розчину до їх поверхні. Контролюючи відзначені процеси, а саме реалізуючи раптову зупинку процесу росту, можна отримувати монодисперсні НЧ [94].

Ще одним методом, який приводить до створення НЧ однакового розміру є контроль концентрації різних елементів у реакційній суміші шляхом додаткової інжекції прекурсорів [95]. При цьому слід враховувати, що у цьому випадку завжди спостерігається додатковий вторинний ріст НЧ, який має місце після процесу їх агломерації. Цей процес є дуже швидким, і відбувається при наявності у реакційному розчині стабільних ядер та нестабільних зародків.

Синтезовані НЧ звичайно мають малий розмір та є термічно нестабільними. З метою їх стабілізації використовують два різні підходи, додавання органічних речовин, ПАР до прекурсорів, або розміщення синтезованих частинок в інертному середовищі, деценах [96], [97].

Стабілізувати суміш НЧ у часі також можна електростатичним шляхом розміщуючи іони на поверхні кристалів та з використанням стеричної стабілізації шляхом розміщення карбонових зв'язків із ефективною групою, що прикріплюється до їх поверхні [98]. НЧ можна стабілізувати хлоровими або цитратними іонами, що утворять на їх поверхні подвійний електростатичний шар. Кулонівські сили відштовхування, що виникають між частинками, дозволяють підтримувати стабільність колоїдного розчину у полярних чи неполярних розчинниках [99].

1.2.3 Вакуумні та безвакуумні методи нанесення плівок

Вакуумні та безвакуумні методи нанесення плівок є важливою складовою виробництва матеріалів різної природи та застосування. Ці методи використовуються у різних галузях промисловості, включаючи електроніку, сонячну енергетику, каталіз, медицину та інші. Вони дозволяють отримувати плівки різних матеріалів з заданими характеристиками, такими як структура, товщина, склад і морфологія [100].

Методи вакуумного нанесення поділяють на розпилення матеріалу (магнетронне та пучками іонів) та їх нанесення з газової фази (імпульсне лазерне, електронно-променеве, термічне та інше) [101]. Вони мають ряд переваг перед іншими, такі як високий ступінь чистоти матеріалу плівок, широкі можливості регулювання його характеристик шляхом випаровування, сублімації або розпилення вихідного матеріалу і умов осадження, тощо [102]. Іншими перевагами є: широкий вибір складових для нанесення багатокомпонентних плівок і широкий вибір можливостей варіювання технологічними параметрами осадження (склад атмосфери, температура випаровування і підкладки, швидкість нанесення, тощо) [100].

Проте вакуумні методи мають і свої недоліки, які обмежують їх застосування. По-перше, вони вимагають використання спеціального вакуумного обладнання, яке є громіздким і дорогим. Крім того, у кожному з вакуумних методів вихідний матеріал піддається або значному термічному нагріванню, бомбардуванню електронами чи іонами, або дії інших факторів. Це може призвести до розриву хімічних зв'язків у молекулах вихідної речовини, енергетичного збудження атомів чи молекул та інших наслідків, які істотно впливають на стехіометрію, структуру та властивості конденсатів [101]. Ці фактори привели до пошуку інших способів отримання плівок напівпровідникових матеріалів, таких як хімічні методи [103].

Для отримання плівок оксидних і сульфідних сполук широко використовуються різні методи хімічного осадження, такі як газофазне осадження і осадження з розчину, розпилення з наступним піролізом, електроосадження та інші, які засновані на хімічних реакціях і характеризуються простою технологією виробництва і відносно високою відтворюваністю характеристик осаджених шарів [104]. Безвакуумні хімічні методи дозволяють наносити плівки при атмосферному тиску. Вони є економічно ефективними та менш енергозатратними ніж вакуумні, легко масштабуються, а також висувають менші вимоги до обладнання [105].

1.2.4 Методи нанесення плівок напівпровідникових сполук з використанням наночорнил

Електроніка наступного покоління, буде тісно взаємодіяти з фізичним світом за допомогою різноманітних датчиків, комунікаційних пристроїв і дисплеїв [106]. Вона буде базуватися на нових прозорих у видимій області спектру та стійких до зовнішніх впливів та присутності кисню матеріалах [107]. Відповідні електронні елементи будуть постійно носитися людиною закріплюючись на одязі, шкірі або іншим способом [108]. У результаті для створення приладів і пристроїв, що носяться або імплантовані, потрібні нові рішення щодо матеріалів і процесів, які можна використовувати для їх створення.

Електроніка майбутнього не буде використовувати жорсткі підкладки та традиційні процеси нанесення матеріалів через маски або фотолітографію з наступним травленням. Для її створення потрібні гнучкі або такі, що розтягуються, підкладки, низькоенергетичні та дешеві процеси нанесення напівпровідникових матеріалів наступного за кремнієм покоління. До таких матеріалів відноситься органіка, оксиди, вуглецеві нанотрубки та нові двовимірні та багатокomпонентні матеріали [109]. Все це потребує розробки альтернативних методів нанесення, які можна використовувати для створення

недорогої, гнучкої та біосумісної електроніки.

Адитивний друк з використанням принтерів (2D, 3D) є одним із найперспективніших кандидатів для задоволення викладених вище вимог і придатною стратегією для комерційного впровадження тонкоплівкових приладів і пристроїв завдяки можливості створення систем великої площі, дешевизні, відсутності вакууму та екологічній безпечності [28], [110]–[112].

На цей час (рис. 1.5) запропоновано та використовується декілька методів такого друку: струменевий друк (inkjet printing), нанесення розпилюванням (spray coating), друк гравіруванням (gravure printing), лезове покриття (blade coating), трафаретний друк (screen printing) тощо [113].

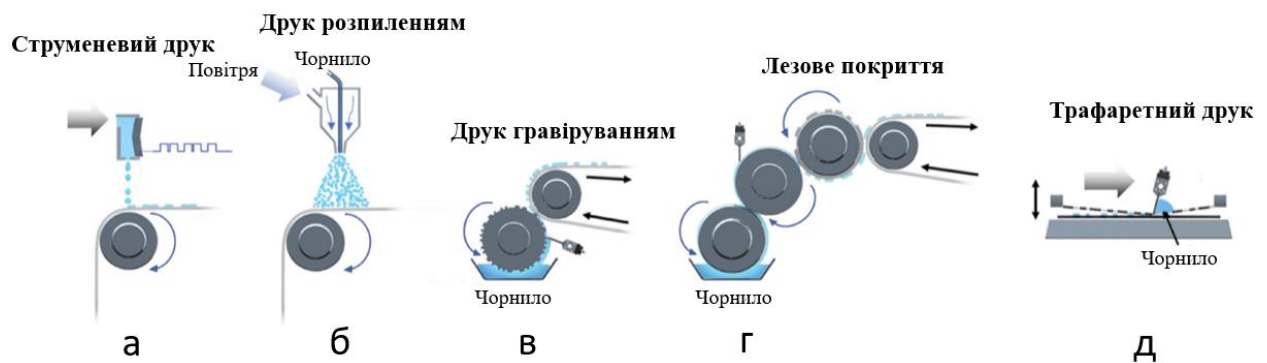


Рисунок 1.5 - Різні методи друку: струменевий друк (а), друк розпиленням (б), друк гравіруванням (в), лезове покриття (г), трафаретний друк (д)

Струменевий друк є одним із найпоширеніших методів друку з огляду на його комерційний успіх в офісних принтерах. За останні роки він просунувся до конкурентоспроможного методу осадження у випадку неорганічної та органічної оптоелектроніки [114]. Ключові переваги струменевого друку полягають у тому, що це економічний, безконтактний процес із великою гнучкістю щодо форми об'єкту друку, товщини та форми надрукованих цим способом шарів. Однак ключовою проблемою технології все ще є збереження цих переваг при високій пропускній здатності [28].

Двома найпоширенішими методами струменевого друку є покрпельний друк і друк за вимогою [115]. Останній є більш ефективним з точки зору економії матеріалу, він забезпечує вищу роздільну здатність і, отже, на сьогоднішній день виявився більш актуальним для промислового виробництва елементів електроніки [116].

Загальний принцип покрпельного струменевого друку показано на рис. 1.6 [115]. Екструдер принтера, що встановлюється над столом з підкладкою, може переміщуватися у двох взаємоперпендикулярних напрямках. Він підключений до механізму постійної подачі чорнила. Для виштовхування крапель чорнил з сопла звичайно використовують два основні типи друкуючих головок: п'єзоелектричні і теплові [117]. Їх головна відмінність полягає у тому, що п'єзоелектричні використовують тиск замість тепла з цією метою [116]. При термодруці чорнило, при нагріванні розширюється, у результаті чого утворюється крапля, яка падає на підкладку. Той факт, що при п'єзодруці не потрібно використовувати чорнило, стійке до нагрівання, робить цей метод більш придатним для використання з набагато більш широким діапазоном різних видів чорнил, ніж у випадку термічного друку [118]. Крім цього п'єзоголовки менш схильні до засмічування через накопичення залишків чорнил.

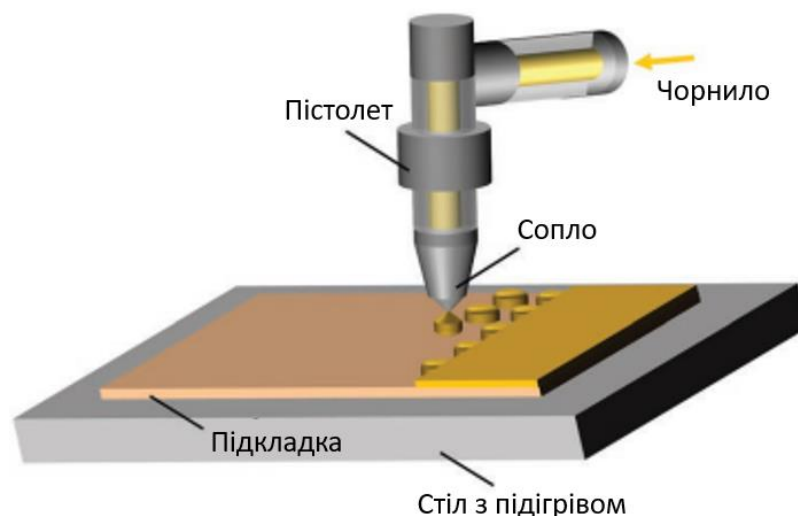


Рисунок 1.6 - Схематичне зображення процесу покрпельного струменевого друку

Однією з головних проблем у процесі струменевого друку є контроль над однорідністю отриманої плівки під час сушіння. Коли краплі чорнил на підкладці висихають, на своїй периферії утворюють кільцеподібні структури. Відповідний ефект отримав назву ефекту кавового кільця (рис.1.7) [119].

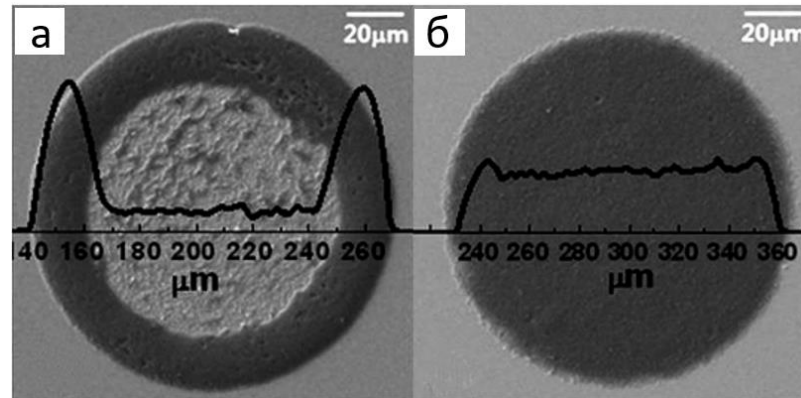


Рисунок 1.7 – Профілі поверхонь крапель оксиду алюмінію, надруковані струменевим способом з одного розчинника води (а) та суміші розчинників води та диметилформаміду у співвідношенні 90/10 (б)

Він пов'язаний з тим, що під час випаровування розчинника рідина перетікає від центру до країв краплі внаслідок капілярних потоків. У випадку друку з високою якістю, усунення такого ефекту перерозподілу речовини дуже важливе. Однак, оскільки процес випаровування рідини крапель носить нелінійний і складний характер, капілярний потік розчинених речовин контролювати дуже важко [120].

Встановлено, що ефект кавового кільця можна зменшити за рахунок, по перше, збільшення тиску пари навколо краплі, що сушиться. По друге, шляхом друку елементу із суміші розчинників, у якій основний розчинник має нижчу температуру кипіння та вищий поверхневий натяг, ніж співрозчинник [119]. Таким чином, додавання високотемпературного розчинника сильно зменшує його випаровування на краях краплі, оскільки кількість цього розчинника локально вища, ніж кількість низькотемпературного розчинника. Таким

чином, у надрукованому елементі індукується градієнт поверхневого натягу, який приводить до внутрішнього потоку матеріалу – так званий потік Марангоні. Результуюча циркуляція матеріалу приводить до однорідного розподілу матеріалу в елементі (рис. 1.7 б).

1.3 Структурні, оптичні та електрофізичні характеристики наночастинок та плівок CuO, ZnO:Al, SnS

1.3.1 Морфологія поверхні, фазовий і хімічний склад, структурні та субструктурні характеристики плівок сполук оксидів і сульфідів, нанесених методом розпилення та 3D друку

Кількість робіт де плівки сполук CuO, ZnO, SnS були нанесені методом друку досить обмежена, а структурні, оптичні та електричні характеристики плівок досліджені недостатньо [121]–[126].

Автори [126] синтезували НЧ ZnO, створили чорнило на їх основі та використали його для струменевого друку окремих точок та ліній на підкладках Si та ITO.

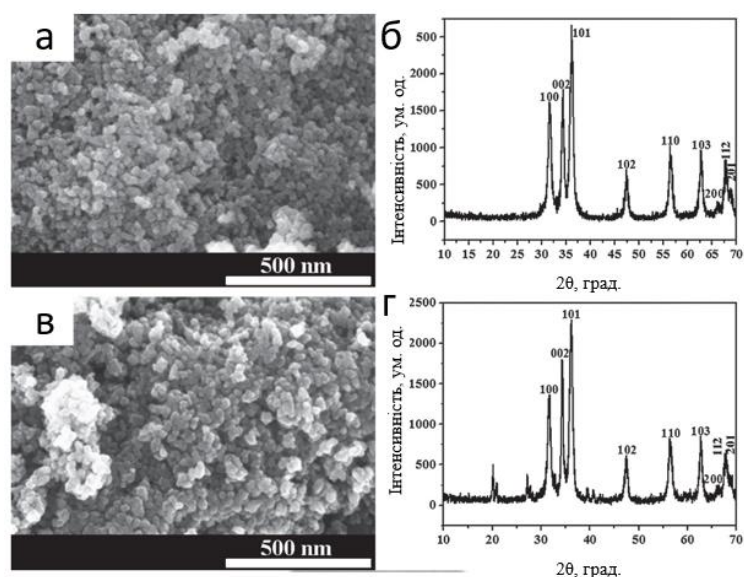


Рисунок 1.8 – СЕМ-зображення та відповідні XRD-спектри НЧ ZnO, синтезованих з (а, б) та без (в, г) ультразвукової обробки відповідно

Чорнило з частинок ZnO готували шляхом їх розміщення у суміші етиленгліколю, ізопропанолу та толуолу. Гексіламін використовувався як диспергувальний агент для посилення дисперсії НЧ ZnO у розчиннику. У типовому чорнилі, спочатку 0,1 г синтезованих частинок оксиду розміщували в 1 мл розчину гексиламіну і перемішували суспензію протягом 12 год. Після цього процесу етиленгліколь, ізопропанол і толуол змішували у масовому відношенні 0,05:0,1:0,8. Потім отримані чорнила ZnO фільтрували на фільтрувальному папері. Для нанесення точок та ліній був використаний картридж Dimatix (з 16 форсунками). Кожна форсунка мала діаметром 16 мкм, швидкість викиду крапель становила 3,3 м/с.

У роботі в основному вивчалися НЧ ZnO. На рис. 1.8 а,в показано їх FESEM-зображення. Як видно з рисунку, були синтезовані сферичні частинки оксиду із середнім розміром (20 ± 5) нм. Частина зразків зазнавала ультразвукової обробки, інші ні. Рентгеноструктурні дослідження НЧ показали, що піки на дифрактограмах відповідають гексагональному ZnO (картка JCPDS № 36-1451, $a = 0,325$ нм і $c = 0,521$ нм). НЧ з ультразвуковою обробкою не містили домішкових фаз (рис. 1.8 б), без ультразвукової обробки містили фазу $Zn(OH)_2$ (рис. 1.8 г). Автори вважають, що при кавітаційному колапсі бульбашок під дією ультразвуку відбувається інтенсивний локальний нагрів, що сприяє перетворенню ядер $Zn(OH)_2$ у ядра ZnO, які зростаючи приводять для отримання чистих НЧ оксиду.

На краплях чорнил нанесених на підкладки фіксувався ефект «кавового кільця». Авторами [126] виміряні профілі ліній нанесених при різних умовах обробки підкладки та температурах друку. Було встановлено, що ультрафіолетова обробка та підняття температури підкладки від кімнатної до 308 К сприяла зменшенню кута змочування чорнил з $38,2^\circ$ до $22,4^\circ$ та зменшенню ширини надрукованої лінії на підшарі ІТО.

Тонкі плівки CuO були успішно нанесені на скляні підкладки за допомогою методу спрею при температурах підкладки 523, 623, 673 і 773 К у роботі [127]. Рентгеноструктурний аналіз показав, що отримані плівки були

полікристалічними за своєю природою і мали моноклінну структуру та переважну текстуру [111]. Значення товщини всіх зразків коливалося в інтервалі від 445 до 779 нм. Автори встановили, що зі зміною температури підкладки товщина зразків збільшується, а рівень мікронапружень у плівках зменшується, що узгоджується з результатами інших авторів [128].

Автори [129] досліджували структурну якість плівок SnS отриманих за допомогою спрею на різних підкладках, таких як покривне скло, ІТО та молібден (рис. 1.9). Дифрактометричні дослідження (рис. 1.9 б) показали, що у спектрах фіксується лише дифракційний пік, що відповідає відбиванню від кристалографічної площини (111). Цей результат не залежав від матеріалу використаної підкладки.

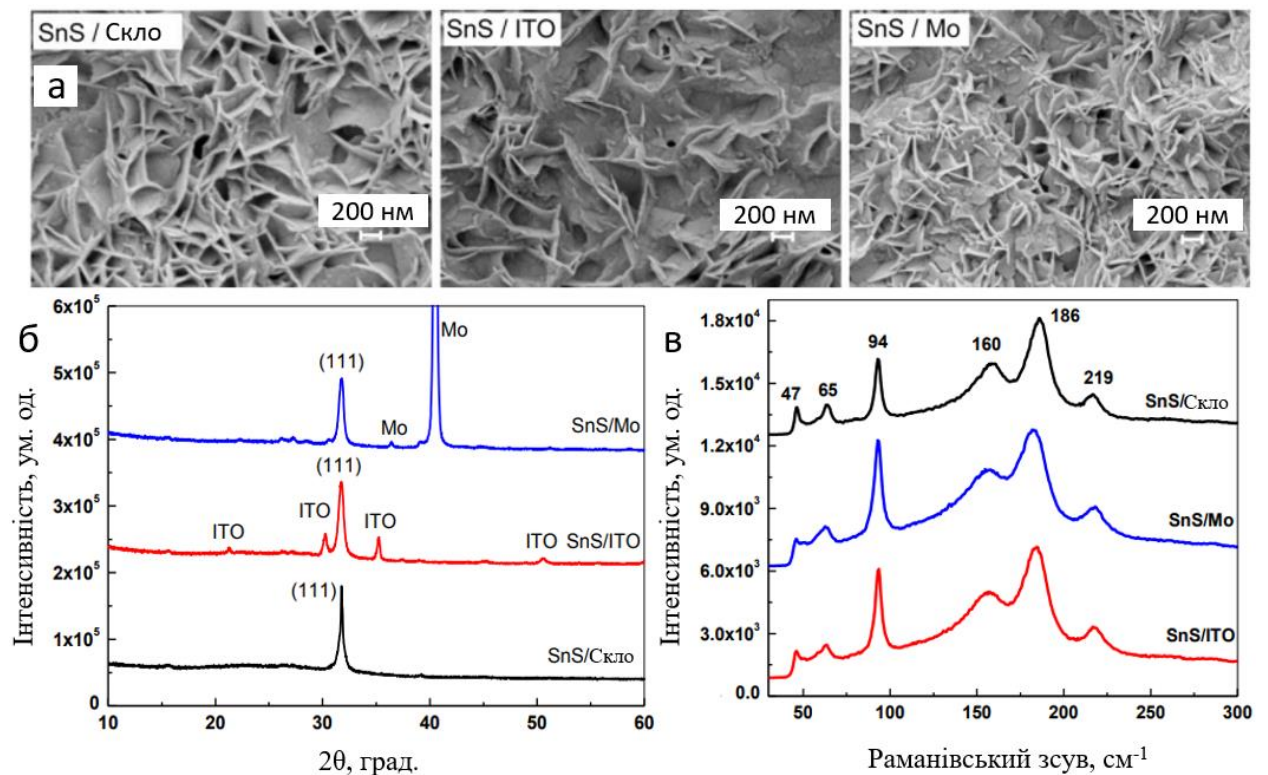


Рисунок 1.9 – СЕМ зображення поверхні плівок SnS (а), дифрактограми (б) та Раманівські спектри (в) від шарів нанесених на різні підкладки

Раманівська спектроскопія (рис. 1.9 в) підтвердила результати XRD, на них спостерігалися моди ромбічного SnS. СЕМ зображення (рис. 1.9 а) показують, що кристаліти плівок мали форму пластинок. Хімічний аналіз виявив наявність сірки та олова у майже стехіометричному відношенні для плівок, нанесених на скло, і надлишок сірки в плівках, нанесених на скло з підшаром ІТО та Мо. Плівки, нанесені на скло, мали більші зерна і високу шорсткість, вони показала кращу кристалічність та морфологію поверхні.

1.3.2 Оптичні та електрофізичні характеристики плівок оксидів та сульфідів металів

Систематичне дослідження впливу температури відпалу на структурні, оптичні та електричні характеристики плівок SnS, нанесених розпиленням провели автори [121]. Для нанесення використаний розчин $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і тіосечовини, як джерела іонів Sn^{2+} і S^{2-} відповідно, без будь-якого комплексоутворювача. Плівки були нанокристалічними, містили орторомбічну фазу SnS з переважною орієнтацією [111]. Після осадження плівки відпалювали при різній температурі в діапазоні температур (573–773) К протягом 30 хвилин і охолоджували до кімнатної температури в атмосфері аргону. Встановлено, що відпал змінює морфологію поверхні та розмір кристалітів зразків. Вплив температури відпалу на оптичні та електричні характеристики зразків SnS були досліджені за допомогою оптичної спектроскопії, фотоелектрохімічним методом і методом Холла. Встановлено, що підвищення температури відпалу до 723 К викликало істотне збільшення коефіцієнта поглинання і електропровідності зразків, їх фазовий склад при цьому покращувався.

Авторами цієї роботи також вивчені спектри пропускання нанесених спреєм методом плівок SnS у діапазоні довжин хвилі (200–1100) нм, вони наведені на рис. 1.10 а. Оптичну заборонену зону матеріалу визначено методом апроксимації Таука.

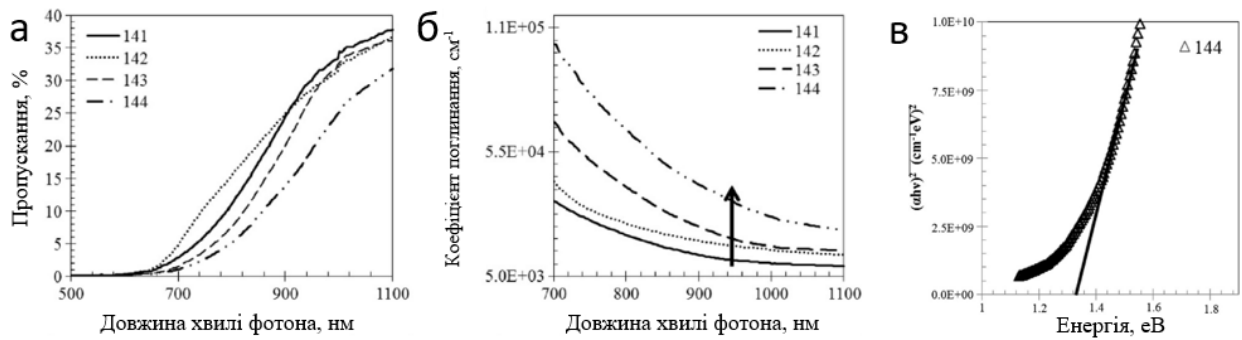


Рисунок 1.10 – Спектри пропускання (а) і поглинання плівок SnS, нанесених спреєм-методом (б), стрілка вказує на зростання α зі збільшенням температури відпалу; графік Таука при $n = 1/2$, показує, що в матеріалі спостерігаються прямі оптичні переходи

Спектральна залежність коефіцієнта поглинання одержаних плівок SnS наведена на рис. 1.10 б. Їх пропускну здатність зменшувалась при підвищенні температури відпалу, і, як наслідок, збільшувався коефіцієнт поглинання сполуки, що автори пояснюють ущільненням розташування зерен. На рис. 1.10 в показано графік Таука для плівки SnS, відпаленої при 773 К. Їх аналіз свідчить, що матеріал є прямозонним з оптичною шириною забороненої зони 1,32 еВ.

У роботі [127] автори вивчали оптичні та ФЛ характеристики плівок CuO одержаних спреєм при різних температурах підкладки 523, 623, 673 і 773 К. На рис. 1.11 а представлені графіки $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ екстраполяція лінійної частини яких на вісь енергій дозволила авторам визначати ширину забороненої зони матеріалу. Встановлено, що значення E_g становило 2,55, 2,39, 2,41 і 2,49 еВ в залежності від температури підкладки.

На рис. 1.11 б представлено спектри ФЛ від плівок CuO, одержаних при різній температурі, та збудженні довжиною хвилі 260 нм. Вони містили три піки. Пік 551 нм є більш інтенсивним, ніж піки 514 і 540 нм. Згідно з думкою авторів, спектри ФЛ зразків CuO демонструють, що виготовлені плівки мали достатньо високу якість для використання в напівпровідникових приладах.

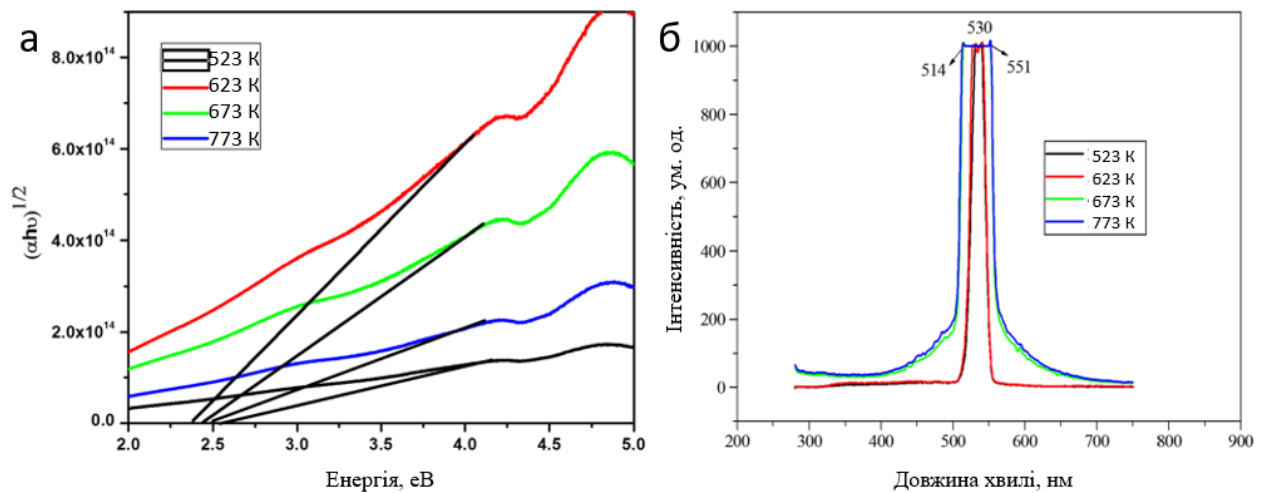


Рисунок 1.11 – Апроксимація Таука краю поглинання CuO (а) та спектри ФЛ плівок (б), нанесених на скляну підкладку при різних температурах

1.3.3 Вплив легування алюмінієм на характеристики наночастинок та плівок оксиду цинку

Як вже вказувалося, з метою покращення оптичних та електричних характеристик НЧ і плівки ZnO легують такими домішками, як Al, Ga, In [130]–[132]. Невеликий іонний радіус та низька вартість алюмінію роблять його особливо цікавим, як легуючий матеріал [133].

НЧ оксиду цинку, леговані Al досліджували у цілому ряді робіт [131], [134]–[137]. Так у роботі [133] нітрат цинку та ацетат цинку були використані, як прекурсори для одержання оксиду золь-гель методом. У подальшому з використанням НЧ створювали плівки. Авторами досліджено вплив складу прекурсорів та концентрації алюмінію на мікроструктуру, морфологію поверхні, електропровідність та ефективність роботи датчиків газу на основі плівок AZO. Дифрактограми від плівок, одержаних з використанням двох різних прекурсорів, наведено на рис. 1.12. Відповідні електронно-мікроскопічні зображення поверхні цих плівок наведені на рис. 1.13. Встановлено, що розмір кристалітів у шарах зменшувався зі збільшенням концентрації Al у прекурсорі від 0 до 5,0 ат. %.

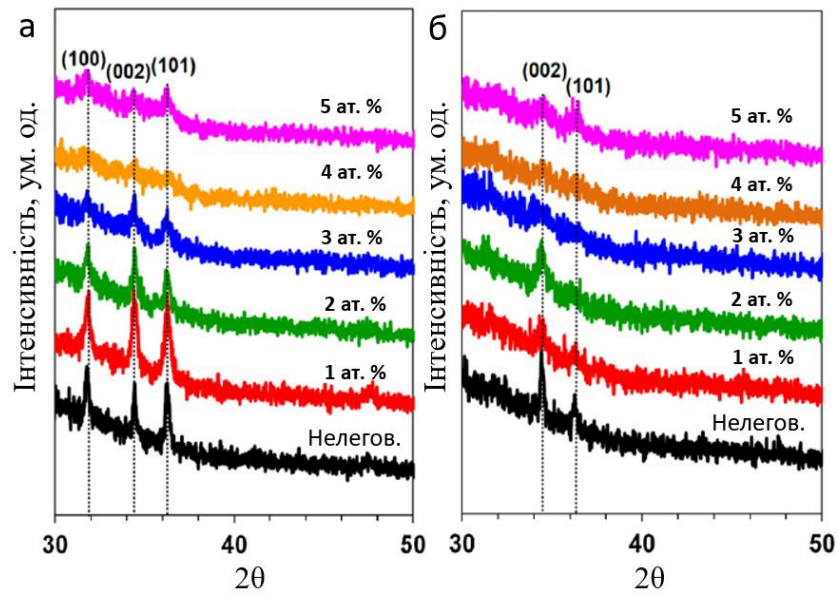


Рисунок 1.12 – Дифрактограми від плівок AZO, отримані з використанням як прекурсорів ацетату цинку (а) та нітрату цинку (б)

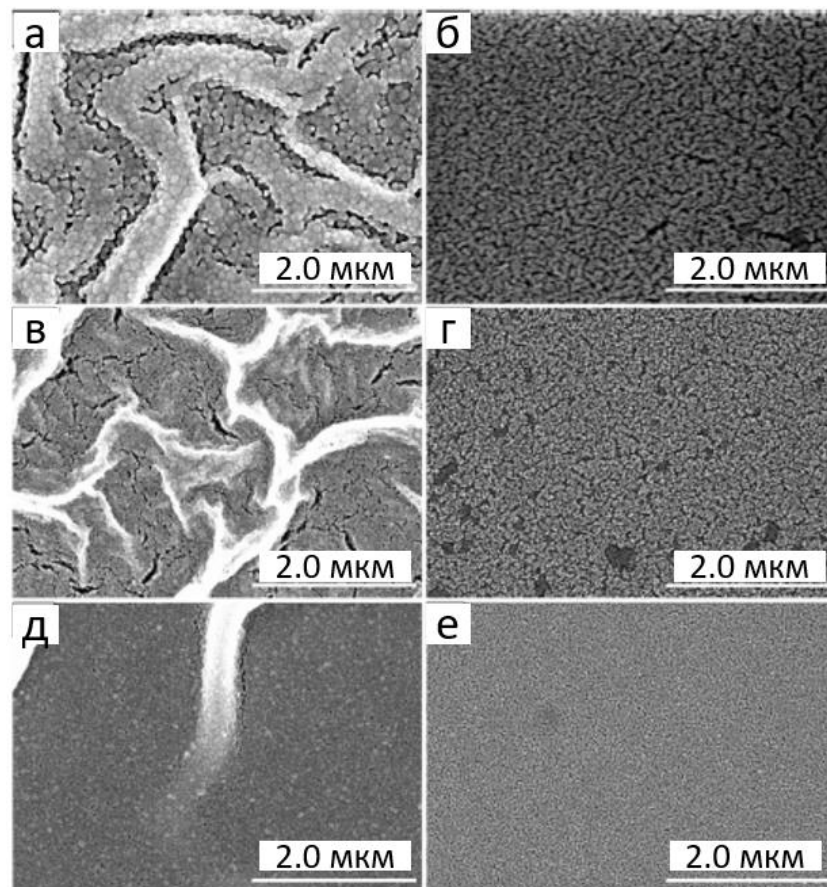


Рисунок 1.13 – СЕМ зображення поверхні плівок AZO. Вони виготовлені з використанням ацетату цинку: нелегована плівка (а), 1,0 ат. % (в), 3,0 ат. % Al (д) та нітрату цинку: нелеговані (б), 1,0 ат. % (г) та 3,0 ат. % Al (е)

У роботі [138] досліджені плівки AZO, виготовлені методом золь-гелю у широкому діапазоні концентрацій алюмінію. Встановлено, що пористість шарів та їх морфологія (рис. 1.14) визначаються температурними змінами під час висихання. Мінімальний питомий опір мали плівки леговані до концентрації (1,5–2,0) ат. %, незалежно від їх морфології і мікроструктури. Хімічний аналіз показав, що Al має тенденцію до сегрегації на межах зерен (рис. 1.14), і вище критичної концентрації він починає домінувати в електронному транспорті нанокристалічного матеріалу.

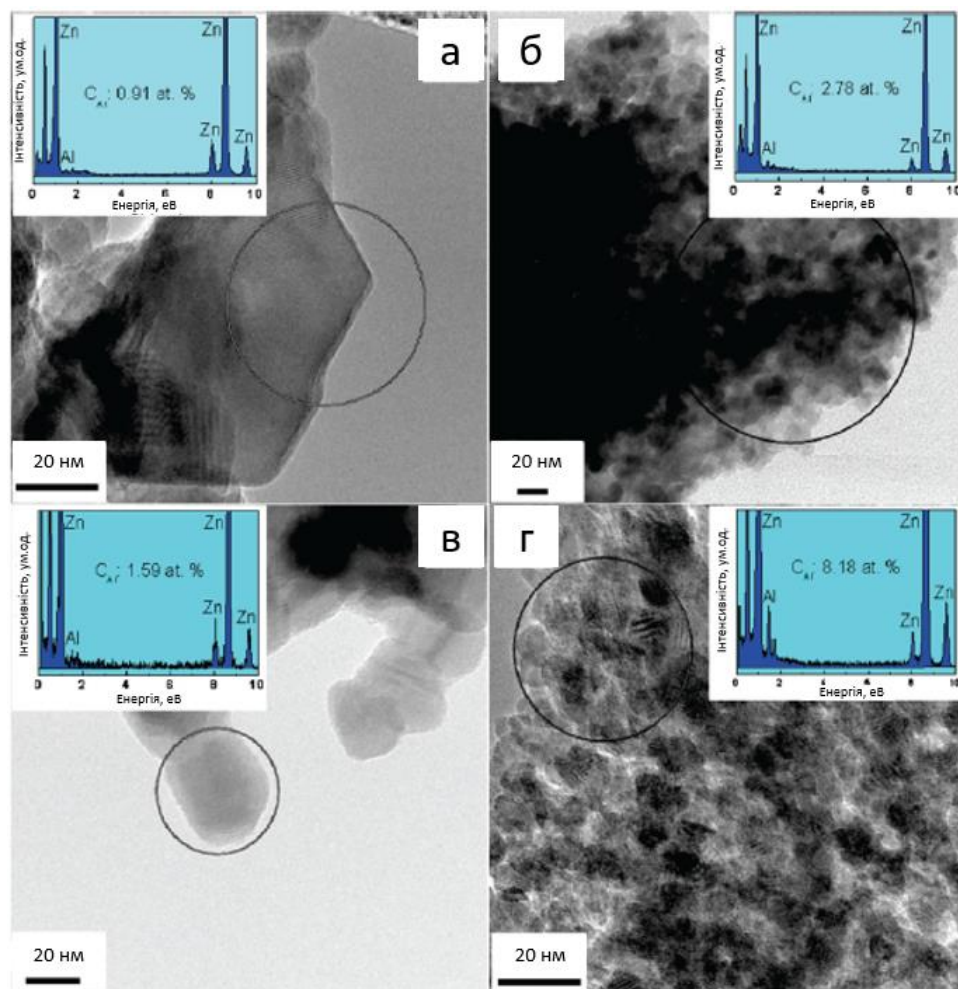


Рисунок 1.14 – ПЕМ зображення поверхні плівок AZO та результати вимірювання їх хімічного складу методом EDX (вставка на кожному зображенні). Концентрація Al у прекурсорі складала 2 ат. % (а, в), 4 ат. % (б, г). У випадках рис. а та в вимірювання проводилося для окремого кристаліту; у випадках б і г вибиралася ділянка з декількома зернами та їх межами

Оптичні дослідження шарів AZO підтверджують ці результати, показуючи систематичне збільшення коефіцієнту пропускання шарів лише до концентрації алюмінію (1,5–2,0) ат. % (рис. 1.15 а,б). Зроблено висновок, що наявність мінімуму питомого опору матеріалу визначається не тільки межею розчинності Al, а є результатом взаємодії двох факторів: зміни концентрації носіїв заряду та їх розсіювання на виділеннях (преципітатах) алюмінію.

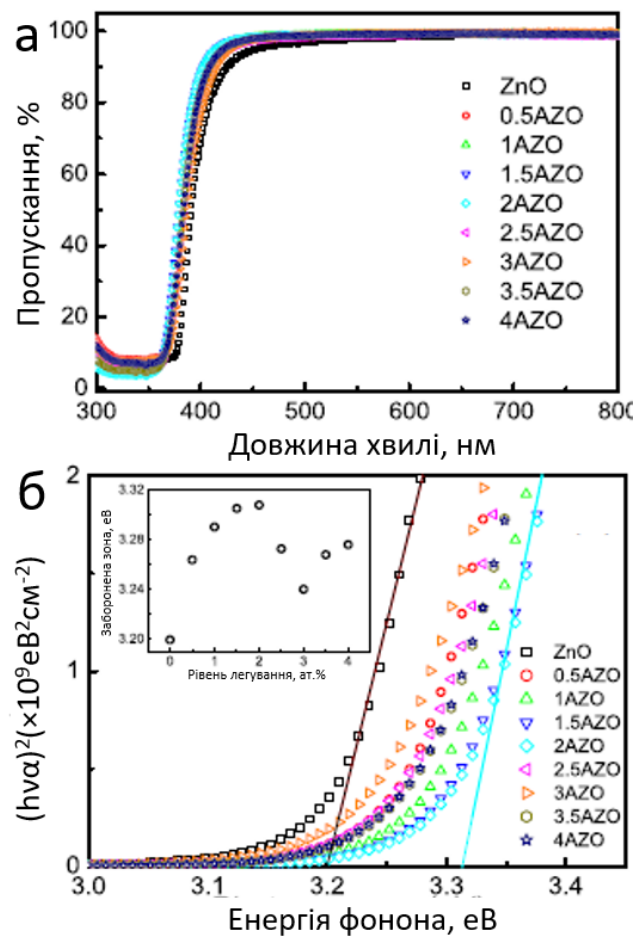


Рисунок 1.15 – Спектри пропускання від нелегованих та легованих Al плівок ZnO (а), визначення E_g матеріалу методом Таука із залежності $(ah\nu)^2 - (h\nu)$ (б)

НЧ AZO були одержані шляхом хімічного синтезу в роботі [139]. Цей метод полегшує включення в матеріал великої кількості атомів легуючої домішки, яка значно перевищує границю термодинамічної розчинності Al. Вплив концентрації домішки алюмінію на період ґратки матеріала проілюстровано рис. 1.16.

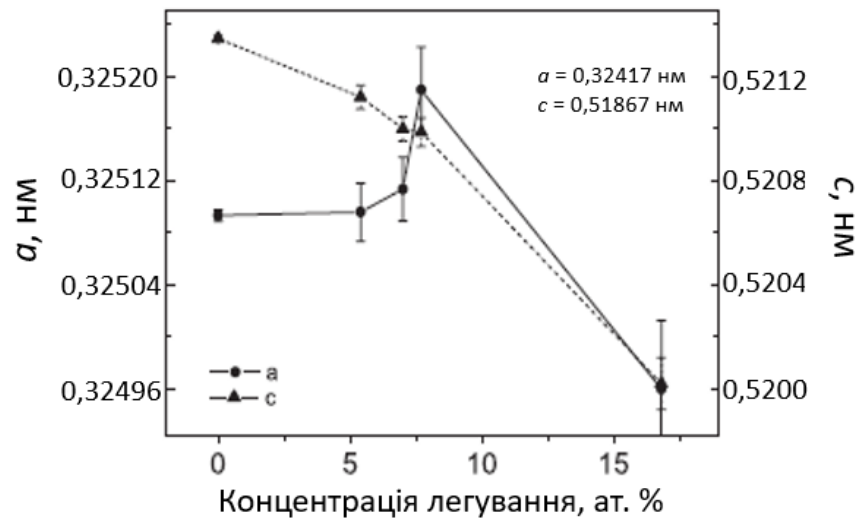


Рисунок 1.16 – Вплив концентрації Al на параметри ґратки a і c НЧ AZO

Електричні характеристики нелегованих та легованих алюмінієм НЧ оксиду цинку досліджувались методом імпедансної спектроскопії при температурах 323 та 673 К в різній атмосфері. Показано, що в атмосфері водню зі збільшенням вмісту легуючих домішки, спостерігається зменшення питомої провідності оксиду. Це можна пояснити посиленими процесами розсіювання носіїв заряду через збільшення розупорядкування в нанокристалічному матеріалі. Виявилось, що температурний коефіцієнт опору легованих зразків при збільшенні концентрації легуючої речовини змінюється від позитивного значення до негативного.

Авторами [139] встановлено, що у синтетичному повітрі питома провідність зразків зі збільшенням вмісту легуючої домішки збільшується на шість порядків. Причиною цього є генерація вільних носіїв заряду при внесенні у оксид домішки. Вона досягає свого максимуму при концентрації алюмінію 7,7 ат. % і падає при подальшому її збільшенні. Встановлено, що у всіх випадках провідність в атмосфері водню була вищою, ніж в атмосфері синтетичного повітря.

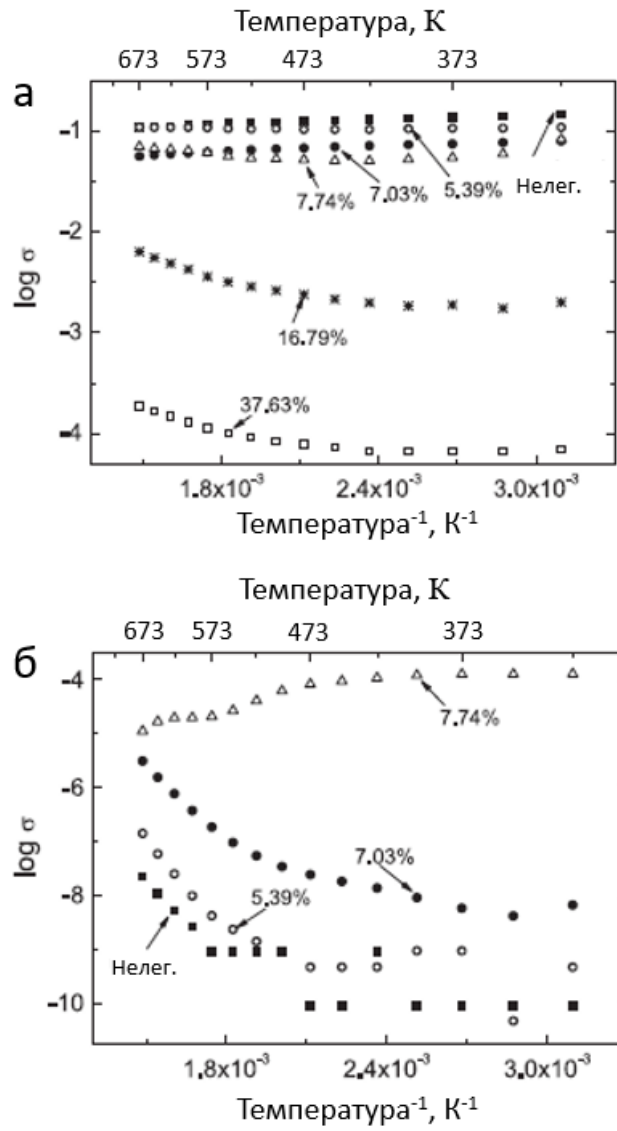


Рисунок 1.18 – Залежності питомої провідності плівок ZnO та AZO від оберненої температури зняті у атмосферах водню (а) та синтетичного повітря (б) при різних концентраціях алюмінію

Висновки до розділу 1

1. Аналіз показав, що НЧ та плівки сполук ZnO, CuO, SnS мають широкі перспективи застосування в різних областях електроніки, зокрема в сенсориці, оптоелектроніці та геліоенергетиці. Наприклад, сполука ZnO:Al може бути використана як перспективний віконний та фронтальний струмопровідний шари, а CuO та SnS можуть стати альтернативою традиційним поглинальним шарам SE третього покоління. Це пов'язано з тим, що ці сполуки є стійкими в атмосфері і можуть бути виготовлені з використанням простих та економічних технологій. Компоненти вказаних сполук є нетоксичними та економічно доступними.

2. Вибір для дослідження сполук із електронною (ZnO:Al) та дірковою (CuO, SnS) провідністю сприяє створенню гетеропереходів на їх основі, які можуть бути використані для розробки різноманітних фоточутливих елементів, електроніки, гнучкої електроніки і геліоенергетики.

3. Останнім часом методи друку плівок, які відносяться до хімічних методів, здобули значну популярність через їхню простоту та економічність. Вони дозволяють легко створювати, як одношарові, так і багатшарові структури для використання у різноманітних електронних приладах та пристроях. Для поліпшення якості структури таких шарів та видалення залишкових домішок їх часто піддають термічним відпалам.

4. Для практичного використання полікристалічні плівки оксидів та сульфідів повинні мати однофазну структуру з мінімальним рівнем макро- і мікродеформацій, а також дефектів пакування та дислокацій, точкових дефектів. Проте, аналіз літературних джерел показав, що структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні характеристики тонких шарів ZnO, CuO та SnS, отриманих методами друку, та вплив на них фізико-технологічних умов одержання на цей час досліджені недостатньо.

5. Встановлено, що легування Al сполуки ZnO сприяє значному покращенню якості кристалічної структури, електричних і оптичних характеристик, що розширює можливості її приладового застосування.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Згідно проведеного аналізу літературних джерел, було визначено наступні напрями досліджень дисертаційної роботи:

1. Розробити методи синтезу НЧ сполук CuO , ZnO:Al , SnS з контрольованими характеристиками та створити чорнила на основі їх суспензій. Для цього потрібно:

- визначити елементний склад таких НЧ у залежності від параметрів синтезу (складу прекурсорів, часу та температури), дослідити їх структурні і субструктурні характеристики;

- встановити вплив структурно-фазового складу НЧ на їх оптичні та ФЛ характеристики.

- вибрати оптимальні умови синтезу частинок та на основі їх суспензій створити напівпровідникові наночорнила, придатні для отримання плівок.

2. Виявити вплив фізико- та хіміко-технологічних умов отримання і післяростового термічного відпалу на структурні та оптичні характеристики плівок ZnO:Al , CuO , SnS . Для цього потрібно:

- розробити методику отримання плівок вказаних сполук з відтворюваними характеристиками як методом покrapельного 3D друку так і технікою розпилення розчину наночорнил;

- дослідити структурні, субструктурні характеристики, морфологію поверхні та елементний склад плівок в залежності від режимів їх нанесення;

- дослідити оптичні властивості плівок, а саме: спектри пропускання, поглинання та ширину забороненої зони матеріалів, проаналізувати спектри Раманівського розсіювання;

- дослідити спектри низькотемпературної ФЛ та фотоелектричні характеристики плівок;

- встановити кореляцію між оптичними та структурними, субструктурними особливостями, елементним складом плівок;

- визначити вплив термічного відпалу на структурні, субструктурні та оптичні характеристики плівок оксидних та сульфідних сполук;

- визначити оптимальні умови нанесення і відпалу плівок ZnO:Al, CuO, SnS з характеристиками, що необхідні для їх використання як поглинальних та віконних шарів СЕ та функціональних шарів приладів гнучкої електроніки.

3. Створити прототип СЕ з шарами ZnO:Al, CuO, SnS та провести дослідження електричних характеристик приладу.

Для проведення описаних досліджень були застосовані експериментальні методики, які розглянуті у даному розділі.

2.1 Методика синтезу наночастинок ZnO:Al, CuO, SnS та створення чорнил на їх основі

У наш час йде пошук нових методів синтезу напівпровідникових матеріалів, які відрізняються економічністю, відсутністю вакууму при одержанні, можливістю ефективного керування фізичними характеристиками НЧ і плівок.

Нами запропоновано одержувати тонкі шари сполук оксидів і сульфідів металів у декілька етапів: спочатку синтезуються НЧ потрібного хімічного складу, потім на основі їх суспензій створюються чорнила, які в подальшому використовуються для нанесення плівок низькотемпературними методами (друком з використанням принтерів або шляхом розпилення чорнил на основі наносуспензій). Для видалення органічних домішок та поліпшення структурної якості плівок, вони відпалюються у різній атмосфері, в основному безкисневій. Вибір оптимальних умов післяростового відпалу повинен дозволити очистити плівки від органічних домішок, які використовувалися при синтезі НЧ і створенні чорнил, та провести перекристалізацію матеріалу тонких шарів з нанокристалічного на мікротристалічний. Малий розмір кристалітів у плівках (нанометровий) при цьому повинен знизити температуру їх рекристалізації порівняно з шарами, що містять більш крупні зерна.

Властивості НЧ сильно залежать від способу та умов синтезу, таких як склад прекурсорів, температура та час синтезу, рН розчину і природа осаджувача. Щоб використати наноматеріали для різноманітних застосувань, важливо налаштувати їх розмір, фазу, структуру, форму та склад шляхом оптимізації вищезазначених параметрів.

Методика синтезу НЧ різних матеріалів, що вивчалися у дисертації, та створення чорнил на їх основі наведена нижче.

Отримання НЧ CuO проводили методом поліольного синтезу в середовищі дистильованої води (рис. 2.1). Наважку солі $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ масою 1,2 г розчиняли в 100 мл дистильованої води та 4,5 г ПВП при нагріванні в тригорлій колбі на 200 мл. При цьому для запобігання окиснення іонів міді (II) починали продувку колби аргоном. Окремо в стакані готували розчин осаджувача, розчинивши 0,72 г натрій гідроксиду в 20 мл дистильованої води з наступним нагрівом на електроплитці. Потім повільно додавали одержаний розчин гідроксиду до розчину ацетату міді. Після цього нагрівали утворену суміш до температури 343 К і витримували 60 хв при інтенсивному перемішуванні. Синтезований продукт відділяли від розчину центрифугуванням протягом 10 хв при 5000 об/хв з наступною трикратною відмивкою його дистильованою водою.

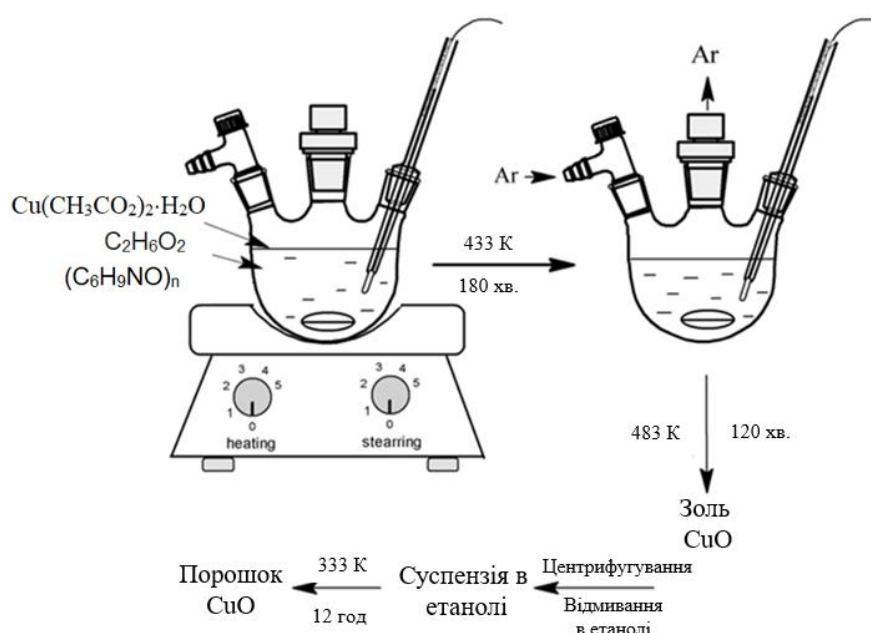


Рисунок 2.1 – Схема поліольного синтезу НЧ CuO

Синтез нанокристалів оксиду цинку також проводили поліольним методом (рис. 2.2). Як реакційне середовище використовували етиленгліколь. Для цього суміш 8,8 г дигідрату ацетату цинку, 40 мл етиленгліколю, 1,76 г полівінілпіролідону розміщували у тригорлій колбі на 50 мл. У центральний отвір поміщали зворотний холодильник, а в боковий термopару з'єднану з терморегулятором колбонагрівача. Третій отвір закривали резиновою пробкою та використовували для відбору проб на аналіз. Одержану суміш нагрівали до 433 К (швидкість нагрівання становила 289 К / хв) і витримували у такому стані протягом 180 хв. У подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової ЕГ за допомогою центрифугування. Залишки ЕГ відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмиті зразки НЧ ZnO сушили при температурі 333 К упродовж 24 год.

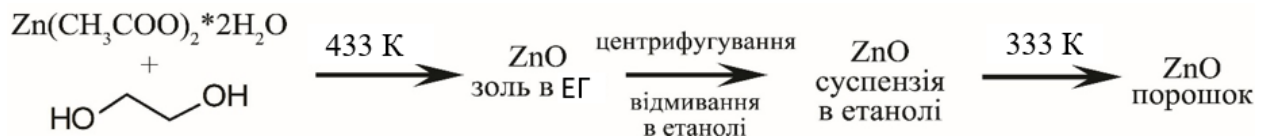


Рисунок 2.2 – Схема створення порошку ZnO

Чорнило для осадження плівок було створено шляхом диспергування 4 мл синтезованих нанокристалів, вирощених протягом 120 хв, у 6 мл дистильованої води.

НЧ ZnO леговані Al були одержані методом поліольного синтезу. Як реакційне середовище використовували ЕГ. Наважки солей $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ загальною кількістю речовини 0,01 моль з мольною часткою солі алюмінію 1,2,3,5,7 та 10 ат. % поміщали у двогорлу колбу на 50 мл та заливали 10 мл ЕГ. Всі подальші процеси були аналогічні описаним для нелегованого оксиду цинку.

Створення чорнил на основі суспензій НЧ ZnO та CuO проводилося в екологічно безпечній суміші вода-спирт-гліколь-ПВП. Відомо що гліколі (двоатомні спирти) це клас органічних сполук, що містять в молекулі дві гідроксильні групи. Вони мають високу в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння, добре розчиняються у воді і органічних розчинниках (спиртах, кетонах, кислотах і амінах). Вони є низькотоксичними, якщо не потрапляють в організм. Тобто, вказані компоненти є екологічно безпечними. Зміна концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що в подальшому використовувалися для одержання плівок відповідних сполук. Слід також відзначити що всі речовини використані для створення чорнил при нагріві розкладаються на воду та летючі гази та можуть бути видалені зі зразків відпалом.

Синтез НЧ SnS здійснювали двома методами: методом поліольного синтезу (рис. 2.3) та методом осадження у водно-амоніачному розчині (рис. 2.4).

Поліольний синтез проводили в середовищі ДЕГ (рис. 2.3). Наважку солі $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,904 г (4 ммоль) розчиняли в 20 мл ДЕГ при нагріванні в тригорлій колбі на 50 мл. При цьому починали продувку колби аргоном для запобігання окиснення іонів стануму (II). Окремо готували розчин осаджувача, розчинивши 0,304 г тіосечовини в 5 мл ДЕГ, нагріваючи його на електроплитці. Потім повільно додавали одержаний розчин тіосечовини до розчину станум (II) хлориду. Після цього нагрівали утворену суміш до температури 483 К і витримували певний час (20-120 хв). У даному варіанті синтезу також використані інші речовини-осаджувачі, такі як натрій сульфід та тіоацетамід. З цими реагентами синтез проводили при температурі 483 К та інтервалом витримки 1 год в інертній атмосфері аргону. Утворений в результаті синтезу

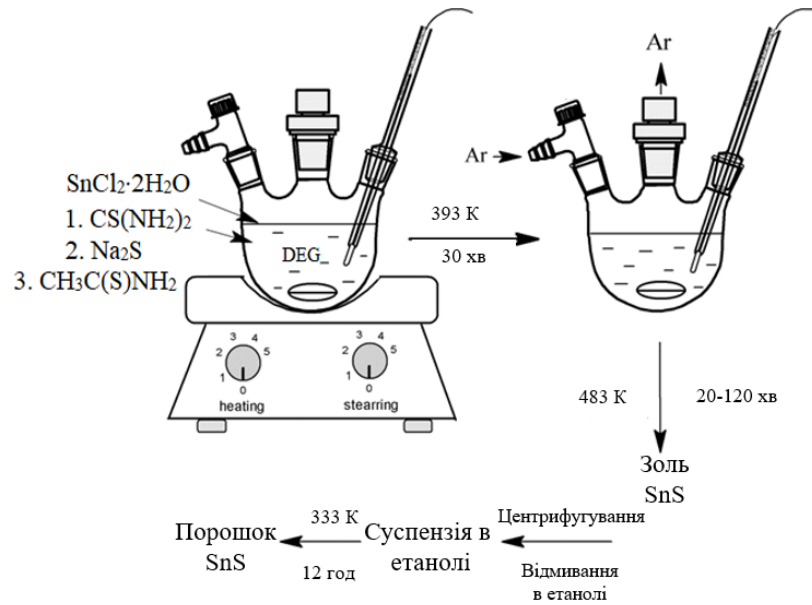


Рисунок 2.3 – Схема поліольного синтезу НЧ SnS

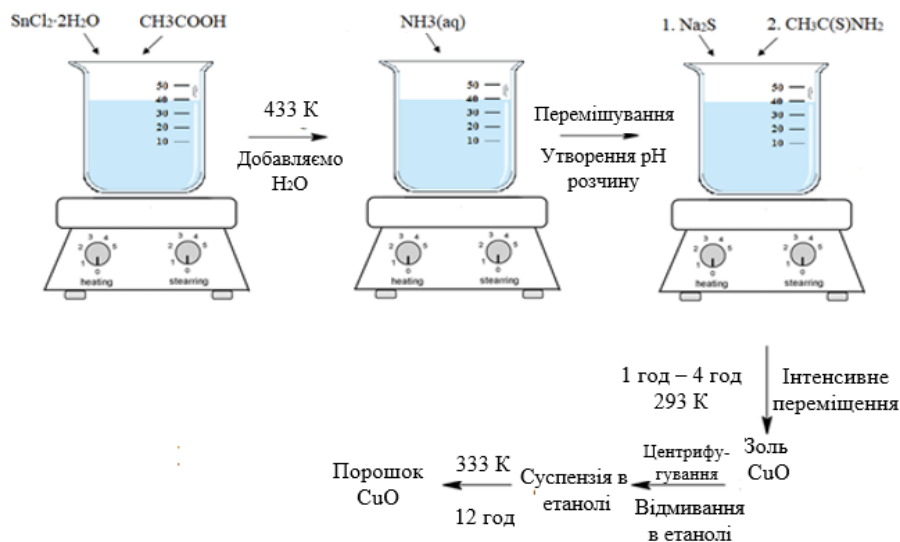


Рисунок 2.4 – Схема синтезу НЧ SnS методом осадження у водно-амоніачному розчині

продукт відбирали та відділяли від органічної складової ДЕГ центрифугуванням з наступною трикратною відмивкою ізопропіловим спиртом. У кінці висушували осад при 333 K протягом 12 год на повітрі в сушильній шафі.

Метод осадження у водно-амоніачному розчині (рис. 2.4) здійснювали на повітрі при температурі 293 K. Наважку солі $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,904 г

(4 ммоль) поміщали в хімічний стакан на 50 мл і розчиняли в 10 мл льодяної оцтової кислоти з нагріванням на електроплитці.

Після охолодження розчину додавали 10 мл дистильованої води. У стакан на 250 мл наливали 20 мл 50 %-го розчину триетаноламіну та ставили на магнітну мішалку з інтенсивним перемішуванням магнітним якорем. Після цього повільно додавали до нього розчин станум (II) хлориду в оцтовій кислоті у результаті чого утворювалась комплексна сполука стануму з органічним лігандом. До утвореного розчину комплексної сполуки додавали 30 мл розчину амоніаку до утворення рН розчину 11. Окремо у стакані на 50 мл готували водний розчин осаджувача у стехіометричному співвідношенні до іонів стануму 1:1. У якості таких речовин використовували натрій сульфід та тіоацетамід. Розчин осаджувача повільно вливали в амоніачний розчин комплексної сполуки стануму та продовжували інтенсивне перемішування. У випадку з Na_2S суміш витримували 1 год, а з $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ 4 год. Утворений продукт відбирали та відділяли від розчину центрифугуванням з наступною трикратною відмивкою дистильованою водою. Потім проводили сушку на повітрі в сушильній шафі при 333 К протягом 12 год.

У результаті було реалізовано п'ять різних варіантів синтезу: 1 – синтез в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$; 2 – синтез в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем Na_2S ; 3 – синтез в ДЕГ при 483 К з осаджувачем $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$; 4 – синтез в ДЕГ при 483 К з осаджувачем Na_2S ; 5 – синтез в ДЕГ при 483 К з осаджувачем $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$.

2.2. Експериментальне обладнання і методика отримання плівок CuO , $\text{ZnO}:\text{Al}$, SnS

У наш час електронні пристрої з низькою вартістю, великою площею, малою вагою, оптично прозорі, гнучкі та прості у виготовленні вважаються перспективною та міждисциплінарною сферою досліджень у науці та техніці. На відміну від звичайних процесів виробництва електроніки, які вимагають

складного методу виготовлення, такого як літографія на твердих і жорстких напівпровідникових пластинах, нова технологія хімічного нанесення плівок пропонує проектування електронних схем як на твердих (скло, дерево, цегла) так і на гнучких поверхнях (папір, гума, тканина, шкіра), що є економічно ефективним і простим способом виробництва. Техніки друку пропонують спосіб виготовлення пристроїв, у якому цифрове керування процесом друку покращує якість, швидкість друку та точне нанесення матеріалу на заздалегідь розроблені місця на підкладці, крім того можна друкувати декілька шарів для кращого функціонального результату пристрою.

Для 2D друку найчастіше використовуються звичайні струменеві принтери, у яких фарба замінюється на наночорнила, що містять суспензію НЧ металів або напівпровідників, розміщених в екологічно безпечному органічному або водному середовищі. Сьогодні запропоновано декілька технік такого друку: струменевий, трафаретний, друк гравіруванням, ракульне нанесення (Blade coating), нанесення плівок розпилюванням наночорнил (спрей метод) тощо.

Для нанесення плівок оксидів та сульфідів металів у роботі використано два різні методи. Тонкі шари SnS і ZnO:Al одержували розпиленням чорнил на основі суспензій НЧ на підкладки з різних матеріалів (спрей метод), у той час як сполуки CuO і ZnO наносили методом друку.

Зображення лабораторної установки, яка була використана для нанесення плівок ZnO:Al, SnS спреєм методом представлена на рис. 2.5. Вона складається з розпилювального пістолету з резервуаром для розміщення початкового прекурсору (1), сопла (2) для його диспергування, мікроконтролерного блоку (3), який дає можливість контролювати процес розпилення, а саме задавати кількість циклів, час розпилення та пауз між циклами. До пістолету підключено компресор з регулятором тиску (4), що створює повітряний потік для перенесення диспергованого прекурсору до поверхні нагрітої підкладки.



Рисунок 2.5 – Зображення експериментальної установки для нанесення плівок ZnO:Al, SnS методом розпилення чорнил

Між пістолетом та компресором встановлений електромагнітний клапан (5), в якому його 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.

Для нанесення плівок сполук ZnO:Al та SnS у якості підкладок використано покривне скло з розмірами 5 см × 2 см × 125 мкм. Перед використанням, поверхню підкладок очищували у декілька етапів описаних нижче. На висушені підкладки розпилювали чорнила на основі НЧ. У випадку нанесення плівок ZnO:Al температура підкладки становила $T_s = 623$ К, для плівок SnS використана температура $T_s = 373$ К. Відстань між соплом розпилювального пістолета та поверхнею підкладки становила 15 см. Для транспорту диспергованих частинок прекурсору використовувався потік аргону з тиском 0,2 МПа. Швидкість нанесення складала 2 мл/хв при об'ємі розпиленого розчину на один зразок 5 мл.

Іноді поверхня матеріалу підкладки є гідрофобною за своєю природою, тому, щоб підвищити адгезійні властивості, вона потребує додаткової обробки перед нанесенням плівки. Обробка підкладки у цьому випадку складалася з наступних етапів:

- 1 – очищення в мильному розчині (10 хв);
- 2 – полоскання в деіонізованій воді (3 хв);
- 3 – обробка ультразвуком в ацетоні (15 хв);
- 4 – обробка ультразвуком в розчині ізопропілового спирту (15 хв);
- 5 – розміщення у сушильній шафі (60 хв);
- 6 – обробка УФ-озоном (20 хв).

Для видалення органіки на поверхні особливо корисним є оброблення підкладок ультрафіолетовим випромінюванням та озоном (прилад UV Ozone Cleaner, Ossila).

Для струменевого друку плівок чорнилами на основі суспензії НЧ CuO нами було модифіковано раніше розроблений 3D принтер та створена приставка до нього, що дозволило друкувати елементи електронних схем будь якої форми на поверхнях з матеріалу, що змочуються цими чорнилами. Зображення відповідного принтера та екструдера до нього наведено на рис. 2.6.

Плівки CuO були отримані на твердих та гнучких підкладках з використанням наступних процедур. Нанесення створених наночорнил (рис. 2.7 а, 2.7 б) проводилось на підкладки з покривного скла розміром 5 см × 2 см × 125 мкм, які були попередньо очищені. Температура підкладки становила $T_s = 373$ К. Відстань між шприцом та поверхнею підкладки становила 2 мм. Швидкість нанесення тонких шарів складала 1 плівка/хв. Перед використанням наночорнила додатково диспергували.

У якості гнучкої підкладки нами був використаний тонкий лист полііміду, оскільки він має високий ступінь гнучкості та витримує температуру до 573 К без деформації. Лист полііміду розрізали на прямокутники площею 6,0 × 2,5 см, це і була підкладка для отримання зразків. Для підвищення адгезії матеріалу плівок, поверхню підкладки обробляли в декілька етапів: очищали у мильному розчині, полоскали в деіонізованій воді, сушили та обробляли озоном (прилад UV Ozone Cleaner, Ossilla).

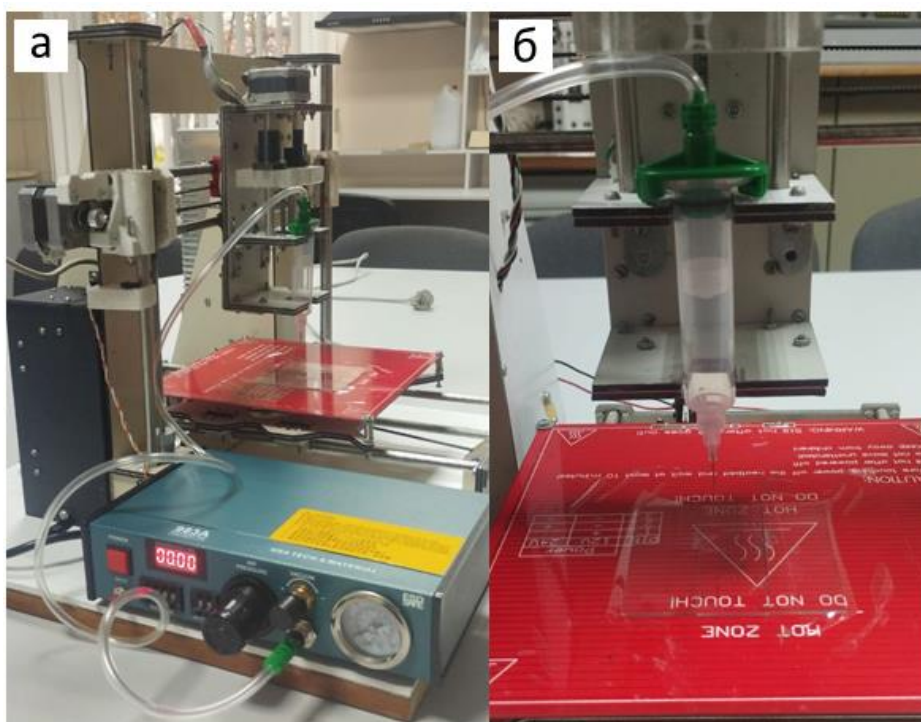


Рисунок 2.6 – 3D принтер (а) та його екструдер (б) для друку плівок чорнилами на основі суспензій НЧ оксидних та сульфідних сполук

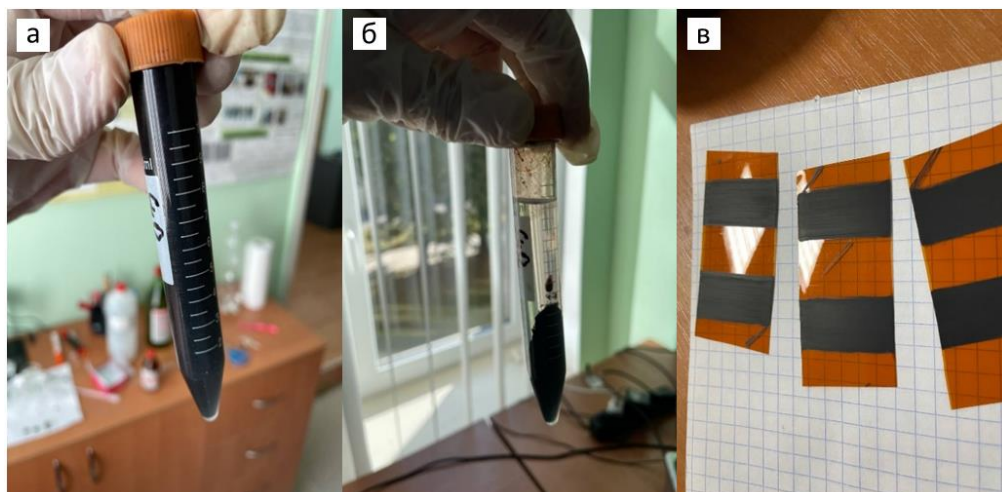


Рисунок 2.7 – Пробірка зі створеними чорнилами в момент заправлення принтера і нанесення плівок (а), після п'яти годин їх витримки (б) та щойно одержані плівки CuO_x (в)

Підкладку розміщали по центру робочого столу принтера, де підігрів зразка був найбільш стабільним, закріплюючи краї підкладки для її утримання. За допомогою програмного забезпечення задавали межі друку зразка. У програмі задавалася прямокутна форма зразка розміром $2,0 \times 2,5$ см, яку розбивали на горизонтальні лінії за якими проходило сопло. Далі підібрали швидкість проходження сопла, таку щоб не відбувалося розбризкування чорнил. Відстань між голкою та поверхнею підкладки становила 2 мм. Для утворення суцільної рівномірної плівки наносили 2 шари матеріалу один на один. Другий шар наносився після висихання першого. Швидкість нанесення тонких шарів оксиду складала 1 шар/хв. Температура підкладки становила $T_s = 333$ К. Після нанесення плівки сушили протягом 2 годин. Отримані тонкі шари (рис. 2.7 в) мали товщину 6,5 мікрон. Після нанесення плівки відпалювали в атмосфері аргону при температурах 433 К і 573 К протягом різного часу (від 10 до 60 хвилин) для видалення прекурсорів використаних при синтезі НЧ та створенні чорнил.

2.3 Методики вивчення структурних характеристик наночастинок та плівок

2.3.1 Дослідження морфології поверхні зразків та визначення їх елементного складу

Морфологію синтезованих НЧ вивчали з використанням методу просвічувальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу СЕЛМІ ПЕМ-125 К при робочій напрузі 90 кВ та мікроскопу з високою роздільною здатністю FEI Tecnai G2F20 S-Twin при робочій напрузі 200 кВ.

Дослідження морфології поверхні плівок проводили за допомогою сканувальних електронних мікроскопів SEO-SEM Inspect S50-B та Hitachi S-4800. За допомогою цих мікроскопів проводили також вимірювання хімічного складу матеріалів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) з використанням енергодисперсійного спектрометра AZtecOne з

детектором X-MaxN20 та спектрометра з детектором Bruker відповідно. Концентрацію елементів на поверхні плівки визначали у п'яти точках з подальшим усередненням результатів.

Для оцінювання відхилення елементного складу НЧ та плівок від стехіометрії використовувалися відношення C_A/C_B .

2.3.2 Методика рентгеноструктурних досліджень

Для визначення структурних характеристик синтезованих НЧ та плівок використовувався рентгенівський дифрактометр ДРОН 4-07. Аналіз проводився в Ni-фільтрованому K_α -випромінюванні мідного анода. Знімання дифрактограм проводилося в режимі безперервної реєстрації (швидкість - 16 градусів / хв, крок 0,1 град) у діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° , де 2θ - кут Бреґга. Використовувалося фокусування рентгенівського випромінювання за методом Бреґга-Брентано.

Також, частина результатів рентгенівських досліджень була отримана на іншому дифрактометрі - Bruker D8 ADVANCE A25. Для аналізу, також використовувалося K_α -випромінювання мідного анода з фільтрацією Ni-фільтром. Дифрактограми були отримані в режимі безперервного запису з кроком 0,02 градуса в діапазоні 2θ від 20° до 80° .

Отримані дифрактограми від плівок нормувалися на інтенсивність піку (111) моноклінної фази оксиду міді, (002) гексагональної фази оксиду цинку та (111) орторомбічної фази сульфїду стануму. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення кутів дифракції і відносної інтенсивності ліній від досліджуваних зразків та еталону за даними JCPDS (CuO – № 00-048-1548, Cu₂O – № 00-005-0667, ZnO – № 01-080-0074, SnS – № 00-39-0354).

Якість текстури плівок оцінювалась за методом Харріса, який є зручним при дослідженні плоских зразків з віссю текстури, що орієнтована за нормаллю до їх поверхні [111]. Полусна густина при цьому розраховувалася за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.1)$$

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

N – кількість ліній, які присутні на дифрактограмі.

Після цього будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) – індекси Міллера. Вісь переважаючої текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i . У цьому випадку орієнтаційний фактор для відповідного зразку

може бути знайдений із виразу $f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}$.

Розрахунок сталих a та c гексагонального ZnO проводився за формулами [140], [141]:

$$a_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad c_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.2)$$

де θ – кут Вульфа-Брегга;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

(hkl) – індекси Міллера.

Сталі ґратки орторомбічної фази SnS, були розраховані матричним методом з використанням співвідношень [142]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.3)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (2.4)$$

Розрахунок сталих ґратки a , b і c моноклінної фази CuO проводився з використанням програмного забезпечення UnitCell [143].

Для знаходження більш точних значень сталих ґратки гексагонального ZnO, орторомбічного SnS та моноклінного CuO, ми використали метод Нельсона-Ріллі та метод послідовних наближень. Спочатку провели лінійну апроксимацію отриманих експериментальних точок за допомогою методу найменших квадратів в програмному пакеті OriginPro. Далі, у ряді випадків, застосували графічний метод послідовних наближень, що включав ітераційну процедуру. Спочатку розраховували значення доданків у співвідношеннях (2.2), (2.3), (2.4) для кожної дифракційної лінії, а потім відбирали ті значення, де внесок доданка з невідомою величиною відношень (a/c , c/a) був мінімальним. З графіків $a(c) - 1/2 \cdot \cos^2 \theta (1/\sin \theta + 1/\theta)$ визначали значення параметрів кристалічної ґратки a і c та їх відношення c/a . Отримані значення використовувалися для нового розрахунку сталих ґратки матеріалу зі співвідношень (2.2), (2.3), (2.4). Ця ітераційна процедура повторювалася декілька разів (до п'яти) до тих пір, поки значення a , c та c/a не залишались стабільними. Використаний метод дозволяє отримати сталі ґратки матеріалів з точністю до 0,001%.

Варто зауважити, що під час першої ітерації обчислень значення параметрів ґратки ZnO, SnS та CuO було взято з довідника. Об'єми елементарних ґраток були розраховані за наступними формулами: $V_{\text{ком}(\text{ZnO})} = 0,866 \cdot a^2 \cdot c$, $V_{\text{ком}(\text{SnS})} = a \cdot b \cdot c$, $V_{\text{ком}(\text{CuO})} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$.

2.3.3 Методика вивчення субструктури наночастинок та плівок

Для оцінки середнього розміру ОКР (L) та рівня мікрореформацій (ε) у НЧ та плівках досліджуваних матеріалів нами застосовано рентгенографічний метод. Для розрахунків використано півширину дифракційних піків. Щоб розділити уширення, яке виникає внаслідок фізичних (β) та інструментальних (b) ефектів проводилася апроксимація профілю рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса. Для подальшого розмежування внесків від дисперсності ОКР та мікрореформацій було використано графічний метод

Холла–Вільямсона, оскільки ці параметри по-різному залежать від кута дифракції. Для цього будувались графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Тангенс кута нахилу отриманих прямих до осі абсцис дозволив визначити рівень мікродеформацій у плівках, а точка перетину прямої з віссю ординат - розмір ОКР.

Таким чином, для визначення параметрів субструктури матеріалів потрібно було виміряти фізичне уширення відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку зразків ZnO із гексагональною структурою проводилося вимірювання фізичного уширення дифракційних піків (100)–(200) та (101)–(202).

У випадку НЧ та плівок CuO розрахунок параметрів субструктури проводився нами з використанням співвідношень Шеррера-Стокса [144] в напрямках [20-2], [202], [11-3] кристалічної ґратки моноклінної фази (за півшириною відбивань від кристалографічних площин (20-2), (202) та (11-3)). Параметри субструктури НЧ та плівок SnS розраховували за відбиваннями від кристалографічних площин (021), (111) та (040).

У деяких випадках, рівень мікродеформацій та розмір ОКР у зразках також оцінювався за допомогою апроксимації рентгенівської лінії потрібною згорткою функцій [145].

2.4 Методика дослідження Раманівських спектрів

Для аналізу Раманівських спектрів твердих розчинів були використані спектрометри Renishaw InVia 90V727 та Horiba MTR. Xplora (див. рис. 2.8), знімання проводилося при кімнатній температурі (300 K).

Як джерело збуджуючого випромінювання для спектрометра Renishaw використано кілька лазерів з довжиною хвилі: $\lambda = 514,5$ нм, $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 785$ нм. Розсіяний сигнал фіксувався двохфотонним детекторним масивом.

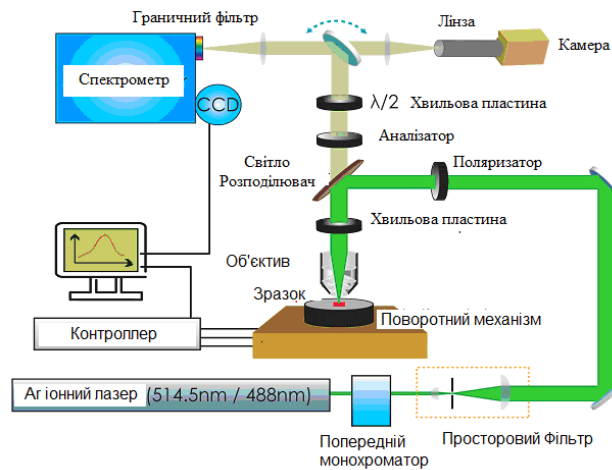


Рисунок 2.8 – Принципова схема пристрою, що використовувався для вимірювання спектрів Раманівського розсіювання зразків

Кожен спектр плівки був виміряний 20 разів з затримкою часу приблизно 5 секунд. Калібрування вимірювального пристрою здійснювалось відповідно до положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію.

При роботі зі спектрометром Horiba джерелом збуджуючого випромінювання слугували лазери з довжиною випромінювання: $\lambda = 532 \text{ нм}$, $\lambda = 638 \text{ нм}$ та $\lambda = 785 \text{ нм}$ та потужністю 0,78 мВт. Раманівські дослідження включали три накопичення сигналу, кожне з яких тривало 20 секунд. Одночасно використовувався мікроскоп Olympus Vx41 з 50-кратним збільшенням і дифракційною решіткою $1200 \text{ ліній на мм}^{-1}$.

Вимірювання кожного зразка проводилося у 5 різних точках, потім від кожного спектру віднімався спектр підкладки, після чого значення усереднювали та отримували точний спектр від наших плівок.

2.5 Методика дослідження спектрів поглинання плівок

Оптичні характеристики плівок визначали за допомогою спектрофотометра Varian Cary 4000 (рис. 2.9), який працює в діапазоні довжини хвилі $\lambda = (175-3300) \text{ нм}$ з роздільною здатністю $\pm 0,1 \text{ нм}$ у УФ-видимій області та $\pm 0,4 \text{ нм}$ в інфрачервоній.

Основна схема оптики в Cary 4000 показана на рис. 2.9; на вставці показано лезо розсіювача. Зразки встановлювалися вертикально в V-образній канавці навпроти отвору діаметром 3 мм, контрольний промінь проходив через отвір діаметром 3 мм.

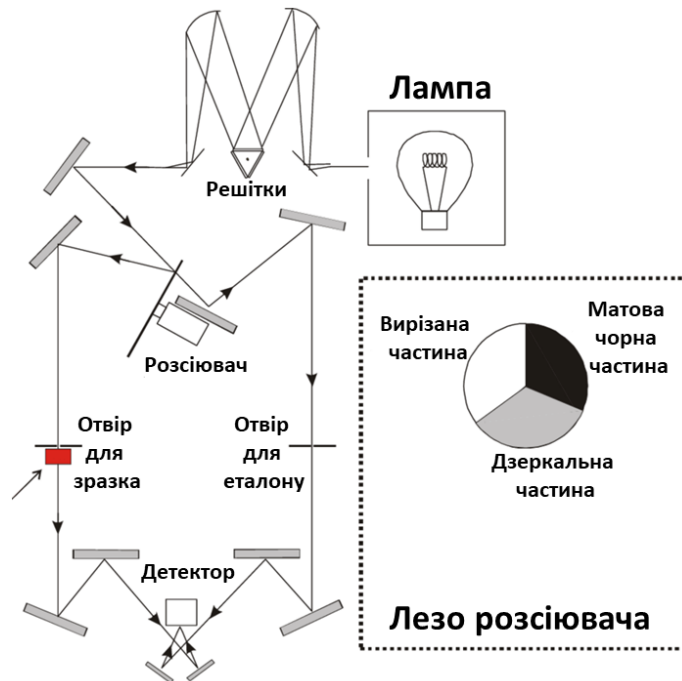


Рисунок 2.9 – Схема роботи спектрофотометра Varian Cary 4000

За допомогою спектрофотометра визначено спектральні залежності оптичного пропускання $T(\lambda)$ і відбивної здатності $R(\lambda)$ тонких шарів при кімнатній температурі. Спектри поглинання плівок, необхідні для розрахунку E_g , були знайдені з цих спектрів за допомогою рівняння:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right). \quad (2.5)$$

У випадку малого коефіцієнту відбиття, це співвідношення спрощувалося до виду наведеного у [146].

Для визначення ширини оптичної забороненої зони E_g матеріалів за їх спектрами поглинання ми використали таке співвідношення [147]:

$$\alpha h\nu = A_0(h\nu - E_g)^n. \quad (2.6)$$

де A_0 – константа, що залежить від ефективної маси носіїв заряду;

$h\nu$ – енергія фотона;

n – показник степеню, що залежить від механізму поглинання фотона напівпровідником.

У разі прямих і непрямих дозволених міжзонних переходів значення n дорівнює 1/2 і 2 відповідно. З цього випливає, що екстраполяція лінійної ділянки графіків $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ на енергетичну вісь дає змогу визначити ширину забороненої зони для прямих та непрямих зоно-зонних переходів, відповідно. У разі прямих заборонених зоно-зонних переходів для визначення ширини забороненої зони матеріалу необхідно використовувати координати $(\alpha h\nu)^{2/3} - h\nu$ [148], [149]. Крім того, інший метод, який використовували для визначення E_g , передбачає оцінку положення максимуму першої похідної коефіцієнта поглинання матеріалу в залежності від енергії фотона (метод АСFD) [150].

2.6 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції та фотопровідності наночастинок і плівок

Для вивчення спектрів ФЛ НЧ та плівок оксидних і сульфідних матеріалів використовувалась установка на основі світлосильного спектрофотометра з подвійним монохроматором СДЛ-1. Це дозволило забезпечити високу фоточутливість установки та проводити вимірювання спектрів з високою роздільною здатністю. Схема пристрою показана на рис. 2.10, де монохроматор СДЛ-1 позначено цифрою 9.

Джерело світла 1 разом з конденсором 3 можуть знаходитися у різних положеннях: пунктирна лінія вказує на їх розташування під час вимірювання ФЛ, а пряма лінія - під час вимірювання спектрів пропускання чи поглинання.

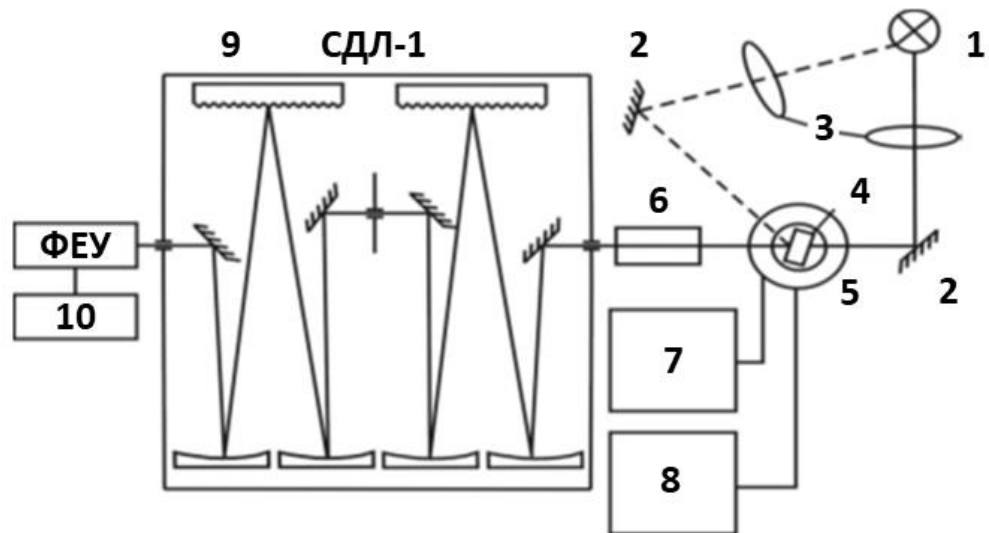


Рисунок 2.10 – Блок-схема спектрофотометра СДЛ-1 для вимірювань спектрів ФЛ

Для стимулювання ФЛ НЧ і плівок використано ультрафіолетовий світлодіод CUD 7GF1B, що має максимальну за інтенсивністю довжину хвилі випромінювання 274 нм, а також світлодіоди з довжиною хвилі 395 нм, 620 нм, 850 нм, і зелений лазер з довжиною хвилі 532 нм.

Світлова потужність ультрафіолетового світлодіоду становить 16 мВт при температурі 298 К, а розсіювальна потужність - близько 950 мВт. Світлодіоди були змонтовані на радіаторі для відведення тепла, який охолоджувався вентилятором. Такий монтаж забезпечував стабільну роботу світлодіодів.

Для вимірювання спектрів ФЛ при низьких температурах (від 4,5 до 70,0 К) використано гелієвий кріостат, у якому і розміщувався зразок. Для забезпечення стабільності температури використовувалася система стабілізації температури УТРЕКС, яка дозволяла стабілізувати температуру в діапазоні від 4,5 до 50,0 К з точністю до 0,01 К.

Спектри фотопровідності досліджували на спектрометрі КСВУ-23 при таких налаштуваннях приладу: $U = 40$ кВ, $I_a = 25$ мА, як джерело збудження використовували Cu анод.

Висновки до розділу 2

1. Для нанесення плівок, які у подальшому використані як функціональні шари СЕ та елементів гнучкої електроніки, нами були обрані методи покrapельного друку 3D принтером та розпилення наночорнил, створених на основі суспензій НЧ, на підкладку. Основними перевагами цих методів у порівнянні з іншими технологіями виготовлення плівок, є дешевизна, низька енергозатратність, можливість масштабувати виготовлення на великі площі та великосерійне виробництво, отримання напівпровідникових шарів на будь-яких гнучких підкладках (тканинах, шкірі, тощо). У цілому, комбінація обох цих методів надає гнучкості та енергофактивності виробництву функціональних шарів приладів сонячної енергетики та гнучкої електроніки.

2. Для отримання відповідних НЧ, призначених для виготовлення наночорнил для реалізації методів друку, ми використовували метод поліольного синтезу для сполук ZnO, CuO та SnS, а також метод осадження у водно-амоніачному розчині для SnS.

3. Для дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних характеристик зразків використані наступні методи:

- рентгенівська дифрактометрія (дослідження фазового складу та текстури росту, розрахунок сталих ґратки та об'єму кристалічної ґратки, середнього розміру ОКР, рівня мікродеформацій);

- сканувальна та просвічувальна електронна мікроскопія (дослідження морфології поверхні та перерізу плівок, вивчення форми НЧ, розрахунок середнього розміру частинок і кристалітів плівок, їх товщини).

4. Для визначення елементного складу НЧ та плівок ми використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

5. Оптичні та фотоелектричні характеристики зразків вивчалися методами спектрофотометрії, Раманівської спектроскопії, низькотемпературної ФЛ.

РОЗДІЛ 3

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, СТРУКТУРНІ І СУБСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ZnO:Al, CuO, SnS ОДЕРЖАНИХ МЕТОДАМИ РОЗПИЛЕННЯ І ДРУКУ

3.1 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок CuO

3.1.1 Структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і відпалених та невідпалених плівок CuO на скляних підкладках

Для одержання плівок напівпровідникових сполук у наш час використовують, як фізичні так і хімічні методи [151], [152]. Як правило, нанесення тонких шарів матеріалів фізичними методами відбувається у вакуумі. Хімічні методи мають беззаперечні переваги перед вакуумними методами завдяки своїй дешевизні та простоті обладнання, відносній низькотемпературності, великій швидкості нанесення шарів, можливості одержання плівок на підкладках великої площі, включаючи гнучкі, з різних прекурсорів [153], [154]. Однак плівки нанесені такими методами мають низьку структурну якість та містять залишки прекурсорів, що використані при їх одержанні.

Нами розвивається низькоенергетичний підхід до одержання плівок оксидних і сульфідних сполук з контрольованою кристалічною структурою та мінімальним вмістом вторинних фаз для використання у геліоенергетиці та гнучкій електроніці. Він включає їх одержання у три етапи: хімічний синтез НЧ матеріалу з наступним нанесенням наночорнил на основі таких суспензій на підкладки з застосуванням невакуумних методів і, нарешті, післяростовий термічний відпал зразків з метою видалення органічних домішок та перекристалізації матеріалу.

З аналізу літературних даних відомо, що термічний відпал позитивно впливає на морфологію поверхні, стехіометрію, структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні характеристики плівок оксидів металів. У залежності від температури відпалу T_a плівки можуть покращувати свої властивості або навіть змінювати фазовий стан. Також, термічний відпал, може використовуватися для видалення органічних залишків чи забруднень, які можуть бути присутні в плівках після їхнього хімічного синтезу та нанесення. Виходячи з цього, у даному підрозділі будуть наведені результати дослідження впливу термічного відпалу на основні характеристики плівок CuO , нанесених друком на 3D принтері з використанням чорнил на основі суспензій НЧ.

На рис. 3.1 а наведені електронно-мікроскопічні зображення НЧ, що використані для створення чорнил, і плівки CuO (3.1 б), нанесеної з використанням цих чорнил на скляну підкладку. Плівка в подальшому була відпалена в аргоні при температурі 573 К протягом 30 хвилин. Енергодисперсійний рентгенівський спектр плівки оксиду можна побачити на вставці рисунку, він дозволяє визначити хімічний склад зразка.

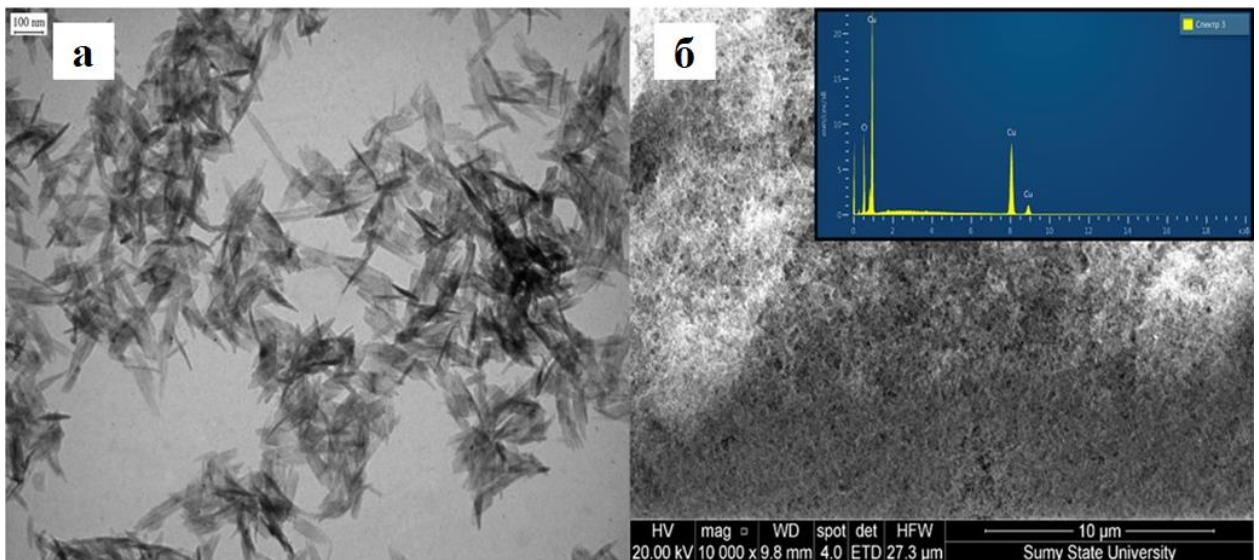


Рисунок. 3.1 – Морфологія НЧ (а) і поверхні плівки CuO відпаленої при температурі $T_a = 573$ К (б) на скляній підкладці. Вставка: результати хімічного аналізу цієї плівки методом EDX

Як свідчить рис. 3.1, синтезовані НЧ мають голчасту форму (є вузькими, довгими та загостреними). Їх середня довжина та ширина відповідають таким значенням $D_1 = 117$ нм і $D_2 = 23$ нм відповідно. Плівки оксиду міді є наноструктурованими, вони як і НЧ містять атоми міді і кисню.

Результати дослідження відпалених плівок CuO методом рентгенівської дифракції (XRD) наведені на рис. 3.2. Встановлено, що дифрактограми від зразків відпалених при температурах $T_a = (523-673)$ К, містять відбиття від кристалографічних площин (11-1), (111), (20-2), (202), (11-3), (31-1), (113), (004), які відповідають однофазній моноклінній структурі CuO (JCPDS № 48-1548). Домінувальними на дифрактограмах є відбиття від площин (11-1) та (111).

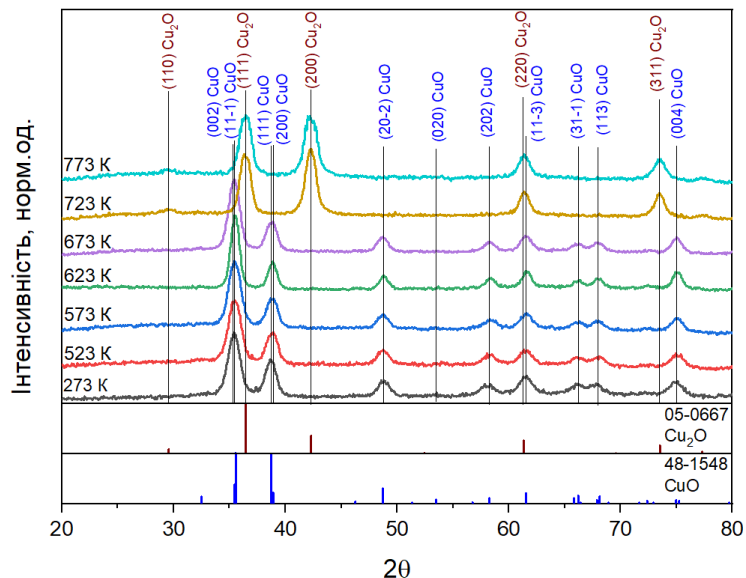


Рисунок 3.2 – Дифрактограми від плівок оксиду міді на скляних підкладках, відпалених у аргоні при різній температурі протягом 30 хвилин

Як свідчить аналіз, зі збільшенням температури відпалу від 673К до $T_a = (723-773)$ К дифрактограми змінюють свій вигляд. На них з'являються відбивання від площин: (110), (111), (200), (220), (311), які відповідають кубічній фазі Cu_2O (JCPDS № 05-0667). Це вказує на те, що процес відпалу в аргоні дозволяє ефективно перетворювати CuO у Cu_2O , коли температура відпалу зростає до 723 К і вище. Подібне явище спостерігали автори роботи

[155] при підвищенні температури відпалу у вакуумі $2,66 \cdot 10^{-4}$ Па протягом 2 годин від 773 до 873 К для плівок CuO, нанесених методом спін-коатінга на підкладках з SiO₂/Si.

Згідно з [155], [156] процес фазового переходу від CuO до Cu₂O можна описати як десорбцію кисню зі сполуки у вакуум. Зміна фазового складу плівок при цьому викликана міграцією меж фаз між оксидами, що обумовлена дифузією кисню в реакції $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ вздовж границь фаз, які рухаються. Велика температура відпалу забезпечує високу кінетичну енергію та збільшує рухливість атомів. У результаті невеликий приріст температури відпалу (близько 50 К) стає ефективним для перетворення моноклінної фази в кубічну. Разом з тим піків від фази чистої міді на дифрактограмах автори [155] не спостерігали, що вказує на те, що відновлення іонів Cu¹⁺ до Cu⁰ під час відпалу в аргоні не відбулося.

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур дозволили нам виявити у плівках CuO аксіальну текстуру росту [002] (рис.3.3 а) у той час як у плівках Cu₂O спостерігається текстура [111] (рис.3.3 б). Залежність орієнтаційного фактору f від температури відпалу T_a , що наведена на вставці рис. 3.3, вказує на вплив цієї температури на якість текстури зразків. Як видно з рисунку, текстурованість відпалених шарів незначно погіршується відносно невідпаленого при збільшенні температури T_a до 573 К (вставка на рис. 3.3).

При більших температурах якість текстури плівок стрімко покращується, що, очевидно, пов'язано з початком процесів рекристалізації матеріалу та утворенням зерен фази Cu₂O. При цьому процес перетворення моноклінної фази в кубічну веде до зміни осі текстури зразків з текстури [002] до текстури [111].

Зміну орієнтації осі текстури [022] плівок CuO, нанесених методом спін-коатінга на підкладки SiO₂/Si, та, у подальшому відпалених у вакуумі за температури 673 К, до [200] при піднятті цієї температури до 773 К спостерігали автори роботи [155]. При більш високих температурах ($T_a = 873$ К), як встановлено, відбувався перехід фази CuO у Cu₂O. При цьому ріст

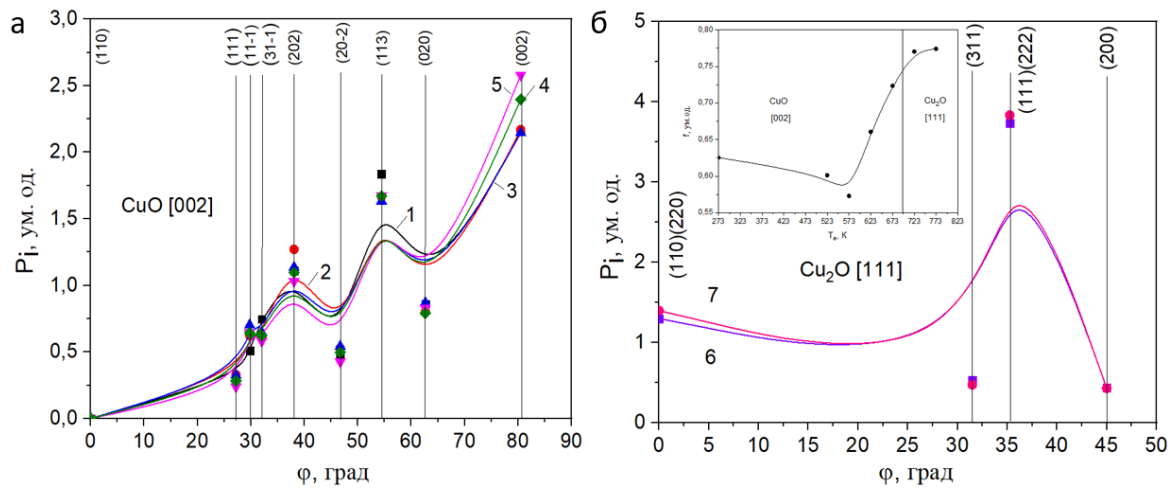


Рисунок 3.3 – Залежність полюсної густини P_i від кута ϕ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини для плівок CuO та Cu₂O. T_a , К: 293 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5), 723 (6), 773 (7). Залежність орієнтаційного фактору f від температури відпалу зразків T_a (на вставці)

кубічної фази Cu₂O відбувався шляхом росту кристалографічної площини (111) з найменшою поверхневою енергією. Подібну текстуру у діоксиді міді спостерігали і ми. Однак, слід відзначити, що автори [155] визначали напрям текстури зразків за наявністю найбільш інтенсивної лінії на дифрактограмах, що є не зовсім коректним.

Для оцінки впливу відпалу в аргоні на кристалічну ґратку плівок оксиду міді були розраховані її сталі (a , b , c , β) та об'єм елементарної комірки (V), розмір ОКР (L) та рівень мікродеформацій (ϵ) в зразках. Одержані результати наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати розрахунку структурних (з використанням програми UnitCell) та субструктурних характеристик плівок Cu_xO

Зразок	a , нм	b , нм	c , нм	β , °	V , 10^3 нм ³	L , нм			$\varepsilon \times 10^3$, ум.од.		
						(20-2)	(202)	(11-3)	(20-2)	(202)	(11-3)
CuO											
Невідп.	0,47079	0,34216	0,51283	99,25	81,53	7,5	6,4	6,2	4,8	5,6	5,8
523 К	0,47399	0,34233	0,51329	99,84	82,06	6,8	7,2	6,6	5,3	5,0	5,5
573 К	0,46866	0,34279	0,51276	99,54	81,23	7,2	6,6	7,5	5,1	5,5	4,8
623 К	0,46872	0,34117	0,51340	99,70	80,92	10,4	8,4	9,5	3,5	4,3	3,8
673 К	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)
723 К	0,42724	-	-		77,99	7,4	7,5	8,1	4,9	4,8	4,4
773 К	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) матеріалу плівок, відпалених при температурах $T_a < 673$ К, виявилися достатньо близькими до еталонних значень CuO (картка № 00–48–1548) з фазою тенориту. При цьому встановлено, що під час збільшення температури відпалу до $T_a = (523-573)$ К 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 даних температурах. Важливо, що при цьому при $T_a = 573$ К кут елементарної комірки сполуки стає за величиною найбільш близьким до табличного значення. Слід відзначити що при цій же температурі нами спостерігався початок покращення якості текстури матеріалу.

При подальшому збільшенні температури T_a вище 623 К сталі a , b , c знову починають зростати. Аналогічним чином при зміні температури відпалу веде себе об'єм елементарної комірки оксиду.

Після підвищення температури відпалу до (723-773) К значення сталої ґратки матеріалу та об'єму елементарної комірки (a , V) значно змінюються і стають близькими ($a = (0,42724-0,42741)$ нм, $V = (77,99-78,08)$ нм³) до еталонних даних Cu_2O (картка № 00–05–0667, $a = 0,42696$ нм, $V = 77,83$ нм³) з фазою куприту. Подальше підвищення температури відпалу при цьому веде до збільшення даних параметрів.

Як вже вказувалося в методиці, розрахунок параметрів субструктури плівок CuO проводився нами в напрямках [20-2] [202], [11-3] кристалічної ґратки моноклінної фази (за відбиваннями від кристалографічних площин (20-2) (202) та (11-3)). Після зміни структури плівок на кубічну фазу Cu_2O зі збільшенням температури відпалу параметри її субструктури розраховували у напрямках [111], [200], [220] кристалічної ґратки (за відбиваннями від площин (111), (200) та (220)). Результати розрахунків розмірів ОКР та рівня мікродеформацій плівок відразу після осадження та в процесі відпалу наведені на рис. 3.4 та в таблиці 3.1.

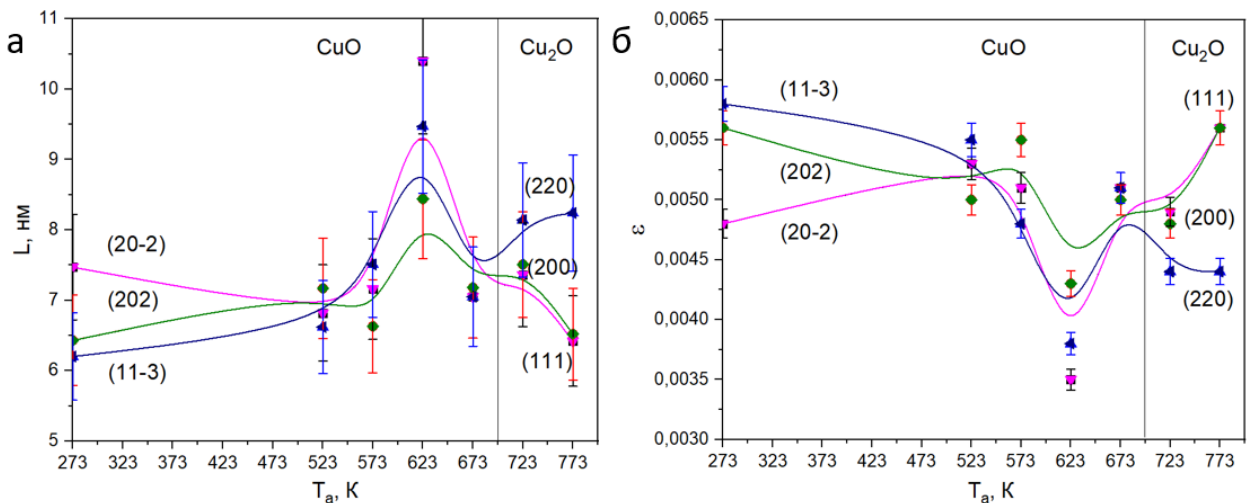


Рисунок 3.4 – Залежність розміру ОКР (а) та рівня мікродеформацій (б) плівок CuO та Cu_2O , знайдених за півшириною різних кристалографічних відбивань, від температури їх відпалу T_a , К: 293 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5), 723 (6), 773 (7)

Як видно з рисунку та таблиці, досліджені плівки містили області ОКР, що за розміром не перевищували $L = (6,2-7,5)$ нм. До температури відпалу 573 К цей розмір залишається практично незмінним, однак при збільшенні T_a ще на 50 градусів він починає суттєво зростати у всіх кристалографічних напрямках сягаючи $L = (8,4-10,4)$ нм. При цьому збільшення розмірів у різних кристалографічних напрямках відбувається нерівномірно, найбільше L зростає у напрямі (20-2) сягаючи 10,4 нм. За температури $T_a = 673$ К відбувається різке зниження розмірів ОКР до $(7,1-7,2)$ нм, що свідчить про початок процесу утворення в плівках нової фази. Однак дифрактометрично це ще не фіксується, що пов'язано з низькою чутливістю методу.

Для досліджених тонких шарів характерним був достатньо низький рівень мікрдеформацій $\varepsilon = (4,8-5,8) \cdot 10^{-3}$, який слабко знижується до температури відпалу 573 К. Подальше збільшення цієї температури до 623 К приводить до різкого зменшення рівня мікрдеформацій до $(3,5-4,3) \cdot 10^{-3}$. Ситуація принципово змінюється при $T_a = 673$ К, коли рівень мікрдеформацій стрімко зростає до $\varepsilon = (5,0-5,1) \cdot 10^{-3}$.

При температурі відпалу 723 К, як показано дифрактометрично, відбувається зміна кристалографічної фази в матеріалі з CuO до Cu₂O. При цьому спостерігається слабкий ріст розмірів ОКР в плівках до $(7,4-8,1)$ нм, у той час як рівень мікрдеформацій дещо знижуються. Подальше збільшення температури відпалу веде до збільшення розмірів ОКР перш за все в напрямі [220], у той час як в інших напрямках цей розмір дещо навіть зменшується. Тобто ріст субструктурних елементів йде вибірково, що і обумовлює виникнення у шарах текстури росту. Цей процес супроводжується зростанням рівня мікрдеформацій перш за все у напрямках [111] та [200].

3.1.2 Структура відпалених та невідпалених плівок CuO на гнучких підкладках

При дослідженні плівок нанесених на гнучкі поліімідні підкладки були одержані дещо відмінні результати порівняно з осадженими на склі. На рис. 3.5 наведено рентгенограми від невідпалених плівок оксиду міді, а також після відпалу при $T_a = 433$ К протягом 10, 30 і 60 хвилин і при $T_a = 573$ К за 10, 30 і 60 хвилин.

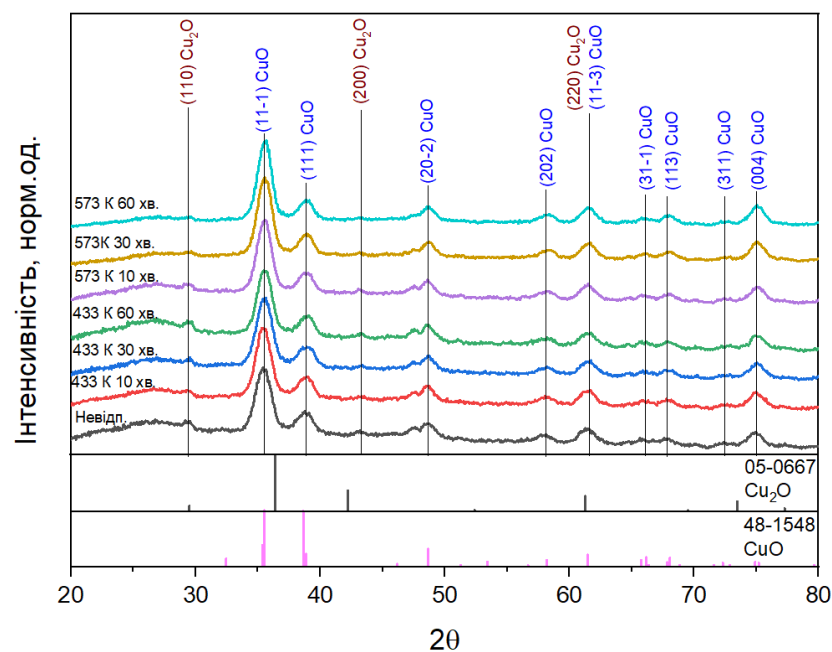


Рисунок 3.5 – Дифрактограми від плівок оксиду міді на гнучких поліімідних підкладках. Криві відповідають невідпаленому і відпаленим зразкам при температурах $T_a = 433$ К та $T_a = 573$ К протягом 10, 30 і 60 хв

Встановлено, що згідно з даними, представленими в JCPDS № 48-1548, дифрактограми досліджуваних плівок містять відбиття від кристалографічних площин (11-1), (111), (20-2), (202), (11-3), (31-1), (113), (311) і (004) моноклінної фази CuO . Однак на них, також спостерігаються три дуже слабкі піки, що відповідають відбиттям від кристалографічних площин (110), (200) і (220) кубічної фази Cu_2O (JCPDS № 05-0667). Слід зазначити, що ці піки практично

відсутні для зразків, відпалених при $T_a = 573$ К. Таким чином, такі плівки містять чисту моноклінну фазу CuO. Інші зразки крім фази CuO містять дуже малу кількість кубічної фази Cu₂O. Вивчити вплив відпалу при більших температурах на фазовий склад таких шарів було неможливо оскільки гнучкі підкладки їх не витримують [157].

3.2 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад наночастинок і плівок SnS

3.2.1 Порівняння характеристик наночастинок SnS одержаних з використанням різних методів синтезу

Останнім часом зростає інтерес до НЧ сульфиду стануму (Sn_xS_y) як фотоелектричного матеріалу, анодного матеріалу літєвій батареї та фотокаталітичного матеріалу через сприятливі оптоелектричні характеристики, які можна легко контролювати шляхом зміни умов синтезу. Слід відзначити, що складові елементи сполуки Sn і S широко поширені у природі, недорогі та нетоксичні, як і сама сполука.

На основі стануму та сірки можливе утворення трьох основних стабільних сполук: моносульфиду стануму (SnS), дисульфиду стануму (SnS₂) та секвісульфиду стануму (Sn₂S₃) [67]. SnS₂ з *n*-типом провідності є перспективним для створення тонкопліткових СЕ, де сполука розглядається як альтернативний матеріал для заміни традиційного буферного шару CdS, та для використання у сенсорній техніці. Одночасно напівпровідникова сполука SnS, що має провідність *p*-типу, є перспективним матеріалом для створення поглинальних шарів тонкопліткових СЕ третього покоління, замість традиційних шарів CdTe, CuInSe₂, Cu(In,Ga)(S,Se)₂, Cu₂ZnSnS₄ [158].

Даний розділ присвячений вивченню хімічного складу, структурних і субструктурних характеристик НЧ бінарної сполуки Sn_xS_y з метою оптимізації умов їх синтезу з заданими характеристиками.

Результати дифрактометричних досліджень НЧ SnS синтезованих різними методами наведено на рис. 3.6. На них присутні відбивання на кутах $26,5^\circ$, $28,2^\circ$, $30,6^\circ$, $31,8^\circ$, $39,2^\circ$, $41,7^\circ$, $44,2^\circ$, $50,2^\circ$, $51,2^\circ$, $52,2^\circ$, $54,7^\circ$, $58,5^\circ$, $60,6^\circ$, $62,8^\circ$, $64,6^\circ$, $66,6^\circ$, $69,9^\circ$, $72,9^\circ$, $77,3^\circ$. Аналіз показує, що у більшості випадків НЧ мають двофазну структуру. Однак, при використанні синтезу за варіантом 2 (зразок 2), з точністю дифрактометричного метода, отримані однофазні НЧ орторомбічної фази SnS. Дифракційні відбивання на кутах $26,5^\circ$, $31,8^\circ$, $39,2^\circ$, $44,2^\circ$, $51,2^\circ$, $64,6^\circ$ при цьому належать відбиванням від кристалографічних площин (120), (111), (131), (141), (151), (251) фази (JCPDS № 14-620). Відповідно під час синтезу за методами 4 та 5 отримані НЧ складу SnS₂ з гексагональною структурою (JCPDS № 23-677).

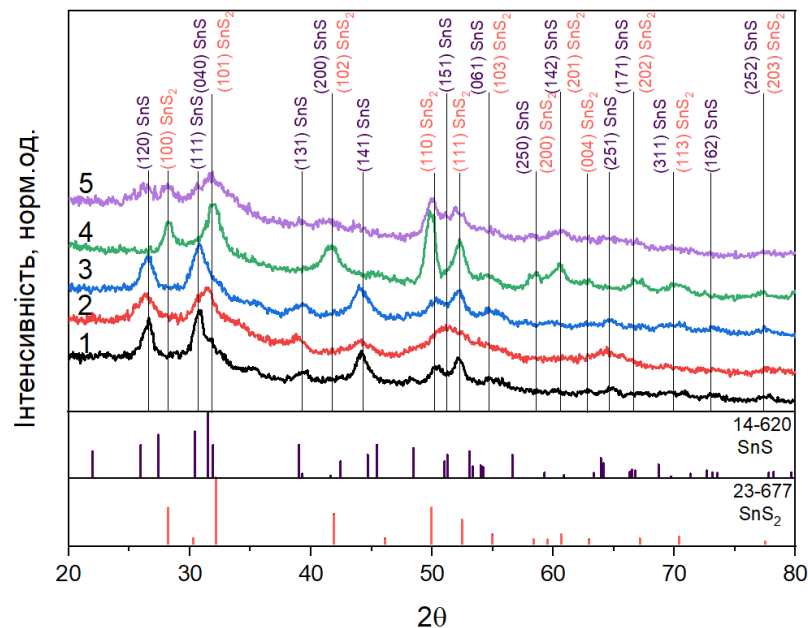


Рисунок 3.6 – Дифрактограми від НЧ SnS синтезованих різними методами.

Зразки 1-5 відповідають синтезам описаним в методиці

Результати хімічного аналізу цих зразків проведеного методом EDX наведені на рис. 3.7 (вставка). Для визначення складу та стехіометрії матеріалу НЧ розраховувалася атомна концентрація елементів, а також відношення концентрацій сірки і олова $\gamma = C_S/C_{Sn}$. Відповідні результати також наведені на рис. 3.7.

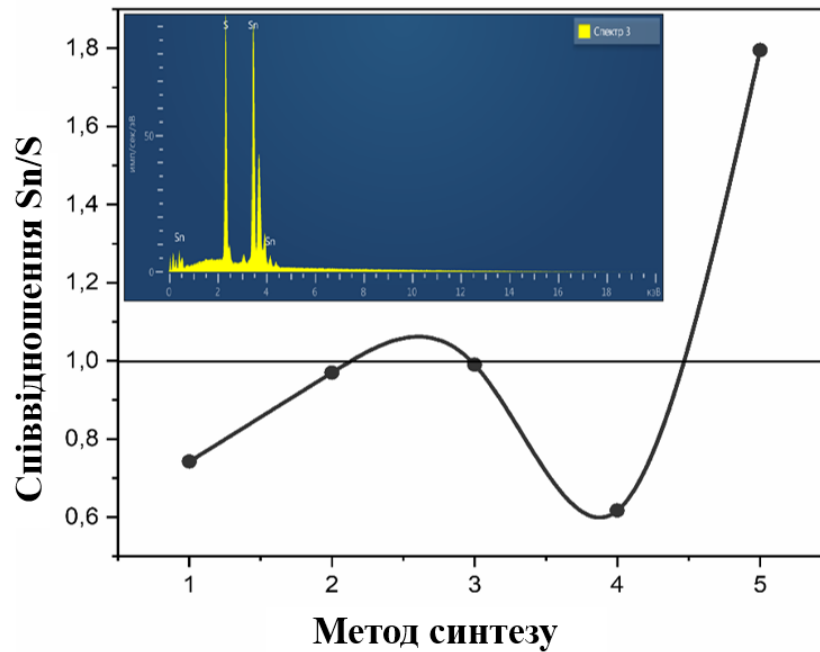


Рисунок 3.7 – Стехіометрія $\gamma = C_S/C_{Sn}$ НЧ синтезованих різними методами. На вставці наведено приклад EDX спектру від НЧ синтезованих методом 4

Аналіз даних EDX свідчить, що на спектрах від НЧ, синтезованих п'ятьма різними методами присутні піки як від Sn так і від S, що підтверджує наявність цих елементів у частинках. Крім них на спектрах іноді також виявляються піки кисню.

З рисунку видно, що стехіометрія синтезованих НЧ змінюється у широких межах від 0,74 для зразка 1 до 1,79 для зразка 5. Склад найбільш близький до стехіометрії сполуки SnS мають зразки 2 ($\gamma = 0,97$) та 3 ($\gamma = 0,99$), а до сполуки SnS₂ – зразок 5. Таким чином, результати хімічного аналізу наряду з рентгенівською дифрактометрією та Раманівською спектроскопією підтверджують наявність у зразку 5 саме фази SnS₂. Зразки 2 та 3, демонструють атомні відношення, що свідчать про те, що ці НЧ мають стехіометрію сполуки SnS. При цьому рентгendifрактометричний метод підтверджує присутність у зразку 2 орторомбічної фази SnS. Зразок 3 скоріш за все є двофазним, як і зразки 1 та 4.

3.2.2 Морфологія, структура, субструктура, хімічний склад відпалених та невідпалених плівок SnS нанесених методом розпилення наночорнил

У цьому розділі вивчено вплив термічного відпалу на структурні характеристики плівок SnS, одержаних на склі методом розпилення чорнил на основі суспензії НЧ. Синтез частинок проводили в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем Na_2S . У результаті були синтезовані НЧ які мають майже однофазну орторомбічну структуру SnS (див. попередній розділ). З метою покращення характеристик та перешкодження утворення в матеріалі вакансій сірки тонкі шари були відпалені в атмосфері аргону (Ar) при температурах 423 К, 523 К, 573 К, 623 К, 673 К, 723 К, 773 К.

На рис. 3.8 наведені електронно-мікроскопічні знімки поверхні не відпалених та відпалених при температурі 723 К і 773 К плівок SnS. Нижче представлені знімки перерізів цих шарів.

Встановлено, що як невідпалені так і відпалені плівки SnS мали хорошу адгезію до підкладки, були полікристалічними з нанокристалічною структурою $D = (3-15)$ нм та не містили видимих точкових отворів. Середня товщина отриманих плівок становила $d = (3,43-4,07)$ мкм і не залежала від температури відпалу. Слід відзначити, що при відпалюванні адгезія плівок до скляної підкладки не погіршувалася, що важливо при створенні різних приладів на основі багатошарових та одношарових структур.

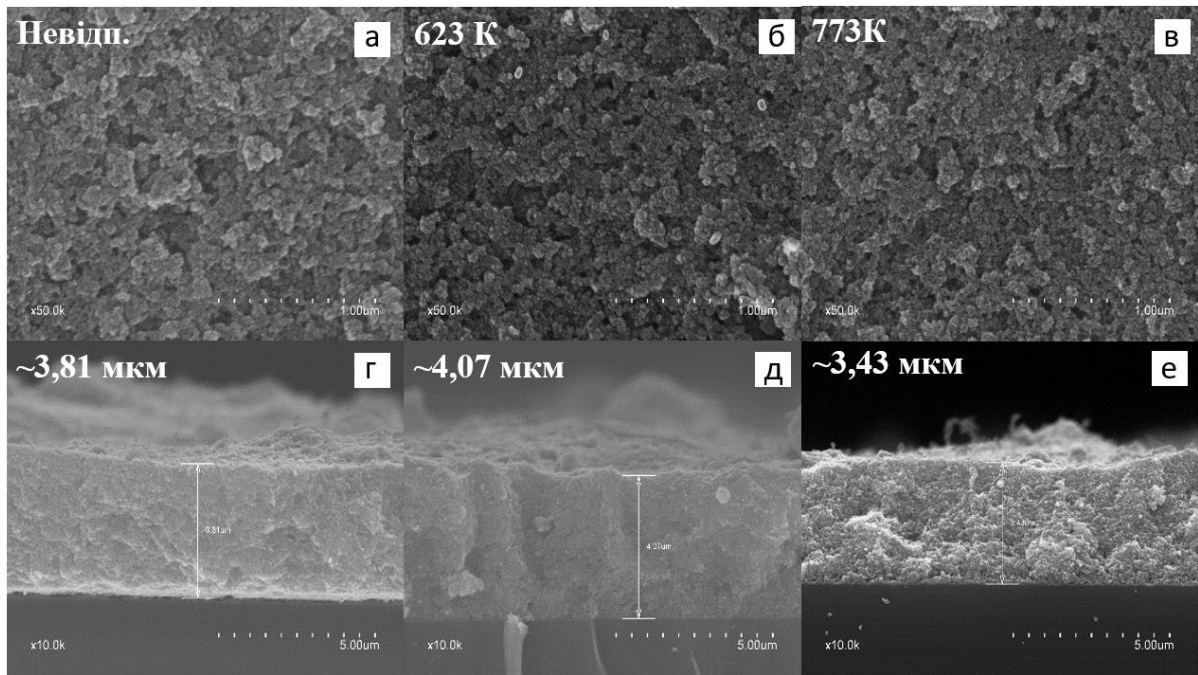


Рисунок 3.8 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні та перерізу плівок SnS невідпалених (а, г) та відпалених при температурі T_a , К: 623 (б, д), 773 (в, е)

На рис. 3.9 представлені дифрактограми від плівок, відпалених при різних температурах. На спектрах від невідпалених зразків спостерігалися відбиття на кутах $26,70^\circ$, $30,82^\circ$, $31,77^\circ$, $44,10^\circ$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (021), (111), (040) (131) та (141) орторомбічної фази (SnS карта JCPDS № 39–0354). При цьому домінуючим за інтенсивністю був пік (111). Сторонні фази дифрактометрично в матеріалі не виявлялися, тобто їх концентрація не перевищувала виявної здатності методу.

Відпал при низьких температурах не змінював фазовий склад зразків. Встановлено, що осаджені плівки при температурах відпалу нижче 623 К були однофазними та містили тільки фазу SnS з орторомбічною структурою, яка мала переважну орієнтацією [040]. При підвищенні T_a до 623 К піки від цієї фази розмиваються в гало, разом з тим з'являється відбивання від кристалографічної площини (001) гексагональної фази SnS₂ (карта JCPDS № 22–0951). Це на нашу думку пов'язано зі складними процесами перерозподілу сірки за товщиною плівки під час її випаровування та фазовим переходом

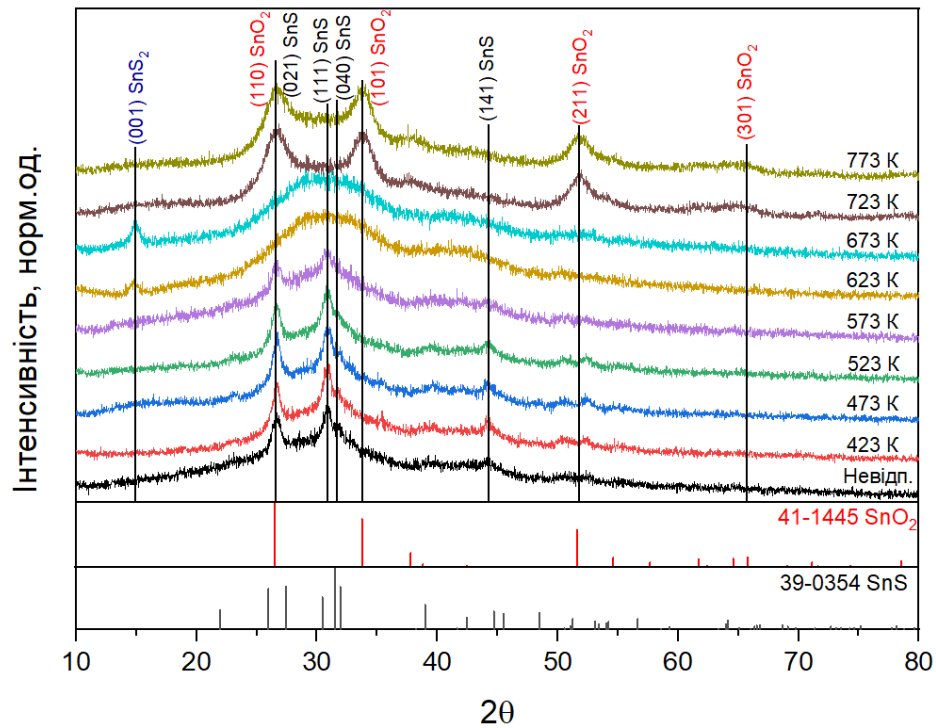


Рисунок 3.9 – Дифрактограми відпалених плівок SnS

матеріалу тонких шарів. Присутність гало свідчить, що плівки стають рентгенівські аморфними, тобто їх розмір зерен суттєво подрібнюється. У міру збільшення температури відпалу до (723-773) К відбувається утворення оксидної тетрагональної фази SnO₂ (карта JCPDS № 41–1445), що може бути пояснено окисненням матеріалу за рахунок кисню, який присутній в об'ємі і на поверхні нанокристалічних плівок та, можливо, в аргоні.

Розрахунок полюсної густини $P_{(hkl)}$ за методом обернених полюсних фігур дозволив виявити у плівках SnS слабо виражену текстуру росту [040] (рис. 3.10 а). Хоча у вакуумно осаджених [159] та нанесених методами спреї-піролізу і електроосадження [160] плівках звичайно спостерігається текстура росту [111]. Подальший розрахунок орієнтаційного фактору дозволив встановити вплив відпалів на якість цієї текстури. Відповідні залежності орієнтаційного фактору від температури відпалу зразків T_a наведені на рис. 3.10 б.

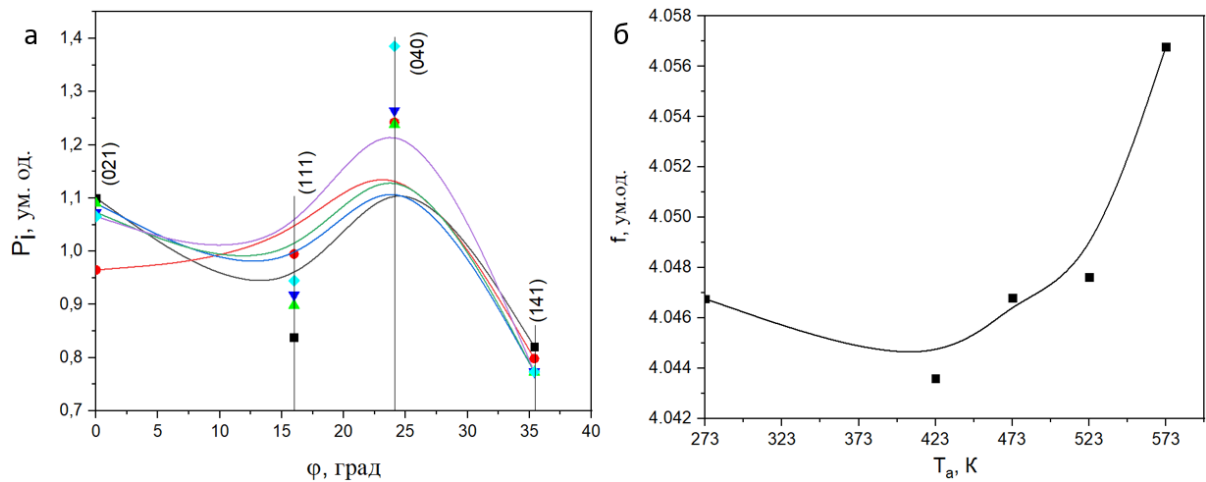


Рисунок 3.10 – Залежність полюсної густини P_i від кута ϕ між віссю текстури і нормаллю до відбивальної площини плівок SnS (а) для зразків відпалених при різній температурі T_a , К: 293 (1), 423 (2), 473 (3), 523 (4), 573 (5) та залежність від температури відпалу орієнтаційного фактору f (б)

Як видно з рисунку, текстурованість досліджених шарів є низькою і дещо погіршується при відпалі зразка при температурі $T_a = 423$ К. Однак, у плівках відпалених при вищих температурах $T_a > 423$ К якість текстури покращується. Особливо суттєве покращення текстури спостерігалось у зразка відпаленого при $T_a = 573$ К. На нашу думку, подібне явище обумовлено процесами перебудови кристалічної ґратки матеріалу, що відбуваються при цих критичних температурах.

Для оцінки впливу відпалу в аргоні на кристалічну ґратку плівок сульфїду стануму були розраховані їх сталі (a , b , c) та об'єм елементарної комірки (V), розмір ОКР (L) та рівень мікродеформацій (ε) у зразках. Одержані результати наведені у таблиці 3.2.

Розраховані з використанням програми UnitCell сталі ґратки (a , b , c) та об'єм елементарної комірки (V) матеріалу плівок, відпалених при температурах $T_a < 623$ К, виявилися достатньо близькими до еталонних значень SnS (картка № 00–39–0354) з орторомбічною фазою, та даних одержаних для плівок нанесених хімічним методом імпульсного

Таблиця 3.2 – Результати розрахунку періодів ґратки (з використанням програми UnitCell) та субструктурних характеристик плівок

Зразок, T_a , К	a , нм	b , нм	c , нм	V , 10^3 нм ³	L , нм			$\varepsilon \times 10^3$, ум.од.		
					(021)	(111)	(040)	(021)	(111)	(040)
SnS										
Невідп.	0,43210	1,12469	0,40315	195,92	2,7	12,6	1,8	13,0	2,8	19,7
423	0,42212	1,12713	0,40713	193,71	4,6	13,0	2,2	8,1	2,7	18,4
473	0,42811	1,12254	0,40399	194,15	4,0	13,8	2,1	8,9	4,0	17,0
523	0,42606	1,12659	0,40523	194,51	4,5	9,4	1,9	7,9	3,8	18,2
573	0,42338	1,13108	0,40755	195,38	2,6	10,7	1,7	13,8	3,3	21,1
JCPDS 39-0354	0,43291	1,11923	0,39838	193,03						
623	-	-	-	-						
673	-	-	-	-						
SnO ₂										
					(110)	(101)	(211)	(110)	(101)	(211)
723	0,47354	-	0,32248	72,31	1,3	2,3	3,1	27,7	15,7	11,4
773	0,47561	-	0,32249	72,95	1,7	1,5	1,1	20,2	23,4	13,5
JCPDS 41-1445	0,47382	-	0,31871	71,55						

електроосадження ($a = (0,4306-0,4342)$ нм, $b = (1,1200-1,1420)$ нм, $c = (0,3965-0,3985)$ нм) [160]. При підвищенні температури відпалу параметр ґратки матеріалу a в основному зменшувався, в той час як b і c зростали. Це вело до складної залежності від T_a об'єму V елементарної комірки сполуки. При відпалі при температурі 423 К її об'єм спочатку зменшувався ($V = 193,71 \cdot 10^{-3}$

нм³), але при збільшенні цього параметра починав монотонно зростати до значень $V = 195,38 \cdot 10^{-3}$ нм³. Ці величини дещо більші ніж довідникові ($V = 193,03 \cdot 10^{-3}$ нм³), але менші ніж розраховані для плівок SnS одержаних методом спреї-піроліза ($V = 198,90 \cdot 10^{-3}$ нм³) [121].

Розмір ОКР зразків суттєво залежав від кристалографічного напрямку в якому він визначався. Найбільшим він був у напрямі [111] ($L_{(111)} = (8,8 - 13,0)$ нм), однак, в напрямках [021] та [040] він не перевищував (4,5-4,6) нм. Оскільки ці напрямки утворюють великі кути між собою, ОКР, скоріш за все, були витягнутими, циліндроподібними. Відпал слабо впливав на розмір цих областей в напрямках [021] та [040], хоча при $T_a = 573$ К їх розмір дещо зменшувався і не перевищував (1,7-2,6) нм. У напрямі [111] розмір L спочатку зменшувався але вище $T_a = 473$ К, починав зростати (див. табл. 3.2). Тобто ОКР ставали ниткоподібними. Подібні результати для розміру ОКР в напрямі [111] ($L_{(111)} = (9,3 - 12,8)$ нм) у невідпалених та відпалених у вакуумі при $T_a = 673$ К плівок SnS, нанесених спреї-піролізом, одержані у [121].

Для невідпалених плівок в напрямках [021] та [040] був характерний досить високий рівень мікрореформацій ($\varepsilon = (13,0-19,7) \cdot 10^{-3}$), який однак знижувався при відпалах при температурі (423-523) К. Такі плівки мали мінімальний рівень мікрореформацій серед досліджених. Подальше збільшення температури відпалу до $T_a = 573$ К навпаки збільшувало рівень мікрореформацій в зразках. Явища, що спостерігалися при цій температурі, свідчать про початок процесів структурної перебудови кристалічної ґратки матеріалу. При температурах (623-673) К на дифрактограмах в області найбільш інтенсивних піків моносольфиду олова спостерігається гало, характерне для рентгенівські аморфних (дуже мілкозеренних) матеріалів, крім того з'являється пік (001) малої інтенсивності характерний для сполуки SnS₂.

Після підвищення температури відпалу до (723-773) К значення сталих ґратки матеріалу та об'єм елементарної комірки значно змінюються і стають близькими $a = (0,47354-0,47561)$ нм, $c = (0,32248-0,32249)$, $V = (72,31-72,95)$

нм³ до еталонних даних SnO₂ (картка № 00–41–1445, $a = 0,47382$ нм, $c = 0,31871$, $V = 71,55$ нм³) з фазою куприту. Подальше підвищення температури відпалу при цьому веде до збільшення даних параметрів.

Результати визначення хімічного складу плівок SnS в залежності від температури відпалу наведені на рис. 3.11. Встановлено, що невідпалені плівки містили деякий надлишок олова над сіркою ($C_{Sn} = 52,59$ ат. %, $C_S = 47,41$ ат. %, $\gamma = 1,11$). Після відпалу при 423 К матеріал стає практично стехіометричним ($\gamma = 1,00$) і цей стан починає змінюватися лише при температурі відпалу 573 К, коли плівки починають збіднюватися сіркою ($\gamma = 1,01$). Процес особливо пришвидшується при температурі $T_a = 623$ К ($\gamma = 1,29$). Вище цієї температури плівки стають суттєво збідненими сіркою та збагаченими оловом ($T_a = 673$ К, $\gamma = 1,69$). При більших температурах сірка майже повністю випаровується зі зразку і починається окислення олова ($T_a = 723$ К, $\gamma = 14,20$).

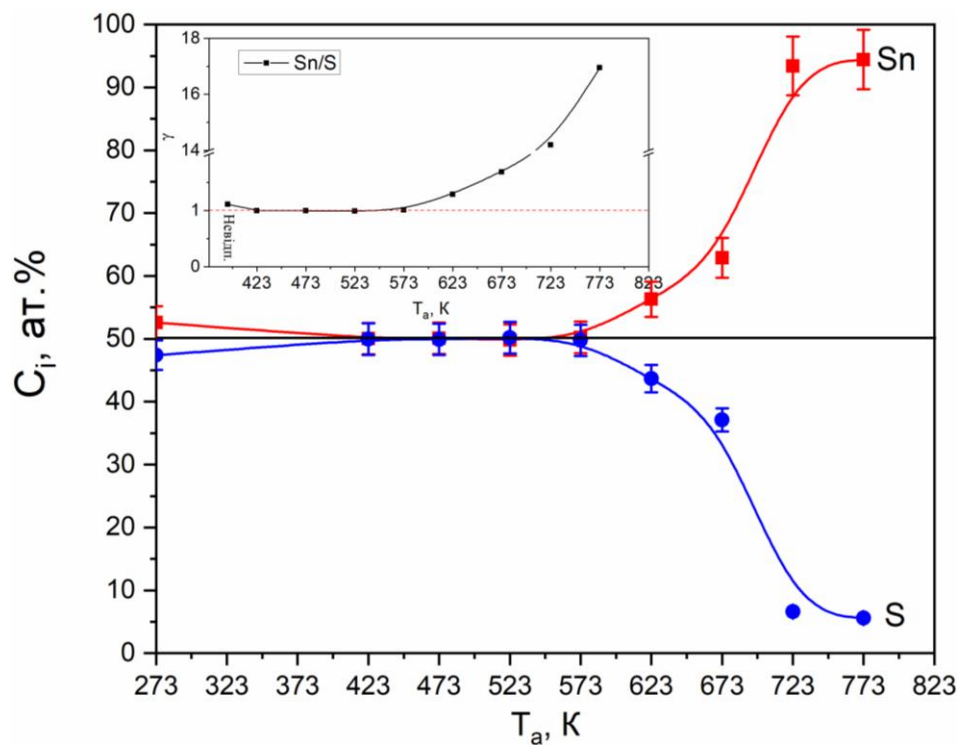


Рисунок 3.11 – Залежність хімічного складу плівок SnS C_i від температури відпалу T_a , на вставці наведена зміна відношення атомних концентрацій елементів $\gamma = C_{Sn}/C_S$

Таким чином, відпал при температурі (423-523) К дозволив суттєво покращити стехіометрію одержаних плівок. Більші температури відпалу вели до збіднення тонких шарів сіркою. Подібні результати одержали і автори [161], які вивчали вплив відпалів у азоті протягом 2 годин на характеристики плівок SnS, нанесених вакуумних випаровуванням. Вони встановили, що суттєве відхилення від стехіометрії внаслідок випаровування сірки відбувається вже в шарах відпалених при температурі 573 К ($\gamma = 1,02$) та 623 К ($\gamma = 1,03$). У плівках відпалених при $T_a = 573$ К спостерігалось також подрібнення зерна та утворення вторинної фази SnS₂, при цьому товщина зразків зменшувалася. Подібне було характерним і для наших плівок відпалених при більшій температурі $T_a > 573$ К. Утворення фази SnS₂ при відпалах плівок SnS в атмосфері при температурі 523 К 30 хвилин спостерігали також автори робіт [160], [162] та інших.

3.3 Структурні та субструктурні особливості наночастинок і плівок нелегованого та легovanого алюмінієм ZnO

3.3.1 Структура наночастинок і плівок нелегованого ZnO

Оксид цинку – напівпровідниковий матеріал який широко використовують для створення віконних шарів SE та фронтальних прозорих струмопровідних контактів до широкого кола приладів. Це обумовлено тим, що ZnO має високу оптичну прозорість і низький питомий опір, не містить в своєму складі рідкісних матеріалів та може бути отриманий за допомогою недорогих хімічних методів [163]–[165]. Як результат, цей ZnO розглядається основною альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів різноманітних електронних приладів, таким як ITO ((In₂O₃)_{0,9}-(SnO₂)_{0,1}) та FTO (SnO₂:F) [166], [167]. При цьому використання однофазного напівпровідникового матеріалу стабільної модифікації може зменшити кількість центрів рекомбінації, пов'язаних з міжфазними межами, і збільшити

довготривалу стійкість приладів через відсутність фазових переходів під час їх роботи.

Для дослідження характеристик плівок цього матеріалу нами використано їх друк 3D принтером. Метод друку дає можливість отримувати зразки на твердих та гнучких підкладках будь-якої форми, а їх розміри визначаються лише можливостями сопла та принтера, що використовуються для цього.

Представлений розділ присвячений дослідженню впливу термічного відпалу на попередньо висушені плівки оксиду цинку, одержаних методом друку чорнилами на основі наносуспензій, вивченню їх структурних та субструктурних характеристик залежно від температури відпалу з метою їх оптимізації.

На рис. 3.12 представлені дифрактограми плівок ZnO відпалених у різних середовищах (повітрі та вакуумі) при різній температурі. На них спостерігалися відбиття на кутах $(32.0-32.5)^\circ$, $(34.0-35.0)^\circ$, $(36.0-37.0)^\circ$, $(47.0-47.5)^\circ$, $(56.0-57.0)^\circ$, $(62.5-63.0)^\circ$, $(66.0-67.0)^\circ$, $(67.5-68.0)^\circ$, $(68.0-69.0)^\circ$, $(72.5-73.0)^\circ$, $(77.0-77.5)^\circ$, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) та (202) гексагональної фази ZnO.

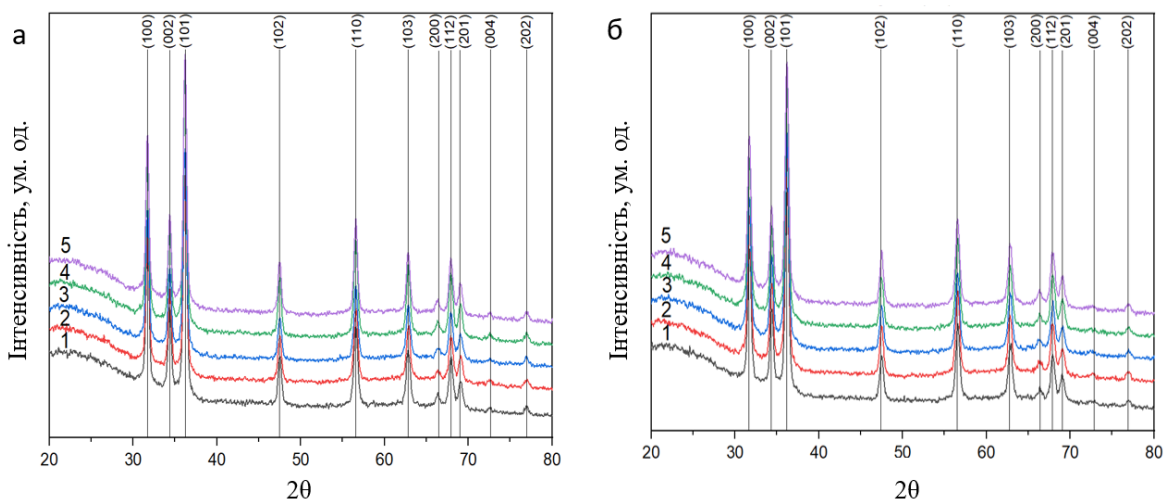


Рисунок 3.12 – Дифрактограми плівок ZnO відпалених на повітрі (а) та у вакуумі (б) при температурі T_a , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5)

Розрахунок проведений за методом Харріса [168] свідчить, що в досліджених плівках, спостерігається аксіальна текстура росту [100], тобто кристаліти розташовані так, що вісь c елементарної комірки гексагональної фази матеріалу є паралельною підкладці. При збільшенні температури відпалу надрукованих шарів до 673 К якість текстури змінюється мало, про що свідчить слабка залежність орієнтаційного фактору f_i від температури в цьому інтервалі. Однак при подальшому збільшенні T_a якість текстури суттєво покращувалася, при цьому це відбувалося, як при збільшенні температури так і часу відпалів тонких шарів. На нашу думку, це свідчить про початок процесів рекристалізації плівок саме при температурі 673 К. Одержані результати добре корелюють з даними дослідження субструктури плівок, що викладені нижче.

Як видно з рисунку, дифракційні піки (100), (002), та (101) мають найбільшу інтенсивність, тому у подальшому саме за їх півшириною визначалися субструктурні характеристики плівок.

Період ґратки напівпровідникового матеріалу – характеристика, надзвичайно чутлива до введення домішок, змін стехіометрії матеріалу, введення домішок, окиснення його тощо, що дає можливість точного вивчення відповідних фізичних процесів. Розрахункові значення параметрів кристалічної ґратки плівок оксиду цинку після 1-ї та 5-ї ітерацій, які були відпалені на повітрі та у вакуумі при різній температурі T_a , наведені у табл. 3.3.

Як видно з таблиці, розраховане значення ґратки a плівок ZnO збільшується, як у випадку відпалу на повітрі з 0,32485 нм (473 К) до 0,32511 нм (673 К), так і у випадку відпалу у вакуумі з 0,32493 нм (473 К) до 0,32506 нм (673 К), наближаючись зі збільшенням температури відпалу, до довідникових даних ($a = 0,32535$ нм), що пов'язано з поліпшенням стехіометрії матеріалу. Слід зазначити, що значення параметра c плівок відпалених у повітрі зменшується з 0,52133 нм (473 К) до 0,52085 нм (673 К), а у вакуумі навпаки збільшується з 0,51965 нм (473 К) до 0,52059 нм (673 К).

Таблиця 3.3 – Результати розрахунку сталих кристалічної ґратки (a , c , c/a , V) плівок відпалених на повітрі та у вакуумі.

Повітря							
T_a , К	1-а ітерація			5-а ітерація			V , нм ³
	a , нм	c , нм	c/a	a , нм	c , нм	c/a	
473	0,32485	0,52133	1,60483	0,32484	0,52269	1,60907	0,04776
523	0,32493	0,51892	1,59702	0,32587	0,51495	1,58023	0,04736
573	0,32466	0,51965	1,60060	0,32503	0,50805	1,56309	0,04648
623	0,32511	0,52034	1,60050	0,32551	0,51863	1,59328	0,04759
673	0,32511	0,52085	1,60207	0,32526	0,52023	1,59943	0,04766
Вакуум							
473	0,32493	0,51965	1,59927	0,32552	0,51713	1,58863	0,04745
523	0,32493	0,52133	1,60444	0,32468	0,52241	1,60900	0,04769
573	0,32464	0,52059	1,60359	0,32452	0,52110	1,60576	0,04752
623	0,32493	0,52110	1,60373	0,32479	0,52168	1,60621	0,04766
673	0,32506	0,52059	1,60152	0,32529	0,51962	1,59741	0,04762
Довідка	$a = 0,32535$ нм; $c = 0,52151$ нм; $c/a = 1,60292$; $V = 0,04781$ нм [JCPDS № 01-080-0074]						

На рис. 3.13 показані залежності параметрів ґратки a та c від температури відпалу. Горизонтальні лінії відповідають еталонним значенням, наведеним у літературі для зразків зі стехіометричним складом [169]. Як видно з рисунку, значення a і c плівок відпалених у вакуумі при високих температурах ($T_a = 673$ К) наближаються до еталонних значень, що може бути пов'язано з їх хорошою стехіометрією та відсутністю залишкових домішок, що попали в плівки при синтезі НЧ та з використаних чорнил. Відношення сталих ґратки c/a плівок оксиду відпалених у обох середовищах при цьому спадає. Об'єм елементарної комірки плівок, розрахований за величинами a , c (5 та ітерація), має найбільше значення $V = 0,04776$ нм при відпалюванні на повітрі за температури 473 К.

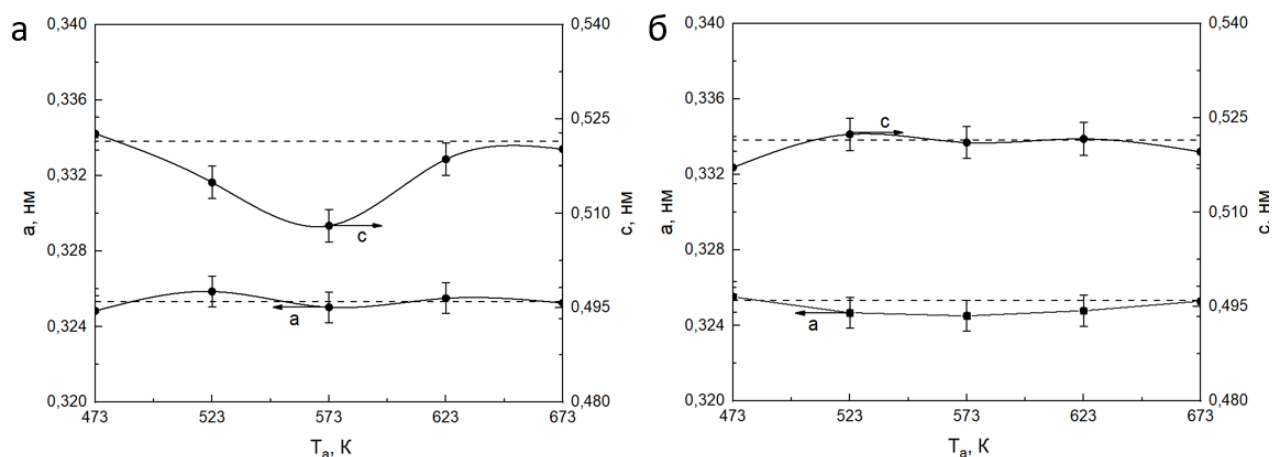


Рисунок 3.13 – Залежність параметрів ґратки a та c відпалених на повітрі (а) та у вакуумі (б) від температури відпалу (п'ята ітерація)

Розрахункові результати середнього розміру ОКР та рівні мікродеформацій у плівках ZnO, відпалених при температурах (473-673) К на повітрі та у вакуумі, у напрямках перпендикулярних до кристалографічних площин (100), (002) та (101) узагальнено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Результати розрахунку параметрів субструктури L , ε плівок, відпалених на повітрі та у вакуумі

Повітря						
T_a , К	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$, ум. од.		
	(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)
473	20,2	20,5	19,6	1,9	1,9	2,0
523	20,1	20,4	19,7	1,9	1,9	2,0
573	20,2	20,5	19,6	1,9	1,9	2,0
623	20,1	21,2	20,6	1,9	1,8	1,9
673	21,0	21,6	21,1	1,8	1,8	1,8
Вакуум						
473	19,2	19,4	18,8	2,0	1,9	2,0
523	18,4	18,8	18,7	2,1	2,0	2,1
573	18,9	19,3	18,7	2,0	2,0	2,1
623	19,2	20,1	18,9	2,0	1,9	2,0
673	18,9	19,6	18,7	2,0	2,0	2,1

Як видно з таблиці, зміна температури відпалу на повітрі з 473 К до 673 К приводить до деякого збільшення розміру областей когерентного розсіювання плівок у трьох кристалографічних напрямках. При цьому воно відбувається приблизно рівномірно у всіх досліджених напрямках. Так у напрямі [100] розмір L зріс з 20,2 нм (473 К) до 21,0 нм (673 К), у той час як у напрямі [002] з 20,5 нм (473 К) до 21,6 нм (673 К). На відміну від цього у зразках, що відпалювалися в умовах вакууму, зростання розмірів областей когерентного розсіювання було нерівномірним (див. таблицю 3.4). Найбільше зростання відбулося у напрямі [002], який в сполучі ZnO є напрямом, що співпадає з напрямом осі c кристалічної ґратки сполуки, і є напрямом найшвидшого росту матеріалу (напрямом текстури).

Слід відзначити, що форма областей когерентного розсіювання була практично шароподібною, про що свідчить їх майже однакових розмір L у трьох різних кристалографічних напрямках.

Рівень мікродеформацій у плівках, відпалених на повітрі, дещо зменшується у всіх досліджених напрямках, однак для зразків відпалених у вакуумі він зростає у напрямках [002] та [101] і не змінюється у напрямі [100]. Зміни рівня мікродеформацій при цьому були незначними. Таким чином, відпал за вказаних температур плівок ZnO не привів до суттєвої зміни субструктурних характеристик зразків.

На рис. 3.14 наведені залежності розрахованих з використанням співвідношення (4) в напрямках перпендикулярних до кристалографічних площин (100), (002) та (101) значень L від температури відпалу зразків.

Дослідження морфології плівок свідчать, що вони є наноструктурованими, а розмір зерна в середньому співпадає з розмірами областей когерентного розсіювання. Це дозволяє зробити висновок що їх кристаліти містять одну область когерентного розсіювання.

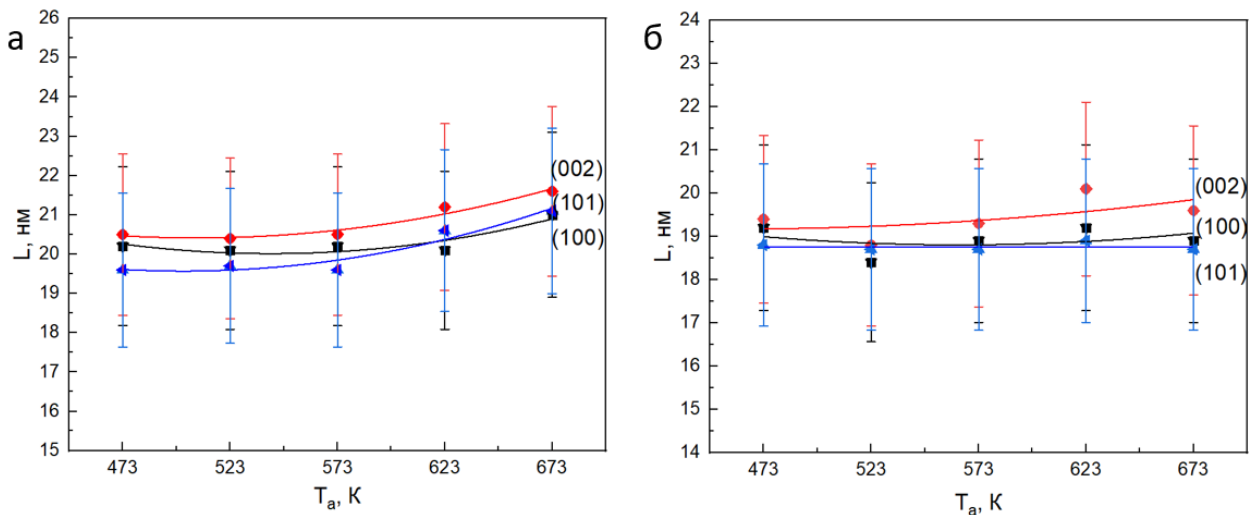


Рисунок 3.14 – Вплив температури відпалу T_a на розмір ОКР плівок ZnO на повітрі (а) та у вакуумі (б)

3.3.2 Вплив легування алюмінієм на структурні, субструктурні, морфологічні характеристики та хімічний склад наночастинок ZnO

Слід відзначити, що шари нелегованого оксиду цинку з високою провідністю виявилися нестабільними у часі, внаслідок чого вони непридатні для практичного використання як прозорі електроди приладів геліоенергетики та гнучкої електроніки [170]. Саме тому велика увага приділяється легуванню цього матеріалу донорними та акцепторними домішками [171]–[173]. У наш час підтверджено, що легування атомами різних матеріалів, є ефективним методом модифікації функціональних характеристик ZnO та керування його електричними та оптичними характеристиками [131], [174]. Хімічні елементи III групи періодичної системи елементів, такі як алюміній, індій і галій, найчастіше застосовуються як легуючі домішки для збільшення провідності матеріалу *n*-типу провідності. Саме оксид цинку легований алюмінієм ZnO:Al розглядається сьогодні в якості перспективної заміни оксидної сполуки індію і олова – ITO [175], головним недоліком якої є дефіцит складових елементів на планеті, що обумовлює його високу ціну [170].

У цьому розділі розглянуто вплив легування Al на хімічний склад, структурні, субструктурні та морфологічні характеристики НЧ ZnO, отриманих методом поліольного синтезу.

На рис. 3.16 наведені електронно-мікроскопічні знімки НЧ ZnO легованого Al, отримані за допомогою методу просвічувальної електронної мікроскопії. Розрахунки показали, що розмір нанокристалів нелегованого ZnO становить (15 ± 3) нм [176], [177]. Розмір НЧ оксиду легованого алюмінієм збільшується від (17 ± 3) нм (для зразка з вмістом Al – 2 ат. %), до (27 ± 3) нм (для зразка з вмістом Al – 5 ат. %).

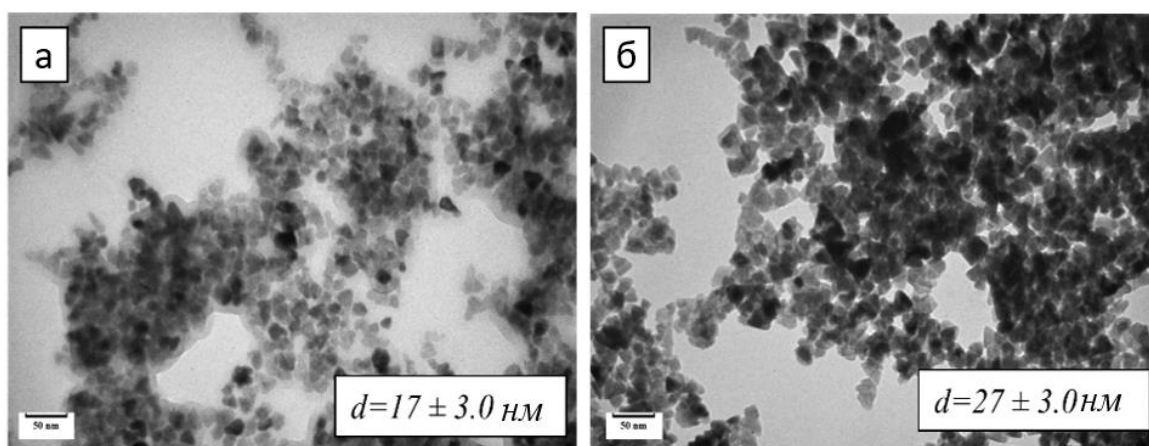


Рисунок 3.16 – Електронно-мікроскопічні знімки нанокристалів ZnO легованого алюмінієм: Al – 2 ат. % (а), Al – 5 ат. % (б)

Результати рентгенодифрактометричних досліджень НЧ AZO, синтезованих з використанням прекурсорів, які мали різний вміст легуючої речовини, наведені на рис. 3.17 (а, б).

Відповідно до результатів дослідження матеріалу легованого алюмінієм, на дифрактограмах було виявлено інтенсивності на кутах $(31,9-32,10)^\circ$, $(34,50-34,75)^\circ$, $(36,45-36,55)^\circ$, $(47,65-47,80)^\circ$, $(56,75-56,85)^\circ$, $(62,95-63,10)^\circ$, $(66,40-66,70)^\circ$, $(68,00-68,15)^\circ$, $(69,05-69,20)^\circ$, $(72,35-72,75)^\circ$, $(77,05-77,25)^\circ$, які збігаються з піками кристалографічних площин (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) гексагональної фази ZnO (JCPDS 36-145).

При розгляді дифрактограм видно, що зразки з вмістом Al менше 3 ат. % були однофазними та не містили вторинних фаз. На дифрактограмах зразків з більшим вмістом алюмінію спостерігаються відбиття 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 збігаються з піками від кристалографічних площин (012), (110), (006), (113) та (024) ромбедричного Al_2O_3 (JCPDS 00-046-1212). Значення інтенсивності цих піків збільшується зі зростанням вмісту алюмінію в прекурсорі і в отриманих зразках. Також встановлено, що збільшенням вмісту Al викликає зменшення значення інтенсивності піків основної фази ZnO.

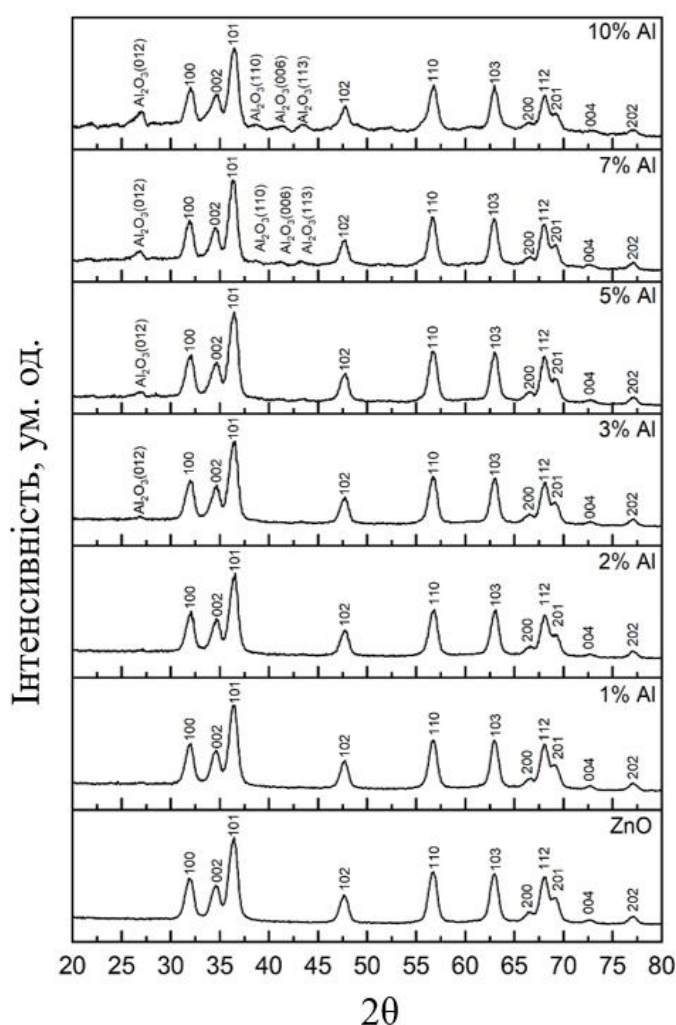


Рисунок 3.17 – Дифрактограми від НЧ AZO, в залежності від вмісту домішки у прекурсорі

У таблиці 3.5 наведено результати розрахунків структурних характеристик НЧ AZO. Відповідно до отриманих результатів, спостерігається збільшення параметра ґратки a матеріалу від 0,32967 нм (0 ат. % Al) до 0,33053 нм (2 ат. % Al), при подальшому збільшенні вмісту алюмінію спостерігається монотонне зменшення параметру ґратки a до значення 0,32946 нм (10 ат. % Al). У свою чергу значення параметру c зростає при збільшенні вмісту Al від 0,52029 нм (0 ат. % Al) до 0,52241 нм (10 ат. % Al). Тобто введення легуючої домішки приводить до анізотропної зміни форми елементарної комірки матеріалу.

Таблиця – 3.5 Структурні та субструктурні характеристики НЧ AZO

Вміст, ат. %	a , нм	c , нм	V , нм ³	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$, ум. од.		
				(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)
НЧ ZnO:Al									
0	0,32967	0,52029	0,04897	8,2	7,5	8,4	4,4	4,8	4,3
1	0,33026	0,52029	0,04914	8,7	7,9	8,8	4,2	4,6	4,1
2	0,33053	0,52115	0,04931	8,7	7,7	8,9	4,2	4,7	4,1
3	0,32961	0,52154	0,04907	8,4	7,3	8,7	4,3	4,9	4,2
5	0,32961	0,52154	0,04907	8,3	6,9	8,7	4,4	5,2	4,2
7	0,32947	0,52188	0,04906	8,3	7,0	9,1	4,4	5,2	4,0
10	0,32946	0,52241	0,04911	8,2	5,8	8,8	4,4	6,2	4,1

З використанням знайдених значень сталих ґраток матеріалу було розраховано об'єм елементарної комірки НЧ та плівок AZO. Значення об'єму елементарної комірки для нанокристалів ZnO:Al спочатку збільшувалися від 0,04897 нм³ (0 ат. % Al) до 0,04931 нм³ (2 ат. % Al), а потім почали монотонно спадати до 0,04911 нм³ (10 ат. % Al). Це можна пояснити виділенням домішки по границям зерен матеріалу.

Залежності полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури і нормаллю до відбивальної площини НЧ AZO наведені на рис. 3.18. З рисунку видно, що зразки добре текстуровані.

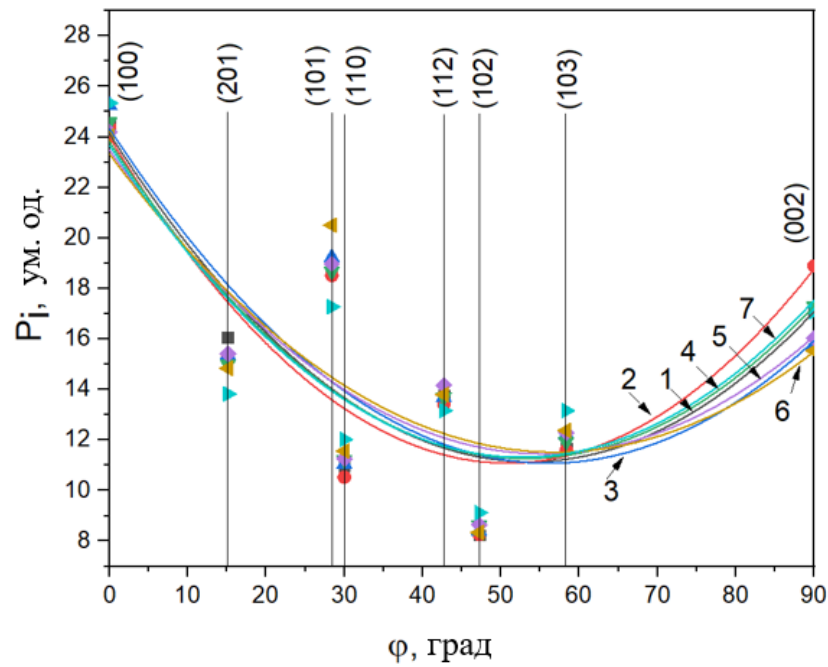


Рисунок 3.18 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури і нормаллю до відбивальної площини НЧ AZO в залежності від вмісту домішки у прекурсорі

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити у легованому ZnO текстуру росту [100], оскільки полюсна густина має максимальне значення для кристалографічної площини (100) гексагональної фази ZnO. Така текстура росту є нетиповою для оксиду цинку, який найчастіше має текстуру росту [002] [178].

У таблиці 3.6 наведені результати аналізу хімічного складу НЧ AZO, проведеного методом EDX. Виявлено, що в нанокристалах легованого матеріалу спостерігається майже лінійне збільшення вмісту алюмінію при збільшенні концентрації легуючої домішки в прекурсорі. Максимальна концентрація Al досягає значення 8,37 ат. % при вмісті цього елемента в прекурсорі - 10 ат. %. Результати аналізу методом EDX вказують на те, що алюміній добре вбудовується в ґратку ZnO.

Таблиця 3.6 – Хімічний склад НЧ ZnO легованих Al

Вміст Al в прекурсорі, ат. %	Вміст елементів, ат. %			Стехіометрія матеріалу, γ		
	C_{Zn}	C_O	C_{Al}	C_{Al}/C_{Zn}	C_{Zn}/C_O	$(C_{Zn} + C_{Al})/C_O$
0	59,35	40,65	0,00	0	1,46	1,46
1	64,11	34,88	1,01	0,02	1,84	1,87
2	49,77	48,03	2,20	0,04	1,04	1,08
3	51,18	46,10	2,82	0,06	1,11	1,17
5	47,30	48,07	4,63	0,09	0,98	1,08
7	37,68	56,90	5,42	0,14	0,66	0,76
10	35,48	56,15	8,37	0,24	0,63	0,78

На основі хімічного аналізу було розраховано стехіометрію матеріалу ($\gamma_1 = C_{Zn}/C_O$, $\gamma_2 = (C_{Zn} + C_{Al})/C_O$). Результати розрахунків те ж наведені в таблиці 3.6. З таблиці видно, що легування алюмінієм веде до зміщення складу матеріалу від надлишку цинку, до надлишку кисню.

Нелегований ZnO має значення коефіцієнту $\gamma_1 = 1,46$, що свідчить про присутність в матеріалі великої кількості вакансій кисню (V_{Zn}) та міжвузлових атомів цинку (Zn_i). Відомо [179], що вакансії кисню мають меншу енергію утворення ніж Zn_i , тому вони є домінуючими за концентрацією дефектами в такому матеріалі.

При легуванні ZnO іони Al замінюють іони цинку в кристалічній решітці, що спочатку призводить до погіршення стехіометрії оксиду до значення $\gamma_1 = 1,84$ (1 ат. % Al). Подальше збільшенні вмісту Al приводить до покращення стехіометрії матеріалу, яке досягає значень близьких до одиниці при вмісті легуючої домішки від 2 ат. % до 5 ат. % Al. При більш високому рівні легуючої речовини спостерігається збільшення рівня надлишкових атомів кисню, що співпадає з дифрактометричними дослідженнями, які свідчать про утворення у сполуці вторинної фази Al_2O_3 . При високих концентраціях

легуючою домішки матеріал стає двофазним. В умовах збагачення матеріалу киснем, основними дефектами в оксиді стають вакансії цинку (V_{Zn}) [180].

Структурну якість НЧ оцінювали використовуючи співвідношення Шеррера-Стокса. Було розраховано розміри ОКР зразків у напрямках [100], [002] та [101] за фізичним уширенням відбивань від відповідних кристалічних площин. Відповідні результати наведені у таблиці 3.5.

Встановлено, що розміри $L_{(101)}$ оксиду у напрямі [101] слабо зростають від 8,4 нм (0 ат. % Al) до 8,8 нм (10 ат. % Al). У свою чергу для площини [100] розміри ОКР спочатку зростають від 8,2 нм (0 ат. % Al) до 8,7 (1-2 ат. % Al), а потім починає монотонно зменшуватися до значення 8,2 нм (10 ат. % Al). Аналогічну залежність мають розміри ОКР у напрямі [002]: спочатку $L_{(002)}$ зростає від 7,5 нм (0 ат. % Al) до 7,9 нм (1 ат. % Al), а потім зменшується до 5,8 нм (10 ат. % Al). Підсумовуючи результати отримані для трьох різних напрямів можна констатувати, що покращення структурних характеристик НЧ спостерігається до вмісту алюмінію від 1 ат. % до 3 ат. %. При цьому ОКР мають майже рівноосну форму.

У таблиці 3.5 також наведено результати розрахунку рівня мікродеформацій у НЧ ZnO:Al. Встановлено, що він майже не змінювався при внесенні в матеріал легуючої домішки. Лише у напрямі [002] він дещо зріс від $4,8 \cdot 10^{-3}$ (0 ат. % Al) до $6,2 \cdot 10^{-3}$ (10 ат. % Al).

Додатково для більш точної оцінки розмірів ОКР та рівня мікродеформацій у НЧ ZnO:Al було застосовано метод потрійної згортки, який є більш точним. Результати відповідних розрахунків наведені в таблиці 3.7. Розрахунки проводилися з використанням двох пар паралельних кристалографічних площин [100]-[200] та [101]-[202]. Відповідно до одержаних результатів розміри ОКР НЧ легovanого матеріалу у напрямі [100]-[200] збільшуються зі збільшенням вмісту алюмінію від 8,5 нм (0 ат. % Al) до 11,9 нм (10 ат. % Al). Аналогічну залежність дає пара площин [101]-[202], а саме збільшення розмірів ОКР від 8,5 нм (0% ат. Al) до 10,6 нм (10 ат. % Al).

Таблиця – 3.7 Розміри ОКР та рівень мікрдеформацій розраховані методом потрійної згортки.

Вміст, ат. %	L , нм		$\varepsilon \cdot 10^3$, ум. од.	
	(100)-(200)	(101)-(202)	(100)-(200)	(101)-(202)
НЧ ZnO:Al				
0	8,5	8,5	2,6	3,1
1	9,0	9,0	2,5	2,7
2	9,1	8,9	1,5	3,1
3	8,9	8,7	0,6	3,2
5	8,7	8,8	2,1	3,1
7	9,2	9,2	3,3	2,9
10	11,9	10,6	8,4	4,4

Отримані результати свідчать, що введення алюмінію в кристалічну ґратку матеріала приводить до збільшення розмірів ОКР. Результати розрахунків розмірів ОКР методом потрійної згортки добре корелюють з результатами отриманими за методом Шеррера, що підтверджує достовірність отриманих результатів.

Рівень мікрдеформацій у НЧ ZnO:Al знайдений за парою площин [100]-[200] при збільшенні концентрації легуючої домішки спочатку зменшувався від $2,6 \cdot 10^{-3}$ (0 ат. % Al) до $0,6 \cdot 10^{-3}$ (3 ат. % Al), а потім почав різко зростати до значення $8,4 \cdot 10^{-3}$ (10 ат. % Al). У свою чергу значення рівня мікрдеформацій, визначене за парою площин [101]-[202], при різному вмісті алюмінію в оксиді, слабо змінюється від $2,7 \cdot 10^{-3}$ до $4,4 \cdot 10^{-3}$. Отримані результати вказують на зменшення рівня мікрдеформацій в матеріалі при введенні алюмінію у зразки з концентрацією до 3 ат. %. Тобто легування оксиду цинку малими концентраціями алюмінію лише покращує якість структури сполуки.

Висновки до розділу 3

1. За допомогою методів просвічувальної і сканувальної електронної спектроскопії, а також EDX та дифрактометрії, було вивчено вплив термічних відпалів на морфологію, структурні, субструктурні характеристики та хімічний склад синтезованих НЧ та плівок сполук CuO, ZnO, SnS, нанесених на підкладки за різних фізико-технологічних умов (середовище синтезу, температура підкладки та відпалу, час та атмосфера відпалу).

2. Показано, що плівки оксиду міді на скляних підкладках відпалені при температурах (523-673) К мають однофазну структуру, зі збільшенням цієї температури до (723-773) К відбувається перехід від фази CuO з моноклінною ґраткою до фази Cu₂O з кубічною. Цей фазовий перехід приводить до зміни осі текстури зразків з [002] до [111]. Отже, виявлено, що змінюючи температуру відпалу, можна ефективно керувати фазовим та хімічним складом плівок оксиду міді. Це відкриває можливість створення ізотипних гетеропереходів *p*-Cu₂O / *p*-CuO, які можуть мати широке застосування в електроніці, простим відпалом зразків.

3. Дифрактометричні дослідження плівок CuO на поліімідних підкладках, свідчать, що осаджені та відпалені при $T_a = 433$ К шари містять переважно моноклінну фазу CuO з домішками Cu₂O. Відпал при температурі 573 К протягом 10 хвилин значно покращує кристалічну якість плівок. Такі шари містять лише моноклінну фазу CuO, крім того, відбувається збільшення розмірів ОКР плівок. Встановлено оптимальні технологічні умови для плівок CuO, отриманих на поліімідних підкладках методом 3D друку ($T_a = 573$ К, $t = 30$ хвилин). Це відкриває перспективи в розробці нанотехнологій для виготовлення плівок CuO за допомогою 3D-друку. Такі плівки можуть бути корисними для гнучкої електроніки, зокрема в області сонячної енергетики.

4. Проведено порівняння п'ятьох варіантів синтезу НЧ SnS: 1 – в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем CH₃C(S)NH₂; 2 – в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем Na₂S; 3 – в ДЕГ при 483 К з осаджувачем CS(NH₂)₂;

4 – в ДЕГ при 483 К з осаджувачем Na_2S ; 5 – в ДЕГ при 483 К з осаджувачем $\text{CH}_3\text{C(S)NH}_2$. Показано, що стехіометрією зразків можна керувати у широкому інтервалі значень $\gamma = C_S/C_{Sn}$ від 0,62 до 1,79 змінюючи умови синтезу. Встановлено, що склад найбільш близький до стехіометрії сполуки SnS мають зразки синтезовані за методом 2 ($\gamma = 0,97$) та 3 ($\gamma = 0,99$), а до сполуки SnS_2 – за методом 5. Вибрані варіанти синтезу дозволяють одержувати практично однофазні НЧ, які містять орторомбічну фазу SnS та гексагональну фазу SnS_2 .

5. Вивчено ефект впливу термічного відпалу за температур від 423 К до 773 К у середовищі аргону на плівки отримані за методом синтезу 2 (синтез в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем Na_2S). Показано, що як осаджені, так і відпалені плівки мають орторомбічну структуру. Підвищення температури відпалу до (723–773) К зумовлює перехід до тетрагональної фази SnO_2 . Цей фазовий перехід супроводжується зміною розмірів кристалічних зерен і рівня мікрODEформацій.

6. Показано, що відпал на повітрі та у вакуумі по різному впливає на розмір ОКР виміряний у різних напрямках кристалічної ґратки гексагональної фази ZnO . Так зміна температури відпалу на повітрі з 473 К до 673 К приводить до приблизно однакового збільшення розміру областей когерентного розсіювання плівок у кристалографічних напрямках [100], [002], [101]. На відміну від цього у зразках, що відпалювалися у вакуумі, зростання розмірів областей когерентного розсіювання є нерівномірним, при цьому найбільше зростання L відбувається у напрямі [002].

7. Встановлено, що легування алюмінієм до 3 ат. % позитивно впливає на структуру плівок ZnO . Розмір НЧ збільшується від (17 ± 3) нм (для зразка з вмістом Al – 2 ат. %), до (27 ± 3) нм (для зразка з вмістом Al – 5 ат. %). Збільшення розмірів підтверджує входження легуючої речовини у кристалічну решітку нанокристалів ZnO . При збільшенні відсотку легування алюмінієм з 3 ат. % до 10 ат. % дифрактограми показали утворення вторинних фаз.

РОЗДІЛ 4

ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК ОКСИДНИХ І СУЛЬФІДНИХ СПОЛУК

Раманівська спектроскопія є потужним методом вивчення структурних характеристик НЧ та плівок та ідентифікації різних фаз через зміну поляризованості їх хімічних зв'язків [147]. На відміну від дифрактограм, різні оксиди та сульфідні металів демонструють істотно різні Раманівські спектри, оскільки коливальні властивості цих матеріалів залежать від їх кристалічної симетрії [181]. Саме тому для дослідження впливу відпалу на структурні характеристики зразків використано цей метод.

4.1 Оптичні характеристики плівок та наночастинок CuO

4.1.1 Спектри Раманівського розсіювання плівок на скляних підкладках

Дослідження Раманівських спектрів плівок оксиду міді проводилось нами при кімнатній температурі в діапазоні частот (100-700) cm^{-1} . Відповідні залежності представлені на рис. 4.1. Відомо, що сполука CuO належить до просторової групи C_{2h}^6 з двома молекулами у примітивній комірці. Оптичні фононні моди цього оксиду відносно центру зони Брілюена 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 – Раманівським модам. Таким чином, маємо шість інфрачервоних активних мод ($3A_u + 3B_u$), три з яких відносяться до акустичних (моди $A_u + 2B_u$), а три до Раманівських (моди $A_g + 2B_g$) [182].

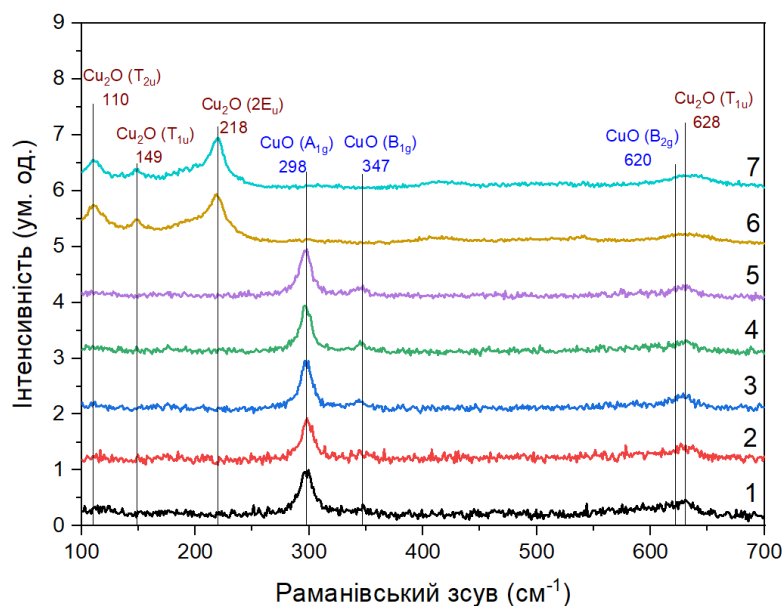


Рисунок 4.1 – Раманівські спектри від шарів CuO нанесених при різних температурах підкладки, К: невідпалений зразок (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5), 723 (6), 773 (7)

Як видно з рисунку, на спектрі від невідпаленого зразка присутній інтенсивний пік при частоті 298 см^{-1} та більш слабкі піки при частотах 347 см^{-1} та 620 см^{-1} , які відповідають фононним модам A_{1g} , B_{1g} і B_{2g} кристалічної структури моноклінного CuO, відповідно. Ці частоти добре корелюють з наведеними в літературі, так у роботах [183]–[188] автори спостерігали піки з частотами $(296\text{--}298)$, $(346\text{--}350)$, $(621\text{--}636)\text{ см}^{-1}$ що належали оксиду міді (див. таблицю 4.1).

Під час відпалів плівок до температури $T_a \leq 673\text{ К}$ вигляд Раманівських спектрів суттєво не змінювався. Встановлено, що при цьому найбільш інтенсивний пік обумовлений фононною модою A_{1g} монотонно зменшував свою півширину порівняно з невідпаленими шаром ($\text{FWHM} = 16,6\text{ см}^{-1}$) до температури $T_a = 623\text{ К}$ ($\text{FWHM} = 13,5\text{ см}^{-1}$), після цього ця напівширина дещо збільшувалася ($\text{FWHM} = 15,0\text{ см}^{-1}$). Одночасно відпал вів до зміщення положення цього піку відносно початкового положення (298 см^{-1}) спочатку в сторону збільшення частоти (299 см^{-1}) а при подальшому рості цієї температури в сторону її зменшення (297 см^{-1}).

Таблиця 4.1 – Раманівське зміщення піків оксидів міді та їх інтерпретація

	T_w , К	Раманівський зсув, cm^{-1}				Посилання	
CuO	Невідп.	298	347		620	Наші результати	
	523	299	346		620		
	573	297	344		626		
	623	297	346		624		
	673	297	345		628		
Cu ₂ O	723	111	150	216	628		
	773	110	149	218	633		
CuO		298	347		591	[188]	
		296	346		631	[187]	
		273	321		606	[186]	
		288-295	330		621-628	[185]	
		303	350		636	[184]	
		301	348		633	[183]	
Cu ₂ O			218		523	623	[188]
					525	625	[189]
		150			528	623	[190]
		150	220	415	520	630	[191]
Cu(OH) ₂					490		[188]
		292			488		[192]
					460		[190]
		293			488		[193]

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 температури $T_a = 623$ К, а потім дещо погіршувалася, що свідчить про початок процесів перебудови кристалічної ґратки. Зсув піків за частотою у різних зразках вказує на зміну рівня мікродеформацій у матеріалі, що відповідає результатам рентгеноструктурних досліджень [194].

При підвищенні температури відпалу до 723 К піки з частотами (297-299) cm^{-1} , (344-347) cm^{-1} та (620-628) cm^{-1} у Раманівських спектрах зникають, а замість них утворюються нові при інших частотах. Згідно з теоретичним аналізом спектр Раманівського розсіювання ідеального кристалу Cu_2O повинен містити один фононний пік, що відповідає тричі виродженій T_{2g} симетрії (трикратно вироджена мода T_{2g}). Однак типовий спектр Раманівського розсіювання закису 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 [193].

Нами були ідентифіковані 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 інтенсивний пік при частоті (216-218) cm^{-1} є характерним для фази Cu_2O [189]. 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) cm^{-1} , піки (110-111) cm^{-1} , (149-150) cm^{-1} , (628-633) cm^{-1} свідчать про існування в об'ємі матеріалу міді зі ступенем окиснення Cu^+ [195].

Пік з частотою $(110-111) \text{ см}^{-1}$ повинен був бути неактивним, але стає активним через велику кількість дефектів у ґратці, можливо, через кисневі вакансії, тоді як пік близько 148 см^{-1} виникає через Раманівське розсіювання на фононах симетрії F_{1u} . Широкий пік близько $(628-633) \text{ см}^{-1}$ неможливо віднести до певної фази, оскільки як фаза CuO , так і Cu_2O мають спектральні особливості при цьому хвильовому числі.

4.1.2 Спектри Раманівського розсіювання плівок на гнучких підкладках

На рис. 4.2 наведено спектри Раманівського розсіювання від плівок CuO отриманих на гнучких поліімідних підкладках.

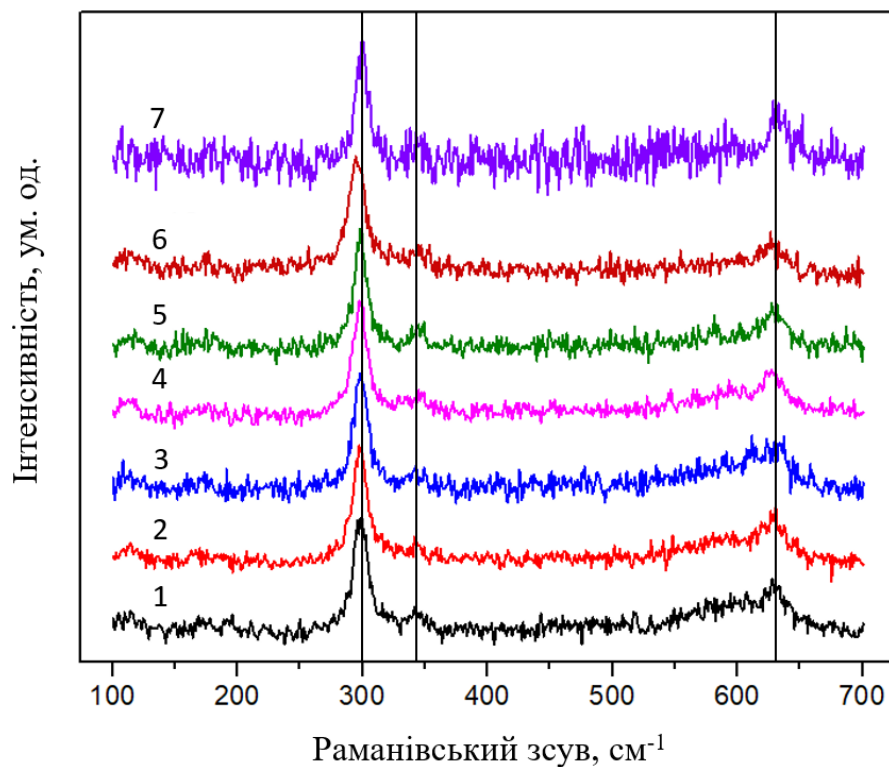


Рисунок 4.2 – Раманівські спектри від плівок CuO , отриманих на поліімідних підкладках. Криві 1 і 2-4 відповідають невідпаленим і відпаленим при температурі 433 K протягом 10, 30 і 60 хвилин плівкам. Криві 5-7 відповідають плівкам відпаленим при температурі 573 K протягом 10, 30 і 60 хвилин відповідно

У спектрі виявляється три піки при частотах 298, 343 і 629 см^{-1} . Положення цих піків близькі до тих, що спостерігаються іншими авторами для нанокристалів CuO при 296, 346 і 631 см^{-1} . Відповідні піки пов'язані з активними модами Раманівського розсіювання A_g , B_{1g} і B_{2g} відповідно [195], [196]. Отже, отримані результати свідчать про те, що досліджені плівки містять моноклінну фазу CuO .

Як видно з рис. 4.2, спектр Раманівського розсіювання осаджених плівок CuO (крива 1) демонструє додаткову широку смугу при частоті зміщення 600 см^{-1} , яка зникає для плівок, відпалених при 623 К протягом 10 хвилин (крива 5). Раніше подібна структура була виявлена у випадку плівок CuO , отриманих методом мікрохвильового опромінення [195]. Зокрема, спостерігався додатковий пік приблизно при 590 см^{-1} , який перекривався з піком B_{2g} CuO , утворюючи широку смугу.

Як видно з рис. 4.2, спектри плівок, відпалених при $T_a = 573$ К (криві 5-7), не містять широкої смуги при 600 см^{-1} , що пов'язано в першу чергу з наявністю аморфної фази оксиду міді та, можливо, метастабільної CuO_2 -подібної фази. Слід також зазначити, що півширина піку Раманівського розсіювання при 298 см^{-1} плівок, відпалених при $T_a = 573$ К протягом 10 хвилин (рис. 4.2, крива 5), є найменшою порівняно з такою для осаджених та інших відпалених плівок CuO . Цей факт також свідчить про високу оптичну якість плівок, отриманих за цих технологічних умов ($T_a = 573$ К, час 10 хвилин).

Відомо [197], що нанокристали Cu_2O мають кубічну структуру просторової групи O_{4h} ($Pn\bar{3}m$) з елементарною коміркою, що містить дві частинки. Отже, існує 15 оптичних і три акустичних коливання такої ґратки. Її симетрія при $k = 0$ описується виразом $A_{2u} + E_u + T_{2g} + 3T_{1u} + T_{2u}$ [198], де фонони з симетрією A_{2u} , E_u і T_{2u} є мовчазними модами, тобто ні активними Раманівськими, ні інфрачервоними, симетрія $3T_{1u}$ відповідає акустичним фононам, а симетрія T_{2g} пов'язана з активними коливаннями ґратки Рамана [198]. Таким чином, спектр ідеального кристала Cu_2O повинен містити лише один однофононний Раманівський сигнал. Однак у [199] було показано, що пік,

який спостерігається при 515 cm^{-1} , можна віднести до дозволеної активної моди Раманівського розсіювання (T_{2g}) Cu_2O . Крім того, інші піки при 145, 218, 412 і 636 cm^{-1} також спостерігаються на Раманівських спектрах. Вони пов'язані з неактивною Раманівською модою, обертоною модою другого порядку, четвертою фононою модою і забороненою модою першого порядку Раманівського розсіювання Cu_2O відповідно [200], [201]. Серед цих піків найбільш інтенсивним є Раманівський пік при 218 cm^{-1} . Як видно з рис. 4.2, у Раманівських спектрах досліджуваних плівок такого піку не спостерігається. Тому можна припустити, що фаза Cu_2O у випадку досліджуваних плівок оксиду міді може бути присутня лише в незначній кількості.

Раманівський спектр (рис. 4.2, крива 1) також містить пік при 606 cm^{-1} . Слід зазначити, що подібний пік при 603 cm^{-1} раніше спостерігався при дослідженні електрохімічної реакції виділення кисню на каталізаторах з Cu , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і CuO [188]. Цей пік був віднесений до смуги валентних коливань $\text{Cu}-\text{O}$ метастабільного оксиду Cu^{III} . Припускають [188], що за хімічним складом оксид Cu^{III} подібний CuO_2 , який утворюється при виділенні O_2 . Таким чином, пік Рамана при 603 cm^{-1} можна ідентифікувати як маркерну смугу оксиду Cu^{III} . Слід зазначити, що пік при 605 cm^{-1} , також може бути спричинений метастабільною CuO_2 -подібною фазою, яка зникає під час відпалу плівок. У [188] показано, що пік Раманівського розсіювання Cu^{III} з'являється лише на каталізаторах CuO/Cu або $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}$. Ширина смуги близько 594 cm^{-1} вказує на те, що вона походить від аморфних структур оксиду Cu , які не є активними під час електрохімічної реакції виділення кисню [188].

Як видно з рис. 4.2, температурний відпал досліджуваних плівок оксиду міді на гнучких підкладках викликає зменшення інтенсивності широкої смуги Раманівського розсіювання з частотою близько 600 cm^{-1} . Ця смуга практично зникає для плівок, відпалених при 573 K протягом 10 хвилин (рис. 4.2, крива 5). Це вказує на те, що концентрація дефектів, відповідальних за появу цієї широкої смуги, пов'язаних насамперед з наявністю аморфної фази оксиду міді в досліджуваних плівках, значно зменшується. У той же час ширина

інтенсивного піку при 298 см^{-1} зменшується з 13 см^{-1} для щойно вирощеного зразка до 10 см^{-1} для зразка, відпаленого за вищезгаданих температурних умов.

Таким чином, отримані результати свідчать, що кристалічну та оптичну якість плівок CuO можна значно покращити, якщо їх відпалити при 573 К протягом 10 хвилин. Цікаво відзначити, що подальше збільшення часу відпалу до 30 хвилин викликає появу подвійного піку при 298 см^{-1} . У цьому випадку у піку є два компоненти на частоті 295 (основний) і 298 (перегин) см^{-1} . Було встановлено, що положення піку при 298 см^{-1} сильно залежить від розміру НЧ CuO . Так у [202], [203] встановлено, що для монокристалів положення піку симетрії A_{1g} відповідає частоті 297 см^{-1} . У той же час положення цього піку у випадку НЧ розміром 10 нм становить 282 см^{-1} [202]. Враховуючи цей результат, можна припустити, що відпал плівок CuO при 573 К протягом 30 хвилин (рис. 4.2, крива б) призводить до утворення нанокристалів менших розмірів поряд з уже наявними. Це може статися в результаті перетворення аморфної фази в нанокристалічну під час температурного відпалу зразків.

4.1.3 Дослідження фотопровідності плівок на скляних підкладках

З метою отримання додаткової інформації про зонну структуру плівок оксиду міді були проведені дослідження їх фотоелектричних характеристик. У цьому випадку вимірювали спектри фотопровідності зразків. На рис. 4.3 наведено спектри фотопровідності зняті при $T = 573\text{ К}$ від плівок, відпалених при $T_a = 673\text{ К}$ (крива 1) і 723 К (крива 2). У спектрі фотопровідності (крива 1) спостерігається широкий максимум при 500 нм ($2,48\text{ еВ}$), а також є ознака у вигляді перегину при 618 нм ($2,01\text{ еВ}$), яка позначена стрілкою.

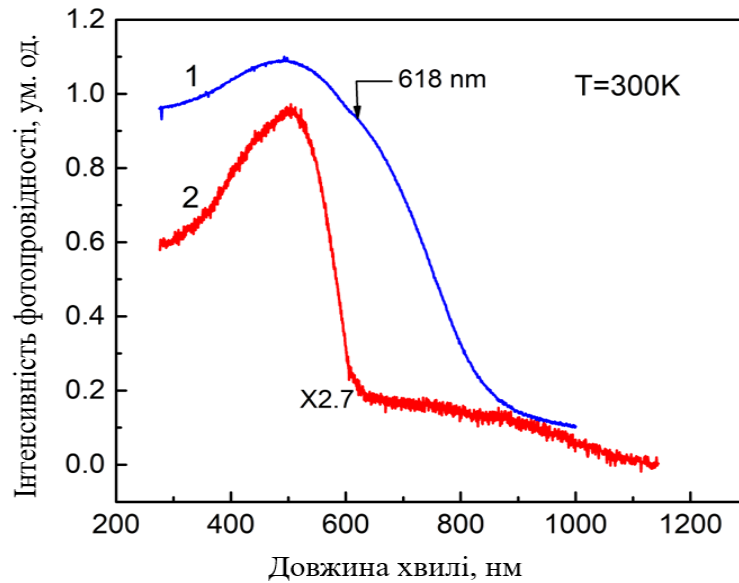


Рисунок 4.3 – Спектри фотопровідності плівок, відпалених при 673 К (крива 1) та 723 К (крива 2)

Встановлено, що енергія максимуму фотопровідності досить близька до значення ширини прямої забороненої зони сполуки Cu_2O ($E_g = 2,41$ eV). Тому можна припустити, що цей максимум фотопровідності пов'язаний з прямими міжзонними переходами саме цієї кристалічної фази.

Водночас поява особливостей спектра фотопровідності при довжині 618 нм (2,01 eV) може бути пов'язана з прямими міжзонними переходами фази CuO , оскільки енергія таких переходів відповідає енергії 1,91 eV. Спектр фотопровідності, отриманий для плівки, відпаленої при температурі 723 К (крива 2), суттєво відрізняється за формою від спектра фотопровідності, представленого кривою 1. Зокрема, інтенсивність фотопровідності значно зменшується в спектральній області вище 600 нм. Згідно з результатами вимірювань поглинання, фотопровідність у цій спектральній області може бути викликана прямими та непрямыми міжзонними переходами, пов'язаними з фазою CuO . Це свідчить про те, що інтенсивність фотопровідності в довгохвильовій області спектру ($\lambda > 650$ нм) значно менша порівняно з плівками, відпаленими при 673 К. Таким чином, це означає, що для зразків, відпалених при 723 К, спостерігається відносно невеликий внесок

кристалічної фази CuO порівняно з таким від фази Cu_2O . Слід зазначити, що отримані результати дуже добре узгоджуються з результатами вимірювань спектрів поглинання та Раманівського розсіювання, а також даними структурних досліджень.

4.1.4 Дослідження спектрів поглинання плівок на скляних підкладках

На рис. 4.4 наведено спектральні залежності коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ невідпалених плівок CuO , та плівок відпалених за різних температур T_a . Видно, що щойно нанесена плівка має найменший коефіцієнт відбиття. З підвищенням T_a цей коефіцієнт зростає. Збільшення коефіцієнта відбиття стає особливо помітним при $T_a \geq 723$ К. Подібний ефект може бути викликаний зменшенням шорсткості поверхні плівки.

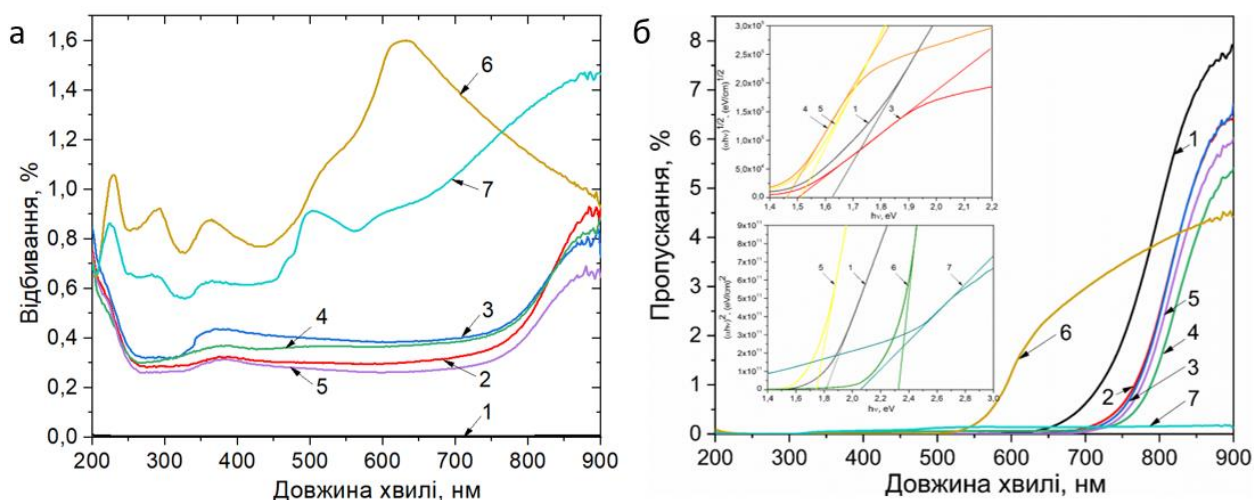


Рисунок 4.4 – Спектри відбиття $R(\lambda)$ (а) та спектри пропускання $T(\lambda)$ (б) невідпалених (1) та відпалених протягом 30 хвилин за температури T_a (К): 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5), 723 (6), 773 (7) плівок CuO . На вставці апроксимація краю поглинання плівок CuO співвідношенням Таука

Це підтверджується спостереженням інтерференційної картини спектрів $R(\lambda)$, яка характерна для зразків, відпалених за температур (723–773) К. З урахуванням положення інтерференційних максимумів і мінімумів спектрів було точно визначено товщину плівок, яка виявилася рівною $d = 0,443$ мкм. Одержані спектральні залежності коефіцієнтів відбиття та проходження світла $R(\lambda)$, $T(\lambda)$ були в подальшому використані нами для розрахунку коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$ досліджуваних плівок.

На рис. 4.5 а,б наведено спектральну залежність коефіцієнта поглинання плівок оксиду міді та криві першої похідної від коефіцієнта поглинання. Крива 1 (рис. 4.5 а) вказує на те, що край поглинання для цих плівок починається приблизно з 1,40 еВ. Враховуючи особливості зонної структури оксиду [204], [205], слід вважати, що поглинання в довгохвильовій області спектру, очевидно, зумовлене оптичними непрямыми дозволенними переходами, оскільки величина E_g у випадку таких переходів становить близько 1,40 еВ.

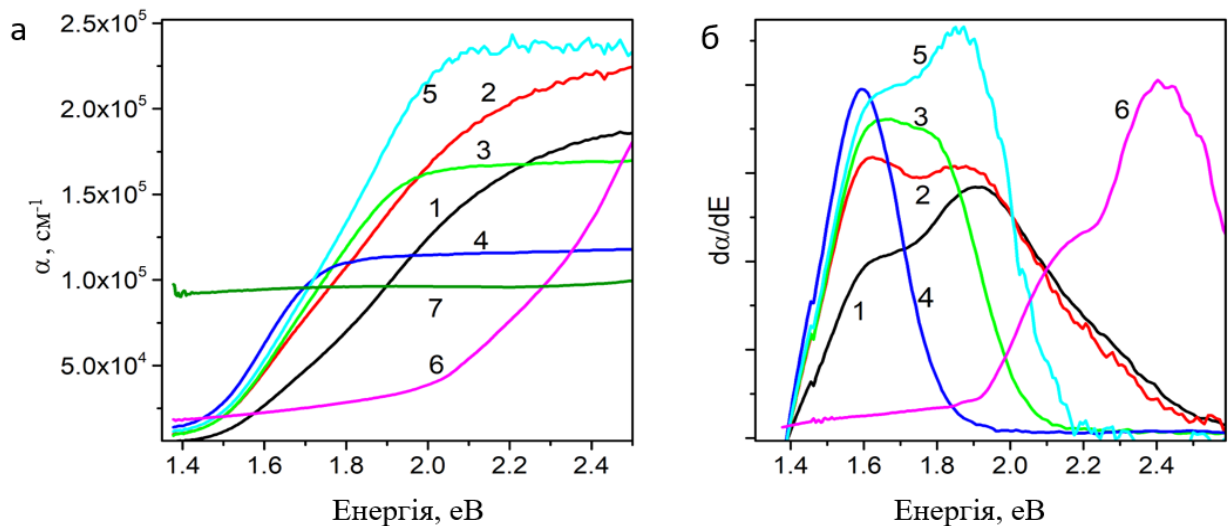


Рисунок 4.5 – Спектральна залежність коефіцієнта поглинання (а) та першої похідної коефіцієнта поглинання (метод АСFD) (б) невідпалених плівок Cu_xO (1), та плівок відпалених при різних температурах 30 хвилин (криві 2-7) T_a , К: 523, 573, 623, 673, 723 і 773 відповідно

З'ясовано, що у короткохвильовій області спектра ($> 1,50$ eV) крутизна краю поглинання значно зростає, що вказує на наявність поглинання за рахунок інших, а саме прямих оптичних переходів. Як показано у [205], значення E_g для прямих оптичних переходів для CuO становить 1,91 eV.

Отримані результати свідчать про те, що при підвищенні температури відпалу край поглинання матеріалу плівок зміщується в довгохвильову область спектра. Слід зазначити, що зміна крутизни краю поглинання може бути викликана зміною кристалічної якості плівок або може відображати різний внесок двох кристалічних фаз (CuO та Cu₂O) у форму краю поглинання.

Як видно з рис. 4.5 а край поглинання плівок, відпалених при температурі (523–673) K, зміщується в довгохвильову сторону зі збільшенням температури відпалу по відношенню до результатів, отриманих для невідпаленого зразка. Крім довгохвильового зсуву, також спостерігається збільшення крутизни краю поглинання. Збільшення розміру кристалічних зерен досліджуваних плівок може зумовлювати характер довгохвильового зсуву краю поглинання, що спостерігається. Слід зазначити, що цей результат узгоджується з даними, представленими в таблиці 3.1, де для кристалографічного напрямку [20-2] розмір ОКР, тобто значення L , зростає від 6,8 нм до 10,4 нм при підвищенні температури відпалу від 523 K до 623 K.

Подальше підвищення температури відпалу до 673 K призводить до зменшення величини L до 7,4 нм, що може бути зумовлено утворенням фази Cu₂O. Ми припускаємо, що низькі енергетичні зсуви краю поглинання при $T_a = 673$ K також зумовлені цією причиною. Слід зазначити, що нанокристаліти, як правило, мають певну дисперсію своїх розмірів, у тому числі тих розмірів, для яких може проявлятися квантово-розмірний ефект. Отже, поглинання таких зразків повинно бути спричинене оптичними переходами за участю нанокристалітів із трохи більшою забороненою зоною, ніж у об'ємного матеріалу. Таким чином, форма краю поглинання ансамблю нанокристалітів різного розміру визначається суперпозицією їх відносних вкладів. Тому зі зменшенням внеску дрібних зерен, яке може відбуватися зі

збільшенням середнього розміру частинок у процесі високотемпературного відпалу плівок, край поглинання плівок буде зміщуватися в довгохвильову сторону спектра. Оскільки крутизна краю поглинання плівок зростає зі збільшенням температури відпалу від 523 К до 623 К, це також свідчить про покращення кристалічної та оптичної якості досліджених зразків у порівнянні з невідпаленими плівками. Результати також показують, що температура відпалу 623 К є найбільш оптимальною для отримання плівок з найбільшим середнім значенням розміру кристалічних нанозерен та характеризуються кращою оптичною якістю. Цей результат узгоджується з даними таблиці 3.1, де показано, що для різних кристалографічних напрямків рівень мікродеформації ϵ є мінімальним у зразках відпалених при $T_a = 623$ К.

Результати дослідження краю поглинання для плівок, відпалених при температурі 723 К, суттєво відрізняються від результатів, отриманих для інших зразків. Тут край поглинання сильно зміщений у короткохвильову сторону. При цьому величина поглинання у спектральній області ($< 2,00$ еВ) значно знижується. Спостерігається помітне збільшення коефіцієнта поглинання у більш довгохвильовій області спектра ($< 1,50$ еВ). Це пов'язано з погіршенням кристалічної та оптичної якості плівок, відпалених за цієї температури.

Однією з причин, яка може викликати таке погіршення кристалічної структури плівок оксиду міді, може бути утворення суміші двох кристалічних фаз, а саме CuO та Cu_2O . Це також узгоджується з наведеними в таблиці 3.1 результатами структурних досліджень, які свідчать про утворення кристалічної фази Cu_2O для плівок, відпалених при температурах 723 К і 773 К, яка є менш стабільною сполукою, ніж CuO . Наявність такої суміші фаз може призвести до збільшення кількості розсіяного світла, що, відповідно, збільшить фон поглинання в області прозорості плівок. З іншого боку, нанозерна Cu_2O мають більше значення прямої дозволеної забороненої зони (близько 2,40 еВ), ніж аналогічне значення для сполуки CuO (1,90 еВ). Таким чином, наявність цих фаз повинна призводити до появи додаткового поглинання в області спектра з енергією вище 2,00 еВ.

4.1.5 Визначення ширини забороненої зони плівок CuO на скляних підкладках методами Таука та ACFD

Для визначення ширини забороненої зони оксидів міді нами використано метод заснований на аналізі першої похідної коефіцієнта поглинання $d\alpha/dE$ сполуки (метод ACFD) [206], [207] та метод апроксимації Таука [208].

На рис. 4.5 б наведено залежності одержані методом ACFD для невідпаленої плівки (крива 1) та плівок, що відпалювалися при різних температурах (криві 2–6). Встановлено, що спектр ACFD невідпаленої плівки (крива 1) є структурованим. Зокрема, на ньому спостерігаються два максимуми при енергії 1,63 еВ і 1,91 еВ. Крім того, також був виявлений сильно затягнутий високоенергетичний край спектру ACFD до 2,60 еВ. Це свідчить про наявність різноманітних електронних процесів, які призводять до формування такого краю поглинання [209]. Ми припустили, що поява першого максимуму при 1,63 еВ, очевидно, зумовлена непрямыми дозволенними міжзонними переходами. Відомо, що енергія такого переходу для CuO відповідає енергії (1,10-1,70) еВ [210]. Другий максимум при 1,91 еВ можна віднести до прямих міжзонних переходів, оскільки його енергія збігається з теоретично отриманим значенням у [205]. Високоенергетичний край ACFD в спектральній області (2,20-2,60) еВ, очевидно, зумовлений електронними процесами, характерними для сполуки Cu_2O . Отже, цей результат свідчить про вміст невеликої кількості фази Cu_2O у невідпаленій плівці.

Температурний відпал плівок викликає наступні зміни в спектрах ACFD. Слід зазначити, що цей спектр, отриманий для плівок, відпалених при температурі 523 К, подібний до такого для невідпаленої плівки. Проте в цьому випадку зростає відносна інтенсивність першого максимуму спектру ACFD при 1,62 еВ. Енергетичне положення другого максимуму зміщується в область низьких енергій і відповідає 1,88 еВ.

Підвищення температури відпалу до 573 К викликає суттєве зменшення інтенсивності спектра ACFD в спектральній області (2,00-2,60) еВ.

Енергетичне положення першого та другого максимумів у цьому випадку відповідає енергії 1,65 eV та 1,77 eV. Подальше підвищення температури відпалу до 623 K призводить до суттєвого звуження спектру ACFD і спостереженню лише першого максимуму при енергії 1,59 eV. Як видно з рис. 4.5 б, плівки, відпалені при $T_a = 673$ K, містять два максимуми при 1,66 eV і 1,86 eV, а також демонструють затягнутий високоенергетичний край спектра ACFD. Слід зазначити, що другий максимум є більш інтенсивним, ніж перший максимум. Спектр ACFD плівок, відпалених при 723 K, суттєво відрізняється від інших спектрів. Він охоплює спектральну область від 1,80 eV до 2,80 eV, а також спостерігаються максимуми при енергіях 1,87 eV, 2,17 eV і 2,41 eV.

Зміну в спектрах ACFD для плівок, відпалених при різних температурах, можна пояснити, припустивши наявність прямих заборонених зоно-зонних переходів для сполуки CuO при енергії приблизно 1,90 eV. Спостереження цих оптичних переходів може бути зумовлене порушенням правил відбору внаслідок присутності фази Cu₂O у плівці CuO. У цьому випадку відбувається локальна деформація нанокристалів. Підвищення температури відпалу приводить до зменшення інтенсивності поглинання, викликаного цими оптичними переходами, оскільки відносний внесок фази Cu₂O зменшується. Таким чином, відпал плівок Cu_xO покращує кристалічну та оптичну якість досліджуваних плівок.

Слід зазначити, що найкращу оптичну якість мають плівки, відпалені при температурі 623 K, у яких практично відсутня кристалічна фаза Cu₂O. Подальше підвищення температури відпалу до 723 K викликає утворення фази Cu₂O, яка стає визначальною. У цьому випадку максимальна слабка інтенсивність при 1,86 eV може бути пов'язана з прямими забороненими переходами, які виникають для фази CuO. У той же час інші максимуми при 2,17 eV і 2,41 eV відповідають прямим забороненим і прямим дозволеним переходам, оскільки ці енергії практично збігаються зі значеннями (2,17 eV та 2,62 eV відповідно), наведеними у [204]. Слід зазначити, що отримані результати вимірювання спектрів поглинання досліджуваних плівок Cu_xO

дуже добре узгоджуються з результатами структурних досліджень. Зокрема, отримані результати дослідження оптичних властивостей плівок добре корелюють з даними їх рентгеноструктурного та Раманівського досліджень, які свідчать про фазовий перехід із фази CuO у Cu₂O трохи вище температури 673 К.

У цьому розділі ми також використали метод Таука для визначення енергій забороненої зони матеріалу [208]. У цьому випадку спектральну залежність будували в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$, $(\alpha h\nu)^{2/3} - h\nu$, а також $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, а лінійну ділянку графіків було екстрапольовано на енергетичну вісь. Значення забороненої зони, отримані методами ACFD і Таука, представлені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Значення енергій забороненої зони плівок Cu_xO, відпалених при різних температурах для різних зоно-зонних переходів.

Тип зоно-зонних переходів / Температура відпалу.	<i>T_a</i> , К					
	Невідп.	523	573	623	673	723
Непряма дозволена зона (eВ). Метод ACFD (CuO).	1,63	1,62	1,65	1,59	1,66	-
Пряма заборонена зона (eВ). Метод ACFD (CuO).	1,91	1,88	1,77	-	1,66	1,87
Пряма заборонена зона (eВ). Метод ACFD (Cu ₂ O).	-	-	-	-	-	2,17
Пряма дозволена зона (eВ). Метод ACFD (Cu ₂ O).	-	-	-	-	-	2,41
Непряма заборонена зона (eВ). Метод Таука (CuO).	1,63	1,50	1,50	1,46	1,51	-
Пряма заборонена зона (eВ). Метод Таука (CuO).	1,81	1,75	1,67	1,55	1,74	-

4.1.6 Дослідження спектрів поглинання плівок CuO на гнучких підкладках

На рис. 4.6 наведено спектри поглинання плівок оксиду міді отриманих на гнучких підкладках невідпалених зразу після осадження (крива 1) та відпалених при температурі 433 К протягом 10, 30 та 60 хвилин (криві 2-4 відповідно). Ці спектри охоплюють спектральний діапазон від 1,10 еВ до 1,80 еВ. Згідно з результатами XRD-вимірів, поглинання зумовлене, головним чином, наявністю моноклінної фази CuO і може бути пов'язане з дозволеними непрямыми оптичними переходами [211]. Слід зазначити, що фонове поглинання в довгохвильовій області спектру зумовлене, насамперед, наявністю в досліджуваних плівках різноманітних власних дефектів і, можливо, неконтрольованих домішкових атомів, а також небажаних кристалічних фаз, які сильно впливають на їх оптичну якість. Відпал таких плівок при $T_a = 433$ К протягом 10 хвилин (крива 2) приводить до деякого покращення їх оптичної якості. Про це свідчить той факт, що для відпалених плівок фон поглинання дещо знижується порівняно з невідпаленими плівками, а крутизна їх краю поглинання помітно зростає. Збільшення часу відпалу до 30 хвилин приводить до подальшого покращення оптичної якості плівок, оскільки значно зменшується фон поглинання (крива 3). Це свідчить про зменшення концентрації власних дефектів у результаті відпалу плівок за таких технологічних умов. Водночас подальше збільшення часу відпалу до 60 хвилин (крива 4) викликає зниження оптичної якості плівок, оскільки збільшується фон поглинання та зменшується крутизна краю поглинання. При цьому його положення практично збігається з положенням краю поглинання невідпалених плівок.

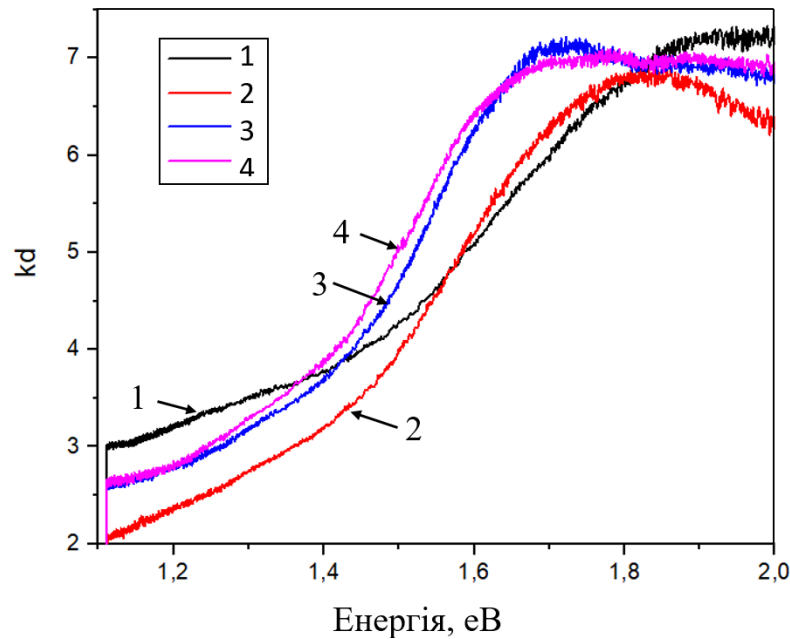


Рисунок 4.6 – Спектри поглинання плівок оксиду міді на гнучких підкладках: після нанесення (крива 1) та відпалених при температурах 433 К протягом 10, 30 і 60 хвилин (криві 2 - 4 відповідно)

Цікаво порівняти результати досліджень оптичної якості наноструктурованих плівок CuO з їх структурними характеристиками наведеними в попередніх розділах (рентгенівські та Раманівські вимірювання). Відповідно до XRD вимірювань, як невідпалені плівки, так і відпалені при $T_a = 433$ К, містять пік відбиття низької інтенсивності, який відповідає кристалографічній площині (110) кубічної фази Cu_2O . Це вказує на те, що ці плівки містять дуже малу кількість фази Cu_2O . Слід зазначити, що інтенсивність піку відбиття (110) плівок, відпалених при $T_a = 433$ К протягом 30 хвилин, є найменшою. У той же час ця інтенсивність для невідпалених і відпалених плівок протягом 60 хвилин практично однакова. Це корелює з тим фактом, що плівки, відпалені при $T_a = 433$ К протягом 30 хвилин, мають найкращу оптичну якість у порівнянні з плівками як після нанесення, так і під час відпалу протягом 10 і 60 хвилин. Таким чином, наявність фази Cu_2O негативно впливає на оптичну якість досліджуваних плівок.

Як показали результати дослідження спектрів Раманівського розсіювання, для досліджуваних плівок існують також інші фактори, які впливають на їх кристалічну та оптичну якість. Зокрема, як показано вище, Раманівські спектри плівок, відпалених при $T_a = 433$ К, містять широку смугу біля 600 cm^{-1} , що пов'язано в першу чергу з наявністю аморфної фази оксиду міді в плівках CuO. Крім того, не виключена також наявність метастабільної CuO₂-подібної фази. Таким чином, присутність цих кристалічних фаз також може погіршити оптичну якість плівок CuO. Отримані результати показують, що час відпалу при температурі $T_a = 433$ К істотно впливає на оптичну якість плівок, а оптимальні технологічні умови при цій температурі відповідають часу 30 хв.

На рис. 4.7 наведено спектри поглинання плівок CuO як невідпаленої (крива 1), так і відпалених при $T_a = 573$ К протягом 10, 30 і 60 хвилин (криві 2-4 відповідно). Видно, що відпал плівок CuO при $T_a = 573$ К протягом 10 хвилин викликає значне (у півтора рази) зниження фону поглинання (крива 2) порівняно з фоном поглинання після напилення (крива 1). У цьому випадку також спостерігається збільшення крутизни краю поглинання. Це вказує на те, що оптична якість плівок покращується за цієї температури та часу відпалу. Слід зазначити, що на дифрактограмах пік від площини (110), пов'язаний з наявністю фази Cu₂O, практично не спостерігається при цих температурах відпалу. У цьому випадку досліджувані плівки містять лише чисту фазу CuO. Таким чином, покращення кристалічної якості плівок супроводжується покращенням їх оптичної якості. Цей висновок також підтверджують результати Раманівських вимірювань.

Збільшення часу відпалу до 30 хвилин викликає довгохвильовий зсув краю поглинання (рис. 4.7). Оптична якість плівок, відпалених при $T_a = 573$ К протягом 30 хвилин (крива 3), дещо погіршується, оскільки їх фон поглинання збільшується порівняно з плівками, відпаленими протягом 10 хвилин. Подальше збільшення часу відпалу викликає незначний зсув краю поглинання у довгохвильову область (крива 4), а фон поглинання практично не змінюється.

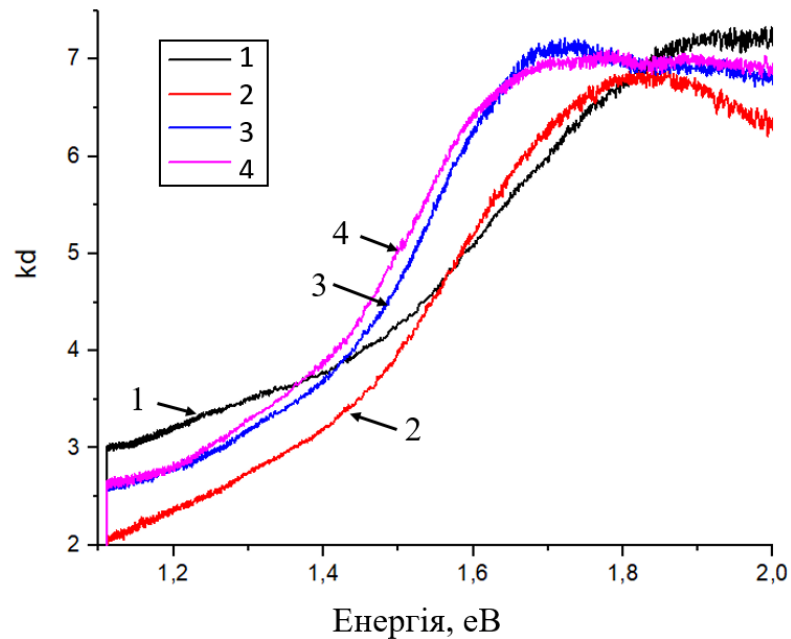


Рисунок 4.7 – Спектри поглинання плівок оксиду міді на поліїміді: після нанесення (крива 1) та відпалених при температурах 573 К протягом 10, 30 і 60 хвилин (криві 2 - 4 відповідно)

Можна припустити, що довгохвильовий зсув краю поглинання може бути зумовлений збільшенням розміру кристалічних зерен досліджуваних плівок. Слід зазначити, що край поглинання, як правило, формується внеском частинок різного розміру. Серед них є кристаліти, розмір яких близький до розміру радіуса екситона. У цьому випадку спостерігається квантово-розмірний ефект, який викликає короткохвильовий зсув краю поглинання. Тому збільшення середнього розміру кристалітів викликає зміщення краю поглинання в довгохвильову область спектра. У той же час представлено вище дослідження Раманівських спектрів плівок, відпалених протягом 30 хвилин, показало (рис. 4.2, крива б), що пік біля частоти 298 см^{-1} демонструє подвійну структуру. Крім піку при 298 см^{-1} спостерігається ще один пік при 295 см^{-1} , що може свідчити про появу кристалітів меншого розміру порівняно з їх розмірами характерними для інших досліджуваних плівок. На перший погляд, цей результат не узгоджується з довгохвильовим зсувом краю поглинання для цих плівок, що пояснюється збільшенням нанокристалічних зерен. Однак цю різницю можна пояснити наступним чином. Перш за все, слід зазначити, що

вимірювання спектрів поглинання дозволяє отримати інформацію про фізичні процеси, пов'язані як з поверхнею плівки, так і з її об'ємом, тобто за всією товщиною плівки. У нашому випадку це 6 мікрон. При вимірюванні Раманівських спектрів інформація одержується біля поверхні плівки на глибині кількох сотень нанометрів [192]. Тому можна припустити, що утворення нанокристалічних зерен меншого розміру, які призводять до появи Раманівського піку при 295 cm^{-1} , може бути пов'язане з тим, що це результат перетворення аморфної фази на поверхні плівки в нанокристалічну фазу за час відпалу 30 хвилин при $T_a = 573 \text{ K}$. Разом з цим, за заданих умов відпалу плівок CuO відбувається збільшення розмірів нанокристалітів у їх об'ємі, що і приводить до довгохвильового зсуву краю поглинання.

Використання екстраполяції лінійної ділянки графіків Таука $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ на енергетичну вісь дає змогу визначити ширину забороненої зони непрямих дозволених міжзонних переходів оксиду (див. рис. 4.8). Крім того, нами також був використаний метод, заснований на різній залежності першої похідної коефіцієнтів поглинання (ACFD) від енергії фотонів у різних областях поглинання напівпровідника [209]. Максимум цієї залежності обумовлений зоно-зонними переходами напівпровідникових матеріалів. Раніше цей метод успішно використовувався для визначення ширини забороненої зони в різних напівпровідниках, у тому числі в плівках оксиду міді [206], [207].

На рис. 4.9 наведені спектри ACFD плівок CuO , як невідпалених, так і відпалених при різних температурах і часі. Отримані результати представлені в табл. 4.3. Як видно з таблиці 4.3, існує різниця між значеннями ширини забороненої зони, отриманими двома різними методами. Це може бути викликано тим, що метод Таука визначає мінімальну енергію, яка відповідає непрямим дозволеним оптичним переходам. У той же час ширина забороненої зони, визначена методом ACFD, зумовлена оптичними переходами між верхом валентної зони і дном зони провідності.

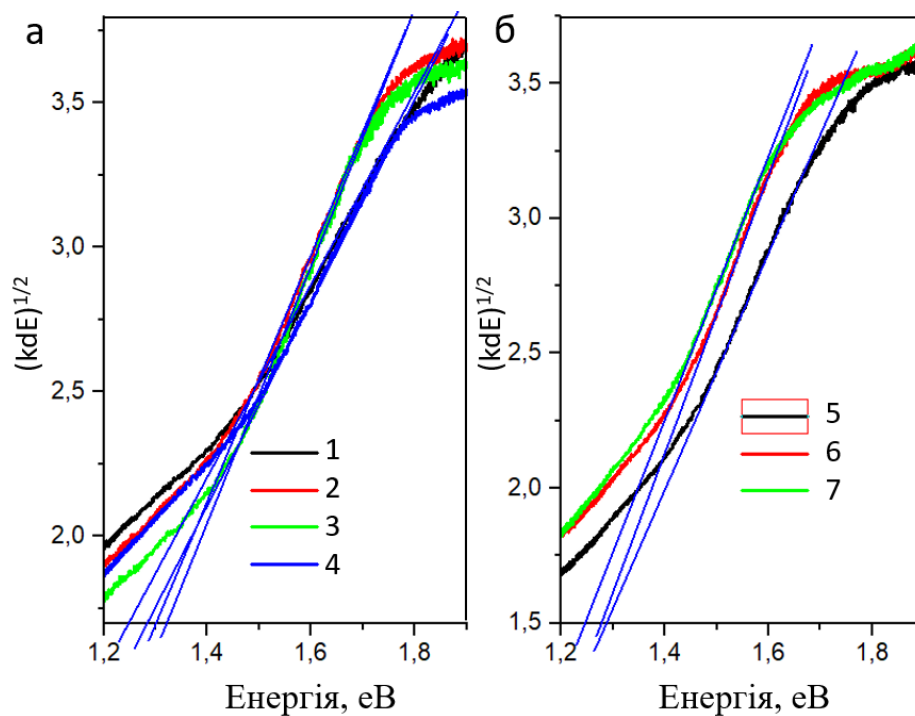


Рисунок 4.8 – Апроксимація краю поглинання плівок CuO на поліїміді за Тауком: після нанесення (крива 1) та відпалених при температурах 433 К (а) і 573 К (б) протягом 10, 30 і 60 хвилин (криві 2 - 7 відповідно)

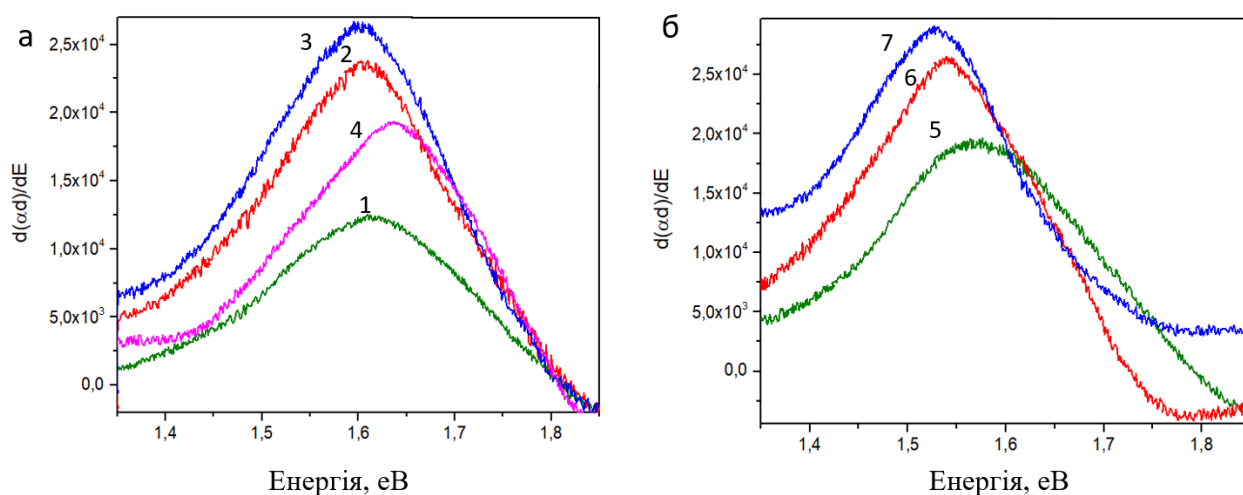


Рисунок 4.9 – Спектральна залежність першої похідної коефіцієнта поглинання плівок CuO на поліїміді, після нанесення (крива 1) та відпалених при температурах 433 К (а) і 573 К (б) протягом 10, 30 і 60 хвилин (криві 2 - 7 відповідно)

Таблиця 4.3 – Значення ширини забороненої зони плівок оксиду міді отриманих на гнучких підкладках та відпалених при різних температурах (T_a), отримані за допомогою методів ACFD і Таука.

T_a/E_g , eВ	Невідп.		$T_a = 433$ К			$T_a = 573$ К		
	t , хв	10	30	60	10	30	60	
Метод ACFD	1,61	1,60	1,60	1,64	1,57	1,54	1,53	
Метод Таука	1,30	1,30	1,29	1,27	1,29	1,29	1,27	

4.2 Оптичні та фотоелектричні характеристики наночастинок і плівок SnS

4.2.1 Спектри Раманівського розсіювання наночастинок і плівок

Для подальшого підтвердження фазової чистоти синтезованих нами НЧ, були проведені їх дослідження методом Раманівської спектроскопії. Ці результати наведено на рис. 4.10. Спектри вимірювались за допомогою спектрометра RENISHAW InVia Reflex при кімнатній температурі. На одержаних спектрах спостерігаються піки з частотами 115 см^{-1} , 185 см^{-1} , 204 см^{-1} , 225 см^{-1} та 314 см^{-1} . При цьому найбільшу інтенсивність має пік з частотою 314 см^{-1} .

Аналіз спектрів від НЧ, одержаних з використанням різних варіантів синтезу описаних раніше, свідчить, що вони мають різний фазовий склад. Так на спектрі від НЧ синтезованих методом 5 (зразок 5) спостерігається один домінуючий пік на частоті 314 см^{-1} , який відповідає моді фононних коливань A_{1g} – сполуки SnS_2 , а також слабкий пік при 115 см^{-1} , що виникає через вібрацію зв'язку між атомами Sn та S.

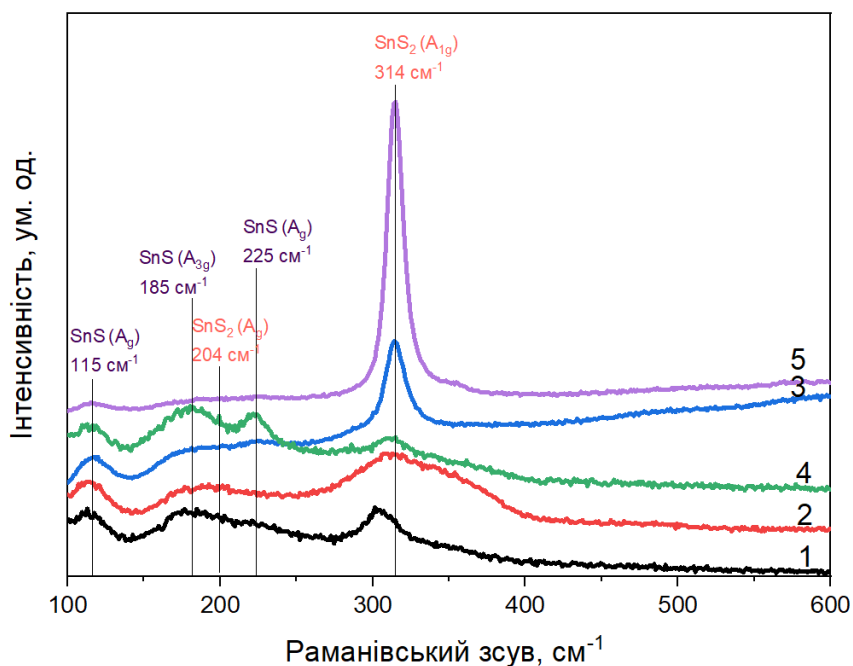


Рисунок 4.10 – Раманівські спектри НЧ Sn_xS_y синтезованих різними методами: синтез в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ (1); синтез в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем Na_2S (2); синтез в ДЕГ при 483 К з осаджувачем $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (3); синтез в ДЕГ при 483 К з осаджувачем Na_2S (4); синтез в ДЕГ при 483 К з осаджувачем $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ (5)

Додаткові піки низької інтенсивності на частотах 115 cm^{-1} , 185 cm^{-1} , 225 cm^{-1} , відповідають модам коливань A_g , A_{3g} , A_g – сполуки SnS , а пік 204 cm^{-1} відноситься до моди A_g – сполуки SnS_2 . Піки 115 cm^{-1} , 185 cm^{-1} , 225 cm^{-1} виникають через міжатомну вібрацію між металом (Sn) та халькогеном (S), а піки 204 cm^{-1} та 314 cm^{-1} можуть бути наслідком внутрішньосфєрової вібрації зв'язків халькоген (S) – халькоген (S).

Таким чином, було підтверджено результати структурних досліджень про те що склад найбільш близький до стехіометрії сполуки SnS мають зразки синтезовані за методом 2 та 3, а до сполуки SnS_2 за методом 5.

Спектри Раманівського розсіювання невідпалених та відпалених плівок SnS , одержаних розпиленням чорнил НЧ синтезованих в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем Na_2S , наведені на рис. 4.11.

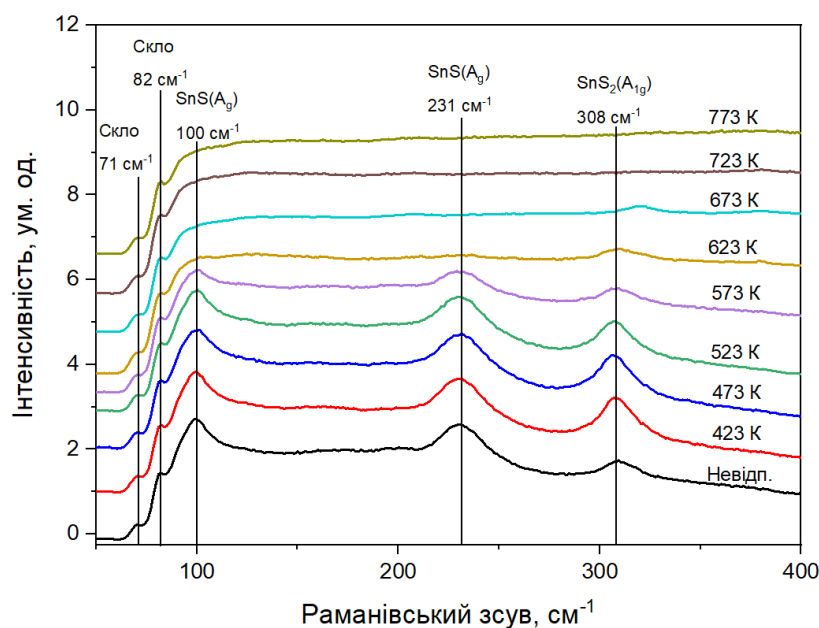


Рисунок 4.11 – Раманівські спектри невідпалених та відпалених при різній температурі плівок SnS

У спектрах невідпаленого зразка спостерігаються п'ять помітних піків, при частотах зміщення (71 ± 1) , (82 ± 1) , (100 ± 1) , (231 ± 1) та (308 ± 2) cm^{-1} . Піки (71 ± 1) cm^{-1} і (82 ± 1) cm^{-1} відповідають відбиттям від скляних підкладок на які наносили плівки. Піки з частотами (100 ± 1) cm^{-1} та (231 ± 1) cm^{-1} є характерними для моди A_g сполуки SnS [212], вони присутні у спектрі невідпаленої плівки та у зразках відпалених при температурі $T_a = (423-573)$ К. Ці піки виникають внаслідок вібрацій хімічних зв'язків між металом (Sn) і халькогеном (S). Пік (308 ± 2) cm^{-1} пов'язаний із вторинною фазою дисульфиду стануму SnS₂ [212], він присутній на спектрах всіх зразків до температур відпалу 723 К. При цьому у невідпаленій плівці його інтенсивність мала, однак збільшується при відпалі зразків. Ця мода обумовлена вібрацією зав'язків халькоген–халькоген [213].

Відповідний Раманівський пік вказує на те, що невідпалені плівки SnS все ж містять невелику кількість вторинної фази дисульфиду стануму SnS₂. Ця різниця між результатами рентгеноструктурного аналізу та Раманівської спектроскопії може бути пов'язана з тим, що в осадженій плівці фаза SnS₂ присутня в малій кількості, яка не відображається на дифрактограмах. Однак, оскільки раманівська спектроскопія є дуже чутливим методом, відповідна

фаза, яка, на нашу думку, в основному ще і знаходиться на поверхні зразків, добре виявляється.

Слід відзначити, що форма одержаних Раманівських спектрів слабо змінюється при відпалі плівок при температурі $T_a < 623$ К, при цьому в основному спостерігалось зменшення інтенсивності піків, що виявляються. При більш високих температурах форма спектрів суттєво змінюється, однак піків фази SnO_2 на них виявлено не було, оскільки вони в основному дають відбивання при частоті зміщення вищій 600 cm^{-1} .

4.2.2 Дослідження наночастинок методом фотолюмінесценції

Результати попередніх структурних та Раманівських досліджень показують, що НЧ, синтезовані в триетаноламіні при 293 К з осаджувачем Na_2S , мають найкращу кристалічність і стехіометрію та відповідають орторомбічній фазі SnS . В результаті вони були використані для осадження нанокристалічних плівок SnS для подальших оптичних досліджень за допомогою низькотемпературної ФЛ. Такі вимірювання є дуже чутливими неруйнівними методами отримання інформації про наявність вторинних фаз.

На рис. 4.12 наведено спектр ФЛ плівок SnS , отриманий при температурі рідкого гелію із застосуванням збудження довжиною хвилі $\lambda = 274$ нм. Аналіз структури отриманого спектру показує, що інтенсивна смуга ФЛ при 717 нм (1,73 еВ), очевидно, зумовлена зоно-зонними переходами основної фази SnS . Низько інтенсивна смуга ФЛ при (585-615) нм, наявність якої залежить від місця локального збудження досліджуваної плівки, може бути пов'язана з процесами випромінювальної рекомбінації в SnS . У цьому випадку такі процеси включають стани дефектів, якими можуть бути вакансії Sn або міжвузлові атоми S. Обидва власні дефекти утворюють енергетичні рівні акцепторного типу. Інша інтенсивна смуга ФЛ при 450 нм може бути пов'язана із забрудненням плівки киснем і утворенням сполуки SnO_2 .

Природа цієї смуги, очевидно, зумовлена процесами радіаційної рекомбінації за участю розтягнутих хімічних зв'язків на поверхні НЧ SnO₂. Залежність енергетичного положення цієї смуги від місця збудження, очевидно, пов'язана з різним ступенем деформації кристалітів SnO₂. Низько інтенсивна смуга ФЛ при 538 нм може бути пов'язана з випромінюванням сполуки SnO₂, за яке відповідають іонізовані вакансії кисню. Поява смуги ФЛ в спектральній області (585-615) нм може свідчити про наявність домішкової вторинної фази SnS₂, ширина забороненої зони якої становить (2,00-2,40) еВ. У цьому випадку така смуга може бути зумовлена процесами рекомбінації за участю енергетичних зон.

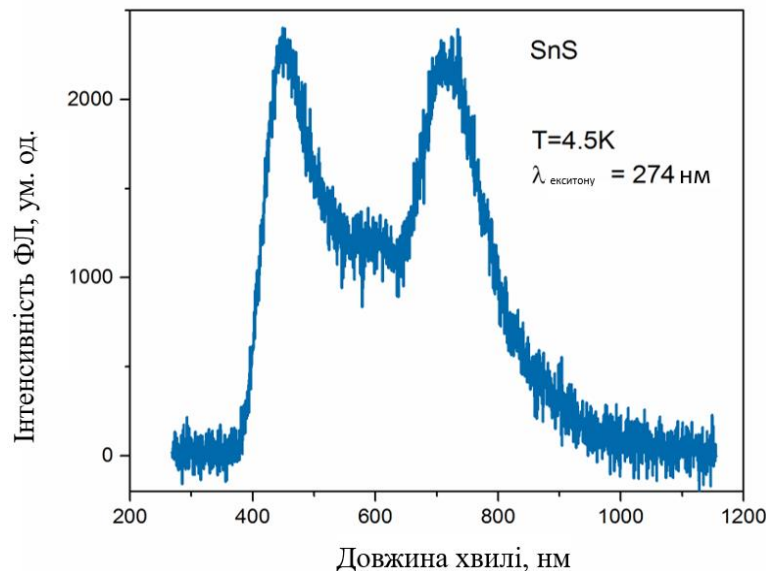


Рисунок 4.12 – Спектр ФЛ від плівок SnS одержаний при $T = 4,5$ К за умови збудження світлом з довжиною хвилі $\lambda = 274$ нм

На рис. 4.13 наведено спектр ФЛ НЧ SnS, отриманий при температурі рідкого гелію із застосуванням збудження довжиною хвилі $\lambda = 397$ нм. У разі використання такого збудження була виявлена смуга ФЛ при 1196 нм, поява якої, очевидно, свідчить про наявність в НЧ домішкової вторинної фази Sn₂S₃.

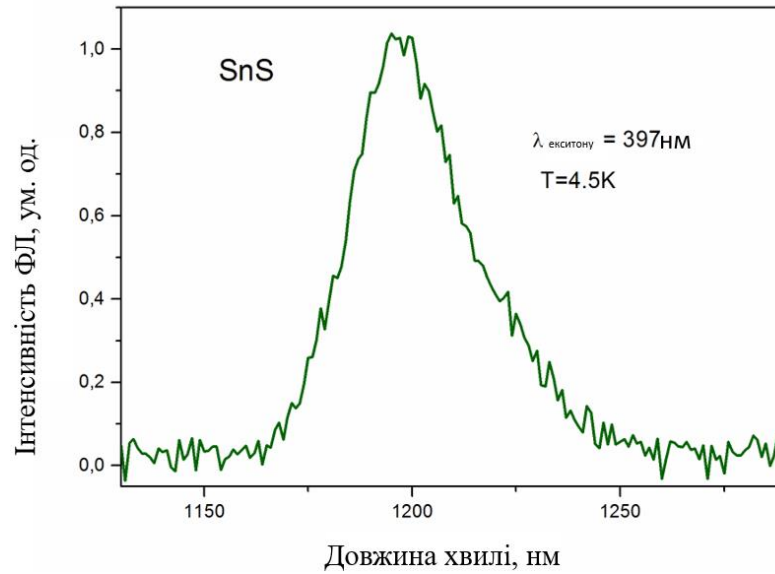


Рисунок 4.13 – Спектр ФЛ від плівок SnS, одержаний при $T = 4,5 \text{ K}$ за умови збудження світлом з довжиною хвилі $\lambda = 397 \text{ нм}$

4.2.3 Оптичні характеристики плівок SnS

На рис. 4.14 а наведені спектральні залежності коефіцієнтів пропускання $T(\lambda)$ плівок SnS. Розраховані з їх використанням спектри поглинання зразків представлені на рис. 4.14 б. Відомо, що оптичне поглинання напівпровідникового матеріалу має крутий край поглинання, який виникає внаслідок оптичних переходів між валентною зоною та зоною провідності [214]. Саме такий вигляд мали одержані криві. Встановлено, що найбільший коефіцієнт поглинання спостерігався для зразків відпалених при температурі 573 К, найменший для відпалених при 723 К.

Оскільки в літературі широко використовується метод визначення ширини забороненої зони напівпровідникових матеріалів шляхом апроксимації довгохвильового краю фундаментального поглинання [214], то аналогічна апроксимація Гаука була проведена нами для досліджених плівок SnS. Результати цієї апроксимації, представлені у таблиці 4.4 та для випадку прямозонного матеріалу на рис. 4.15 а. Для визначення E_g матеріалу також використано метод ACFD (рис. 4.15 б).

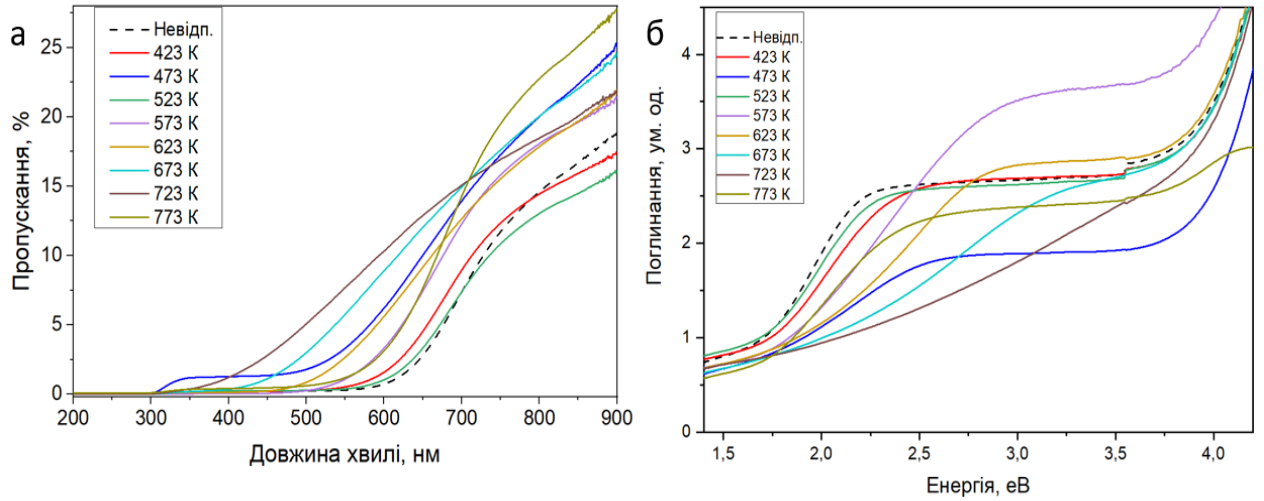


Рисунок 4.14 – Спектри пропускання $T(\lambda)$ (а) та поглинання (б) щойно нанесених та відпалених плівок SnS

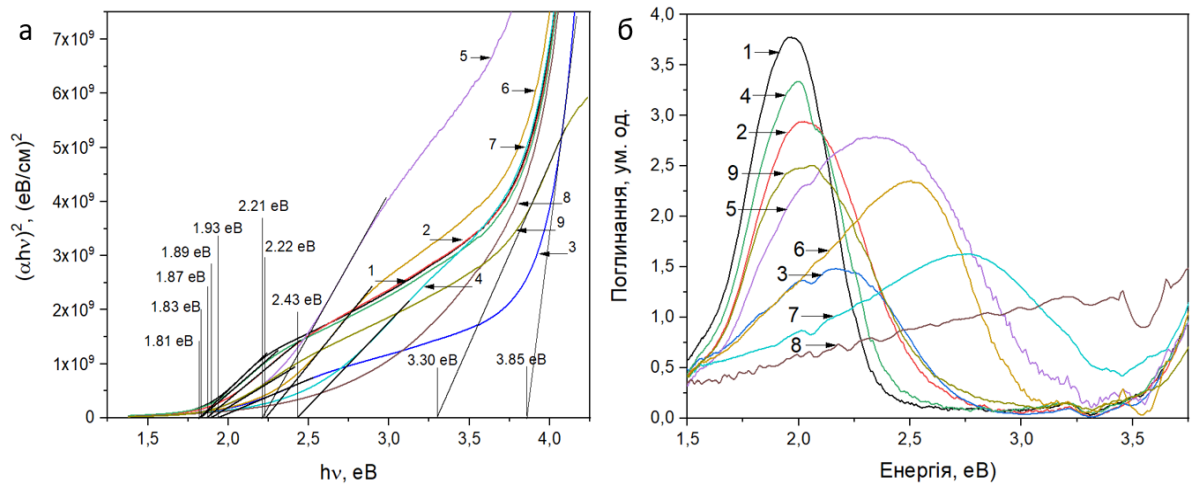


Рисунок 4.15 – Апроксимація Таука спектрів поглинання для прямозонного матеріалу (а) та перша похідна від коефіцієнта поглинання за енергією $d\alpha/dE$ (б) для невідпалених (1) і відпалених при різній температурі T_a , К: 423 (2), 473 (3), 523 (4), 573 (5), 623 (6), 673 (7), 723 (8), 773 (9) зразків

Таблиця 4.4 – Результати визначення ширини забороненої зони матеріалу різними методами

Зразок, T_a , К	E_g , eВ			
	Апроксимація Таука для прямозонного матеріалу	Апроксимація Таука для непрямозонного матеріалу	Метод ACFD	
SnS				
Невідп.	1,42	1,81	1,58	1,95
423	1,60	1,87	1,59	2,04
473	1,62	1,93	1,53	2,11
523	1,48	1,83	1,57	1,98
573	1,97	2,21	1,76	2,31
623	1,80	2,22	1,85	3,46
673		2,43	1,92	2,66
SnO ₂				
723		3,85	2,08	
773	1,89	3,30	1,59/2,63	1,95

Як видно з таблиці 4.4, спостерігається різниця між значеннями ширини забороненої зони E_g одержаними двома використаними методами. Як вже вказувалося, це пов'язано з тим, що метод Таука дозволяє визначити мінімальну енергію, яка відповідає непрямим дозволеним оптичним переходам сполуки [214]. У той же час E_g , визначена методом ACFD, зумовлена оптичними переходами між верхом валентної зони і низом зони провідності [215].

З таблиці видно, що ширина забороненої зони матеріалу зростає при збільшенні температури відпалу до 473 К. Вище цієї температури вона починає зменшуватися, що очевидно обумовлено покращенням структурної якості таких зразків. Однак, вже при $T_a = 573$ К в плівках відбуваються процеси, що ведуть до подальшого збільшення забороненої зони матеріалу.

Подібне збільшення ширини забороненої зони SnS від 1,30 до 1,42 eV спостерігали автори [160] при відпалі до 623 K електроосаджених плівок SnS. Для визначення E_g матеріалу автори використовували лінійну апроксимації кривих в координатах $(\alpha h\nu)^{2/3} - E$, що характерним для прямих заборонених переходів. При температурі відпалу вищій 723 K наші зразки мали значення E_g характерні для сполуки SnO₂.

4.3 Вплив легування Al на фотолюмінісцентні характеристики наночастинок та плівок ZnO

На рис. 4.16 представлено спектр ФЛ від нелегованих НЧ ZnO, отриманий при $T = 77$ K. Як видно з рисунку, у спектрі спостерігається інтенсивна смуга при 416 нм, короткохвильове крило якої проявляє особливості при 372,0 та 362,5 нм. Їх поява, очевидно, зумовлена рекомбінаційними процесами за участю нижньої та верхньої поляритонних гілок, оскільки вони є енергетично близькими до випромінювання вільного А-екситону в ZnO (367,2 нм). З іншої сторони, ФЛ, що спостерігається в спектральній області з $\lambda < 362$ нм може бути зумовлена рекомбінаційними процесами із участю електронів зони провідності та дірок валентної зони.

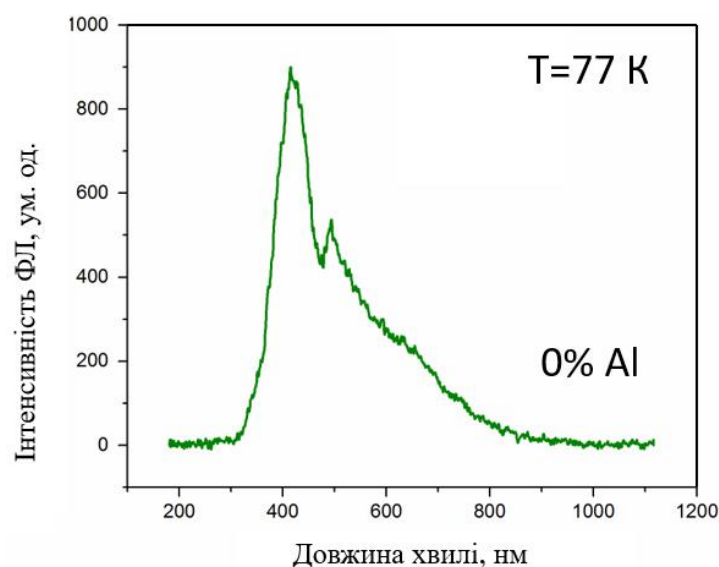


Рисунок 4.16 – Спектр ФЛ від нелегованих НЧ ZnO знятий при $T = 77$ K

Інтенсивна смуга ФЛ при 416 нм може бути пов'язана із рекомбінаційними процесами з участю дефектних станів НЧ ZnO, які, можливо, відповідають поверхневим станам. Інша смуга при 494,5 нм (2,51 еВ) є близькою за енергією до смуги ФЛ, що відповідає випромінюванню з участю дефектів типу вакансій Zn. Окрім того, у спектрі ФЛ також видно широку розмиту смугу в області поблизу 620 нм (2,0 еВ). Поява такої смуги ФЛ може бути зумовлена рекомбінаційними процесами за участю рівня дефектів типу вакансій кисню.

На рис. 4.17 наведено спектри ФЛ від НЧ ZnO легованих алюмінієм з різною концентрацією (1, 2, 3 та 5 ат. %). Найбільш інтенсивною в спектрі ФЛ від зразка одержаного з прекурсору з 1 ат. % Al є лінія при довжині хвилі 397,5 нм (рис. 4.17 а). Слід відмітити, що така лінія при 395 нм спостерігалась для НЧ, легованих Al у [216]. Вона приписується рекомбінації електронів із локалізованих рівнів, що лежать нижче зони провідності, та дірок валентної зони.

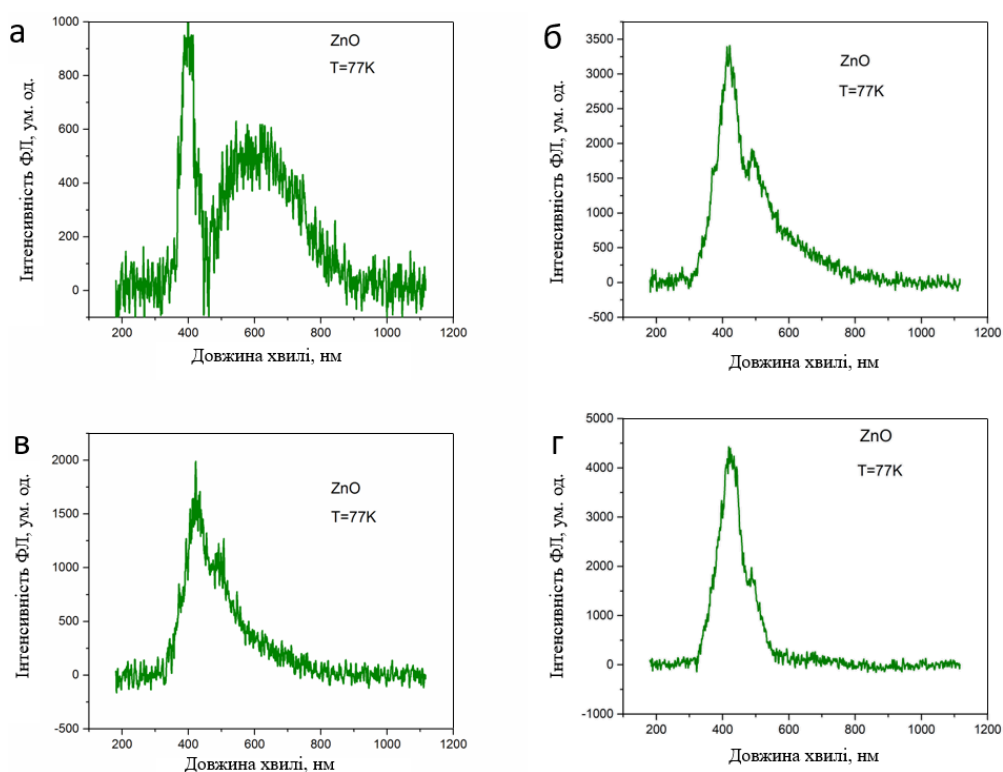


Рисунок 4.17 – Спектри ФЛ від НЧ ZnO одержаних з прекурсору, що містив концентрації Al - 1 ат. % (а), 2 ат. % (б), 3 ат. % (в), 5 ат. % (г)

Окрім цього, у спектрі ФЛ спостерігається широка смуга при 620 нм, яка, як вже відмічалось раніше, відповідає рекомбінаційним процесам із участю вакансії кисню. Не виключена присутність у даній області також іншої смуги при 550 нм, яка пов'язана із іншим структурним дефектом, а саме міжвузельним атомом кисню.

Спектр ФЛ від НЧ, легованих Al з більшою концентрацією (2 ат. %) наведений на рис. 4.17 б, тут найбільш інтенсивна лінія знаходиться при довжині хвилі 419,5 нм. Слід відмітити, що така лінія ФЛ також проявлялась для нелегованих НЧ ZnO (при 416 нм). Різниця в енергетичному положенні даної лінії для різних НЧ може свідчити про те, що таке свічення визначається участю в рекомбінаційних процесах поверхневих станів, енергія яких залежить від деформації НЧ. При легуванні алюмінієм домішкові атоми розташовуються не лише в об'ємі НЧ, оскільки розчинність елементів III групи в напівпровідниках групи A_2B_6 складає менше 1 ат. %. Тому, при більш високих рівнях легування значна кількість домішкових атомів розташовується на поверхні НЧ або на границях кристалічних зерен. Це, безумовно, повинно приводити до деформації ґратки НЧ, величина якої буде визначатися концентрацією домішкових атомів алюмінію, що, у свою чергу повинно впливати на енергію поверхневих станів. Спостереження смуги при 495 нм зумовлене рекомбінаційними процесами за участю акцепторного рівня, а саме вакансії цинку. Смуга ФЛ в області 600 нм в явному виді не спостерігається, що може свідчити про меншу концентрацію вакансій кисню у досліджуваному зразку в порівнянні із НЧ, легованими 1 ат. % алюмінію.

На рис. 4.17 в представлено спектр ФЛ від НЧ ZnO легованих Al (3 ат. %), де найбільш інтенсивною є смуга ФЛ при 423,5 нм. Це свідчить про те, що для всіх досліджуваних зразків, як нелегованих, так і легованих алюмінієм, поверхневі стани є визначальними в прояві рекомбінаційних процесів. Смуга ФЛ при 492,5 нм має незначну інтенсивність, що свідчить про наявність у даних зразках відносно невеликої кількості дефектів типу вакансій цинку. Також в спектрі проявляється вузька смуга при 373,5 нм (3,33 eV). Як було

відмічено в роботі [217], природа такої лінії випромінювання залишається все ще не до кінця з'ясованою. Вона може відповідати зв'язаним на донорі екситонам, переходам із участю власних точкових дефектів та екситонам зв'язаним на протяжних дефектах типу дислокацій. У результаті всесторонніх досліджень було встановлено, що інтенсивність даної лінії сильно залежить від наявності бар'єрів між інтерфейсами. Тому, враховуючи це автори [217] пояснили дану лінію як таку, що зумовлена випромінюванням екситонів зв'язаних поблизу поверхні та границь розділу кристалічних зерен.

На рис. 4.17 г показано спектр ФЛ від НЧ, легованих 5 ат. % Al. У даному випадку спектр визначається практично однією смугою при 422,5 нм. Інша більш слабка за інтенсивністю смуга спостерігається при 486,5 нм (2,549 еВ). Слід вважати, що поява цієї смуги зумовлена присутністю вакансій цинку. Також слід вказати на можливу присутність лінії ФЛ при 372 нм.

Спектр ФЛ для НЧ ZnO, легованих 7 ат. % Al наведений на рис. 4.18 а, тут проявляється лінія при довжині хвилі 371,5 нм та смуга при 420,5 нм. На рис. 4.18 б представлено спектр ФЛ від НЧ ZnO, одержаних з прекурсору, що містив 10 ат. % Al.

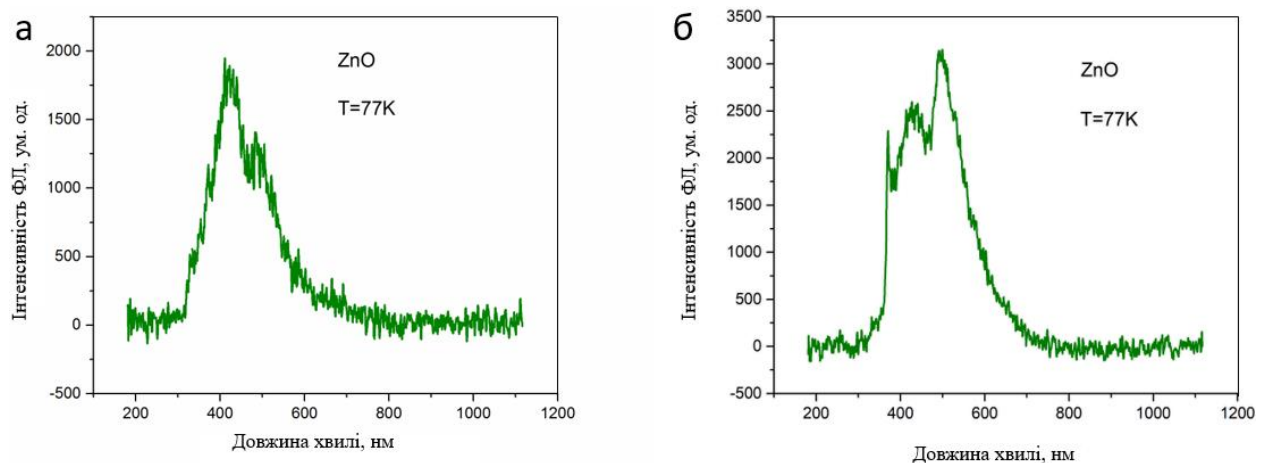


Рисунок 4.18 – Спектри ФЛ від НЧ ZnO одержаних з прекурсору, що містив концентрацією Al - 7 ат. % (а), 10 ат. % (б)

На спектрі проявляється відносно вузька найбільш короткохвильова лінія випромінювання при 370,5 нм, яка, аналогічно деяким попереднім зразкам, може бути пов'язана із випромінюванням екситонів локалізованих на поверхні НЧ або на границі кристалічних зерен. Деяка відмінність в енергетичному положенні даної лінії, можливо, свідчить про зміну енергії зв'язку таких екситонів або енергії їх формування у результаті сильного легування атомами алюмінію, оскільки останні, в основному, розташовуються саме в цих кристалічних областях.

Висновки до розділу 4

1. Для зразків Cu_xO на скляних підкладках встановлено, що енергії непрямих дозволених і прямих заборонених міжзонних переходів у фазі CuO залежать від температури відпалу і відповідають значенням енергії (1,59–1,66) еВ і (1,77–1,91) еВ відповідно. У випадку фази Cu_2O енергії прямих дозволених і прямих заборонених переходів становлять 2,17 еВ і 2,41 еВ відповідно. Виявлені оптичні характеристики плівок відображають результати, що відповідають даним, отриманим під час рентгеноструктурного та Раманівського аналізу. Ці дані вказують на зміну фази з CuO на Cu_2O при температурі відпалу зразків, дещо вищій за 673 К.

2. Показано, що плівки оксиду міді на гнучкій поліімідній підкладці відпалені при 573 К за час 30 хв мали найкращу оптичну якість. Це може бути викликано зменшенням концентрації власних дефектів у результаті відпалу плівок за таких технологічних умов. Цей висновок також підтверджується результатами вимірювання спектрів поглинання тонких шарів. При цьому зменшується фонове поглинання і збільшується крутизна краю поглинання зразка. Крім того, передбачається, що поряд з уже існуючими НЧ утворюються нанокристаліти менших розмірів. Це може бути обумовлено перетворенням аморфної фази на поверхні плівок у нанокристалічну під час температурного відпалу. Встановлено, що ширина забороненої зони матеріалу досліджуваних плівок оксиду міді дорівнює (1,53-1,64) еВ.

3. Проведені дослідження НЧ SnS синтезованих за методом 2 показали, що інтенсивна смуга ФЛ при 717 нм (1,73 еВ), зумовлена зона-зонними переходами основної фази SnS . Смуга ФЛ в області (585-615) нм може свідчити про наявність слідів домішкової вторинної фази SnS_2 , ширина забороненої зони якої знаходиться при (2,00-2,40) еВ.

4. Оптичні дослідження вже відпалених плівок SnS показали, що спектри поглинання досліджуваних зразків охоплюють широкий спектральний діапазон від 1,5 до 4,5 еВ, що зумовлено наявністю у зразках двох фаз SnS та

SnO_2 . Визначено енергії міжзонних переходів фаз SnS та SnO_2 та їх залежність від температури відпалу. Оптичні результати вказують на те, що не вдалося повністю позбавитись домішкових фаз при відпалі, але зразок відпалений при температурі 523 К був найбільш близьким до чистої орторомбічної фази SnS . У ньому спостерігалось збільшення поглинання світла та він має ширину забороненої зони 1,83 eV, що відповідає фазі SnS .

5. У результаті проведених досліджень отримано спектри ФЛ від НЧ ZnO , легованих алюмінієм з концентрацією 1, 2, 3, 5, 7, 10 ат. %. Спектри від зразків з концентрацією 5, 7, 10 ат. % показують на присутність в них високого рівня власних дефектів - вакансій цинку. Ці результати співпадають із даними структурних досліджень. Найкращі характеристики мав зразок з 3 ат. % Al. Його спектр містив інтенсивну смугу ФЛ при довжині хвилі 492,5 нм, що свідчить про наявність у зразках незначної кількості дефектів типу вакансій цинку. Крім того, у спектрі спостерігається вузька смуга при 373,5 нм (3,33 eV), вона відповідає екситонам, зв'язаним поблизу поверхні та меж кристалічних зерен, а її інтенсивність сильно залежить від наявності бар'єрів між інтерфейсами. Таким чином, результати досліджень дозволяють зрозуміти важливі аспекти ФЛ НЧ ZnO і відкривають нові можливості для їхнього використання у різних галузях, зокрема в сонячній енергетиці та електроніці.

РОЗДІЛ 5

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЦИНКУ ТА МІДІ

5.1 Вплив температури відпалу на структурні та субструктурні характеристики багатошарової структури ІТО/ZnO(1ат.%Al)/*n*-ZnO/*p*-CuO

У наш час для створення різноманітних приладів електроніки все частіше використовуються гетеропереходи. Однак для цього потрібен підбір матеріалів з подібними кристалічними типами, близькими періодами ґратки та коефіцієнтами лінійного розширення [218]. Якщо невідповідність ґраток матеріалів гетеросистеми перевищує 4 %, то її характеристики повністю визначаються поверхневими станами на міжфазній поверхні [219], [220]. Це суттєво погіршує робочі властивості відповідних приладів.

Ефективність перетворення сонячної енергії СЕ на основі гетеропереходів *n*-ZnO / *p*-Cu₂O у наш час не перевищує 1,53 % [221], в той час як для приладів з переходом *n*-ZnO / *p*-CuO одержані значення ефективності, що сягають лише 3,83 % [17]. Це пов'язано зі значною невідповідністю періодів ґратки цих оксидів та утворенням на інтерфейсі міжфазних станів з великою концентрацією. Разом з тим в роботі [222] була показана перспективність використання переходів ZnO / CuO в електроніці та фотоперетворювальній техніці. Відповідно до особливостей кристалічних ґраток цих матеріалів (CuO, моноклінна ґратка з періодами $a = 0,4684$ нм, $b = 0,3425$ нм, $c = 0,5129$ нм, ZnO, гексагональна ґратка з періодами $a = 0,3249$ нм, $c = 0,5206$ нм) існує можливість створення практично бездефектної системи на їх основі. При цьому необхідно здійснити орієнтований ріст плівок CuO на поверхні кристалітів ZnO, поєднавши грань (100) оксиду міді з гранню (101) оксиду цинку [222]. Нажаль, у випадку гетеропереходу *n*-ZnO / *p*-Cu₂O міжфазна границя

скоріше за все завжди залишається високодефектною і потрібно вводити проміжні шари, що узгоджують кристалічні ґратки контактуючих матеріалів. Тому нами в першу чергу вивчалися гетеропереходи ZnO / CuO.

На основі раніше розроблених хімічних методів нанесення одношарових плівок в роботі були створені прототипи функціональних елементів електроніки, які базуються на гетероструктурах між оксидними матеріалами. У цьому розділі представлені результати досліджень структурних, оптичних та електричних характеристик багатошарових структур з переходом n -ZnO/ p -CuO. Згідно з літературним оглядом, такі гетеропереходи можуть мати застосування у виробництві ультрафіолетових та газових детекторів, прозорих у видимому спектрі СЕ, електрохімічних суперконденсаторів і багатьох інших приладів [223]–[225]. На рис. 5.1 зображено схематичну структуру створених багатошарових систем з гетеропереходом n -ZnO/ p -CuO.

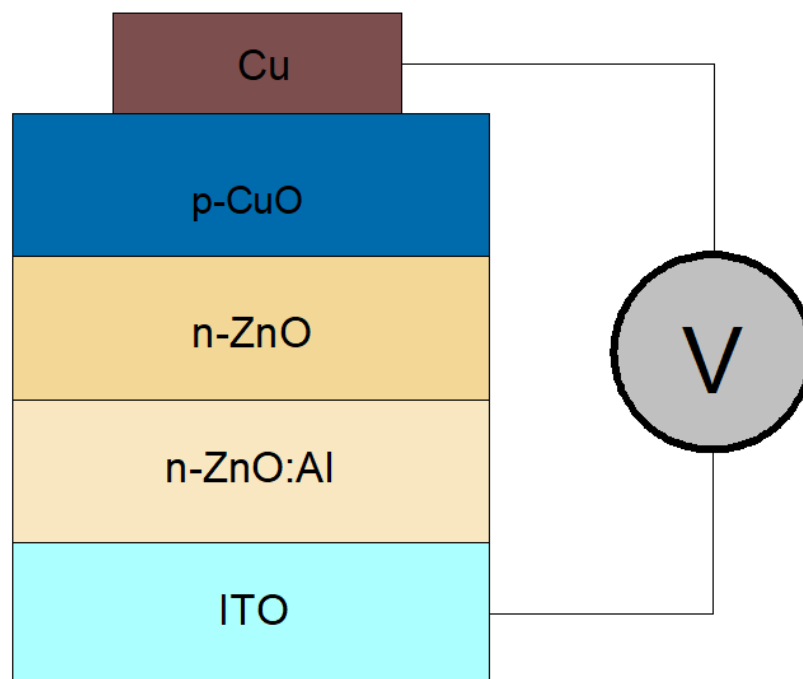


Рисунок 5.1 – Схематичне зображення багатошарової структури
ITO/ZnO(1ат.%Al)/ n -ZnO/ p -CuO

Напівпровідникові шари були нанесені по чергово на скляну підкладку з підшаром ІТО за допомогою хімічного методу розпилення чорнил. В результаті були отримані багатошарові структури, що складались з шару оксиду цинку з додаванням алюмінію (ZnO (1 ат. % Al)), шару нелегованого оксиду цинку з електронною провідністю ($n-ZnO$) та шару оксиду міді з дірковою провідністю ($p-CuO$). Для вимірювань електричних властивостей, на поверхню шару CuO наносилися мідні контакти методом вакуумного випаровування, у той час як в якості нижнього електроду використовувався шар ІТО. Для оптимізації характеристик структур вони піддавалися відпалу у вакуумі протягом різних періодів часу при різних температурах. Одержана багатошарова структура є функціональним прототипом тонкоплівкового СЕ. Відповідне зображення створеного прототипу наведено на рис. 5.2 а, на рис. 5.2 б представлено прилад для вимірювання ВАХ гетеропереходів в автоматизованому режимі.

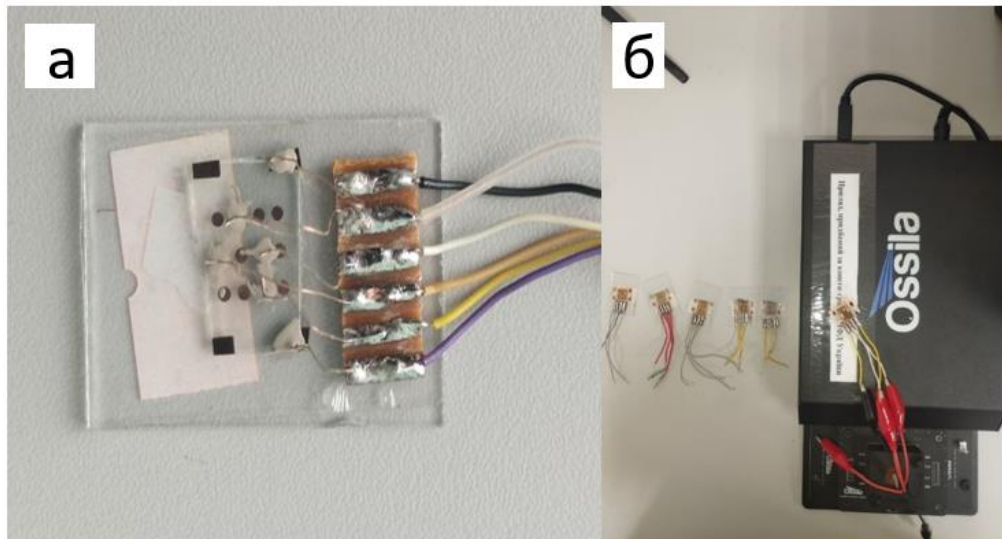


Рисунок 5.2 – Функціональний прототип СЕ з конструкцією ІТО/ ZnO (1ат.%Al)/ $n-ZnO$ / $p-CuO$ (а) та прилад Ossila для вимірювання ВАХ (б)

Для отриманої серії багатошарових зразків було проведено рентгенодифрактометричні дослідження. На рис. 5.3 представлені дифрактограми від таких структур, відпалених при різних температурах.

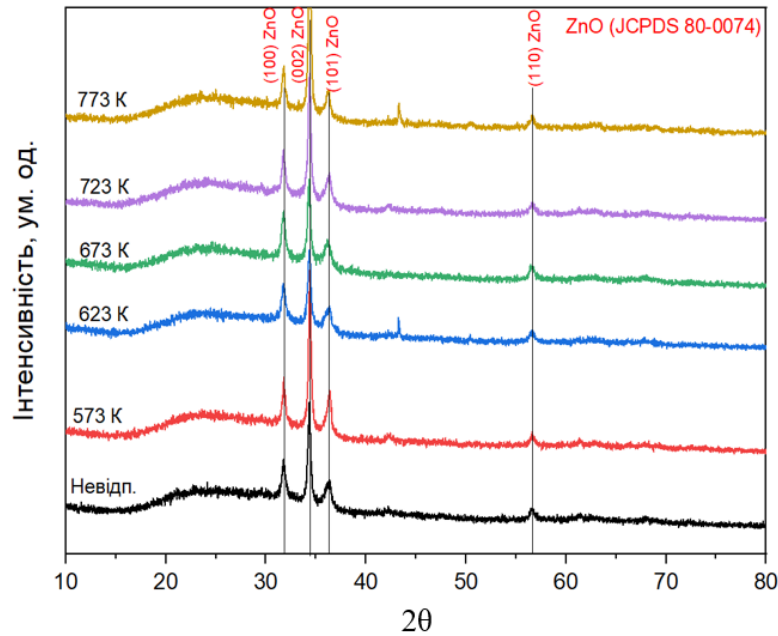


Рисунок 5.3 – Дифрактограми від багатошарових структур ІТО/ZnO(1ат.%Al)/*n*-ZnO/*p*-CuO відпалених при різній температурі T_a (К): невідпалена (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5), 773 (6)

На дифрактограмах від досліджених зразків спостерігалися піки, які відповідають відбиванням від кристалографічних площин (100), (002), (101) та (110) гексагональної фази ZnO. При цьому домінувальним за інтенсивністю на дифрактограмах був пік (002). Дифрактометрично фаза CuO у багатошарових структурах не виявлялася, оскільки плівки оксиду міді були тонкими, але їх існування підтверджено методом Раманівської спектроскопії.

На основі положення дифракційних піків та їх півширини нами в подальшому було розраховано структурні та субструктурні характеристики шару ZnO у багатошаровій структурі з використанням співвідношень наведених у методиці. Результати визначення періоду ґратки матеріалу плівок ZnO за положенням відбивань від кристалографічних площин (100), (002) та (101) наведені на рис. 5.4.

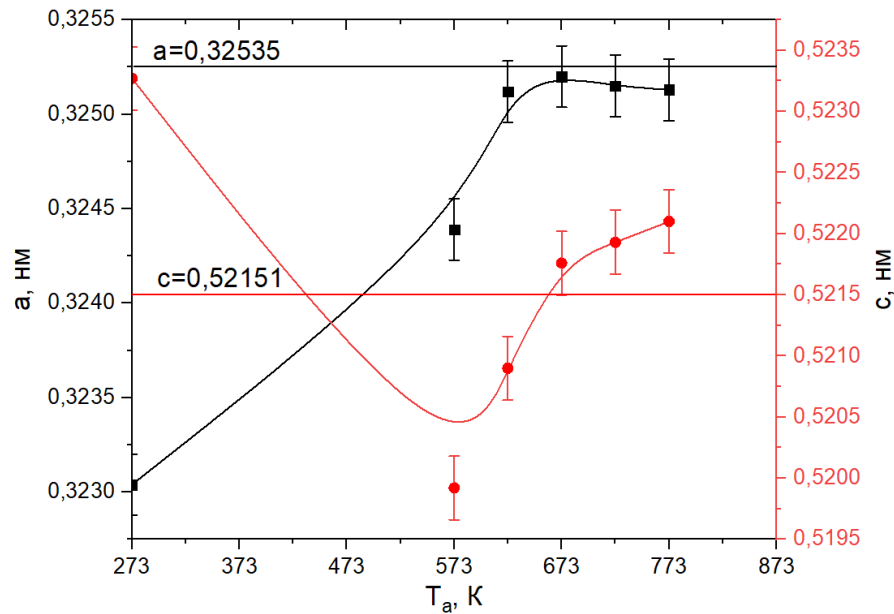


Рисунок 5.4 – Залежність сталих ґратки a та c шару ZnO у складі багат шарової структури ITO/ZnO(1ат.%Al)/n-ZnO/p-CuO від температури відпалу T_a . Горизонтальні лінії довідникові значення характерні для стехіометричного матеріалу

Як видно з рисунку, при підвищенні температури відпалу спостерігається зростання параметра ґратки a з 0,32304 нм (293 К) до 0,32520 нм (673 К) наближаючись до еталонного значення, з послідовним збільшенням температури відпалу параметр a починає послідовно зменшуватися. Параметр c навпаки, після початку відпалу зменшується з 0,52327 нм до 0,51992 нм, а потім постійно зростає з підвищенням температури. Найбільш близький до стехіометричного значення періоду ґратки мав зразок відпалений при температурі $T_a = 673$ К.

Залежності розмірів ОКР (L) та рівня мікродеформацій (ε) в шарах ZnO у складі багат шарової структури ITO/ZnO(1ат.%Al)/n-ZnO/p-CuO в залежності від температури відпалу наведено на рис. 5.5. Встановлено, що розміри ОКР з підвищенням температури мають тенденцію до росту у всіх кристалографічних напрямках, а величина мікродеформацій при цьому зменшується. Найменший рівень мікродеформацій і при цьому найбільші розміри ОКР мав зразок відпалений при $T_a = 673$ К.

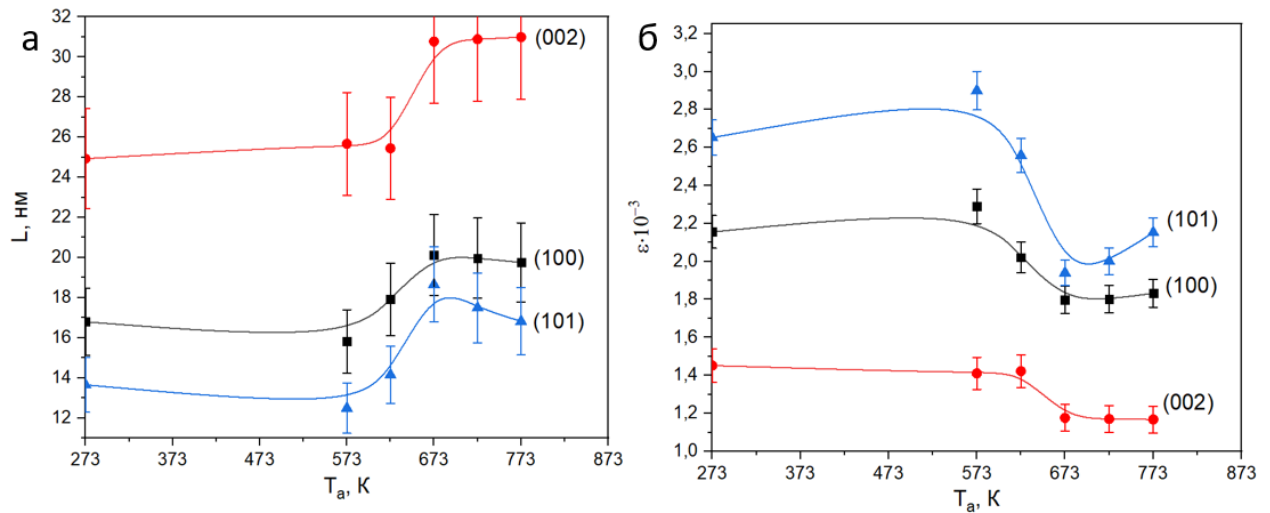


Рисунок 5.5 – Вплив температури відпалу T_a на розмір ОКР L (а) і рівень мікродеформацій ε (б) шару ZnO у складі багатошарової структури ІТО/ZnO(1 ат.%Al)/*n*-ZnO/*p*-CuO. Розрахунки проведені за відбиваннями від площин (101), (002) та (100)

Узагальнюючи ці результати, можна зробити висновок, що відпал покращує структурні характеристики матеріалів гетеропереходу за рахунок видалення залишкової органічної речовини в отриманій структурі під впливом температури та зняття мікродеформацій.

5.2 Спектри Раманівського розсіювання та спектри пропускання багатошарової структури з гетеропереходом *n*-ZnO/*p*-CuO

На рис. 5.6 а наведено спектри Раманівського розсіювання від отриманих багатошарових структур після відпалів. На них спостерігаються піки від двох фаз. Піки з частотами 278 cm^{-1} , 327 cm^{-1} , 615 cm^{-1} відповідають модам A_g , B_g , та B_{2g} моноклінного оксиду міді, у той час як пік 431 cm^{-1} (E_2^{high}) відповідає іншому матеріалу – гексагональній фазі ZnO і звичайно пов'язується з коливаннями аніонів кисню. Положення піків добре корелюють з наведеними у роботах [187], [188], [226], [227].

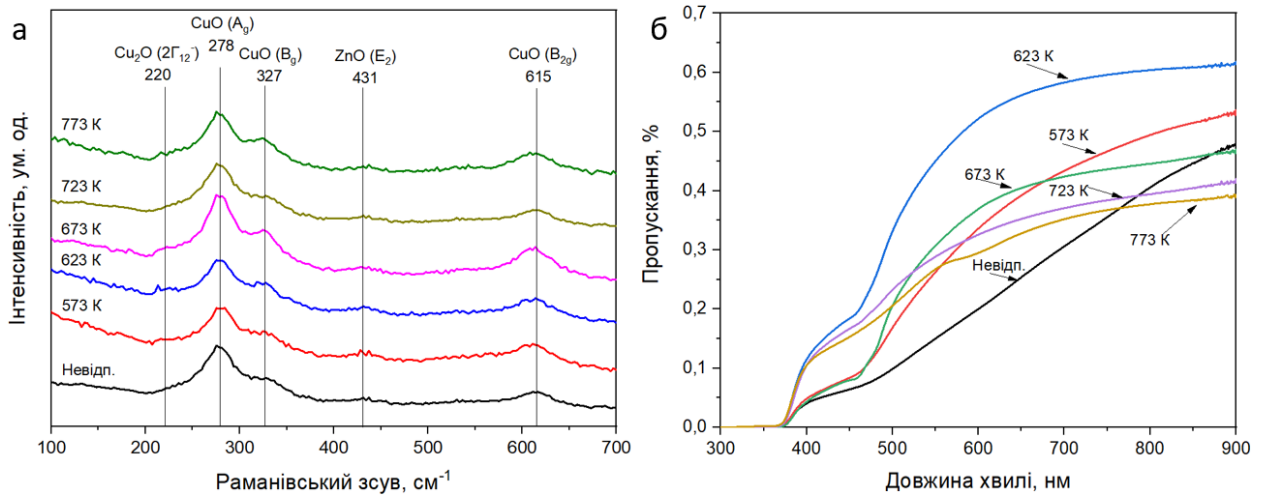


Рисунок 5.6 – Раманівський спектр (а) та спектр пропускання (б) від багатшарової структури ITO/ZnO(1ат.%Al)/n-ZnO/p-CuO відпалених при різній температурі

Відхилення значень частоти піку $E_2^{high}(O)$, що спостерігалось нами, від значень характерних для масивного матеріалу (437 cm^{-1}), свідчить про наявність у матеріалі досить високого рівня мікронапружень та густини протяжних дефектів кристалічної ґратки матеріалу. Встановлено, що Раманівські моди на спектрах від гетероструктур ZnO/CuO також дещо розширені, внаслідок напружень, що можуть виникати під час процесу росту та сушіння нанокомпозитів [228], [229].

Як видно з рис. 5.6 а найбільш інтенсивна мода A_g при частоті 278 cm^{-1} , що характеризує CuO з моноклінною структурою, спостерігається на всіх спектрах відпалених структур. Важливо відмітити, що при відпалах при температурі вищій за 673 K на спектрах з'являється мода $2\Gamma_{12}$ з частотою 220 cm^{-1} , що пов'язана зі сполукою Cu_2O . Подібний фазовий перехід спостерігався при 723 K також у плівках CuO, нанесених на скло [30]. Таким чином, результати Раманівської спектроскопії підтверджують утворення гетероструктури n-ZnO/p-CuO та її стабільне існування до температури відпалу $T_a = 723 \text{ K}$.

Оптичні характеристики багатошарових структур вивчали шляхом вимірювання їх спектрів пропускання у видимій області. Ці спектри від гетеропереходів $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$, відпалених при різній температурі, наведено на рис. 5.6 б. Як видно з рисунку, спектри містять дві ділянки різкого падіння пропускання, одну приблизно при 410 нм, а іншу приблизно при 580 нм, які відповідають краям смуг поглинання ZnO та CuO, відповідно. Найбільша пропускна здатність (приблизно 60 % в діапазоні довжин хвиль (600–900) нм) спостерігалася для зразка, відпаленого при температурі 623 К. Однак при збільшенні цієї температури вона зменшувалася. Це, очевидно, пов'язано з початком фазового переходу $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$, як і спостерігалось нами в попередніх роботах з відпалів одношарових структур на основі оксиду міді.

5.3 Дослідження багатошарової структури $\text{ITO}/\text{ZnO}(1\text{at.\%Al})/n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ методом низькотемпературної ФЛ

На рис. 5.7 а представлені спектри ФЛ шару ZnO в багатошаровій структурі $\text{ITO}/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ для невідпаленого зразка. Криві 1-3 відповідають різним довжинам хвиль збуджуючого світла: 274, 395 та 532 нм відповідно. У спектрі спостерігаються дві короткохвильові смуги при 431,5 та 495,0 нм при збудженні світлодіодом з довжиною хвилі 274 нм. Поява смуги при 495 нм може бути пов'язана із випромінюванням донорно-акцепторних пар із участю дефектів типу вакансій цинку.

При збудженні зразків світлодіодом з довжиною хвилі 395 нм на спектрах спостерігається одна широка смуга при 587 нм (2,11 eV), що може бути обумовлено присутністю вакансій кисню. На довгохвильовому краю смуги при 587 нм спостерігається перегин при 749 нм, що може бути пов'язано з присутністю дефекта O_{Zn} , коли атоми цинку заміщують вузли цинку. У той же час згадані вище смуги при 618 та 757 нм слабо проявляються при збудженні світлодіодом з довжиною хвилі 532 нм.

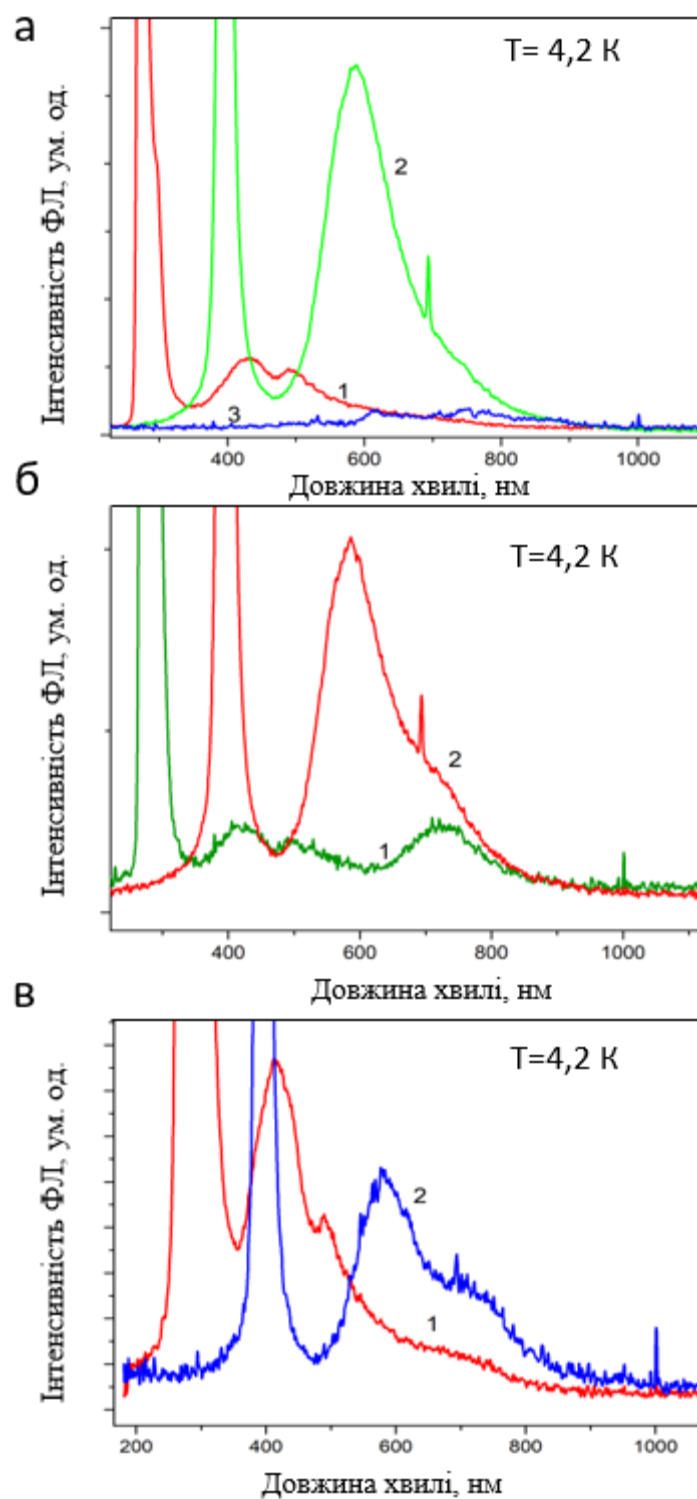


Рисунок 5.7 – Спектри низькотемпературної ФЛ багат шарової структури ІТО/ $\text{ZnO}(1\text{ат.}\%\text{Al})/n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ відпалені при різній температурі T_a , К: невідпалений (а), 573 (б) та 773 (в). Криві 1-3 відповідають різним збудженням, а саме $\lambda = 274$ (1), 395 (2) та 532 нм (3), відповідно

Результати вимірювань спектрів ФЛ для гетероструктури ІТО/ZnO:Al/ZnO/CuO, яка була відпалена при 573 К, представлені на рис. 5.7 б. Спостерігається, що аналогічно до невідпаленої гетероструктури, у спектрі ФЛ при збудженні 274 нм відображаються смуги при 417 та 499 нм зі схожою природою. Проте, найбільш інтенсивною є смуга при 735 нм, що свідчить про присутність антиструктурних дефектів O_{Zn} . При збудженні світлодіодом 395 нм видно також інтенсивну смугу при 587 нм, а на великих довжинах хвилі спостерігається інша широка смуга при 735 нм. Таким чином, відпал гетероструктури при 573 К приводить до значного зменшення кількості антиструктурних дефектів O_{Zn} .

Гетероструктури, які були відпалені при температурі 773 К, на спектрах ФЛ спостерігається подальше збільшення відносної інтенсивності смуги при 735 нм. Це свідчить про підвищення концентрації антистатичних дефектів.

5.4 Дослідження спектрів фотопровідності багат шарової структури з гетеропереходом n -ZnO/ p -CuO

На рис. 5.8 а наведено спектр фотопровідності багат шарової структури ІТО/ZnO:Al/ZnO/CuO у випадку невідпаленого зразку. Виявлено, що область fotocутливості цієї гетероструктури відповідає ультрафіолетовій області, тоді як у довгохвильовій області спектру спостерігається лише слабка смуга із інтенсивністю приблизно 850 нм, ймовірно, зумовлена поглинанням у CuO. У короткохвильовій області спектру видно інтенсивну смугу приблизно при 445 нм, на якій спостерігається перегин на короткій довжині хвилі, що може вказувати на наявність ще однієї смуги приблизно при 415 нм, ймовірно, зумовленої наявністю донорного центра. Поява цієї смуги свідчить про наявність донорних центрів, які є міжвузловими атомами Zn. Відсутність смуги в екситонній області спектру свідчить про недостатню оптичну якість цієї гетероструктури, зокрема, шарів ZnO. Низька оптична якість також спостерігається у шарі CuO, оскільки смуга фотопровідності, характерна для цього шару, досить слабка.

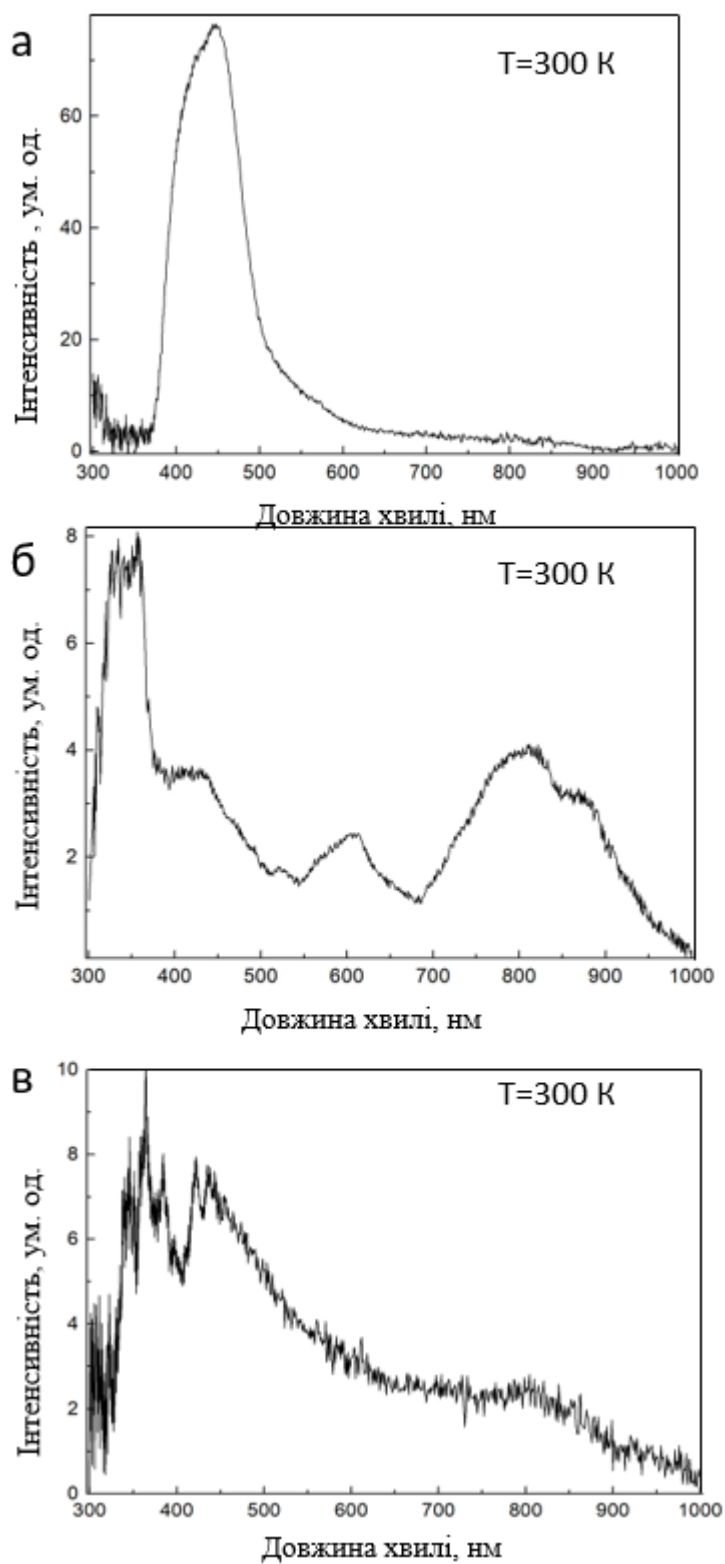


Рисунок 5.8 – Спектри фотопровідності багат шарової структури ІТО/ZnO(1ат.%Al)/n-ZnO/p-CuO відпаленої при різній температурі T_a , К: невідпалена (а), 623 (б) та 673 (в).

На рис. 5.8 б наведено спектр фотопровідності багат шарової структури ІТО/ZnO:Al/ZnO/CuO для зразка, відпаленого при температурі 623 К. У короткохвильовій області спектру спостерігається інтенсивна смуга приблизно при 357,5 нм, що зумовлена зона-зонними переходами в оксиді цинку. В області близько 400 нм спостерігається розширена смуга, яка може бути наслідком накладання двох смуг, пов'язаних з оптичними переходами з участю міжвузлових атомів цинку та вакансій цинку. Смуга близько 600 нм може відповідати прямим зона-зонним переходам CuO. Наявність перегину на короткохвильовому краєві цієї смуги, ймовірно, пов'язана з вакансіями кисню, а широка смуга приблизно 800 нм, очевидно, відповідає непрямим дозволеним переходам у CuO. Структура на довгохвильовому краєві цієї смуги може бути пов'язана з оптичними переходами з участю різноманітних дефектних станів в шарі оксиду міді.

На рис. 5.8 в представлений спектр фотопровідності гетероструктури, яка була відпалена при 673 К. У цьому випадку можна спостерігати вузькі лінії у короткохвильовій області спектру приблизно 365 нм та 385 нм. Поява цих ліній пов'язана з дисоціацією як вільних, так і зв'язаних екситонів, що свідчить про високу структурну якість плівок. Лінії при 423 нм та 438 нм відповідають донорному рівню та рівню, пов'язаному з вакансією цинку. Смуга приблизно 800 нм, ймовірно, пов'язана із непрямыми дозволеними переходами у шарі оксиду міді.

5.5 ВАХ багат шарової структури ІТО/ZnO(1ат.%Al)/n-ZnO/p-CuO

На рис. 5.9 наведені вольт-амперні характеристики гетеропереходу $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ у багат шаровій структурі відпаленій при різних температурах. Криві струм-напруга були виміряні при кімнатній температурі.

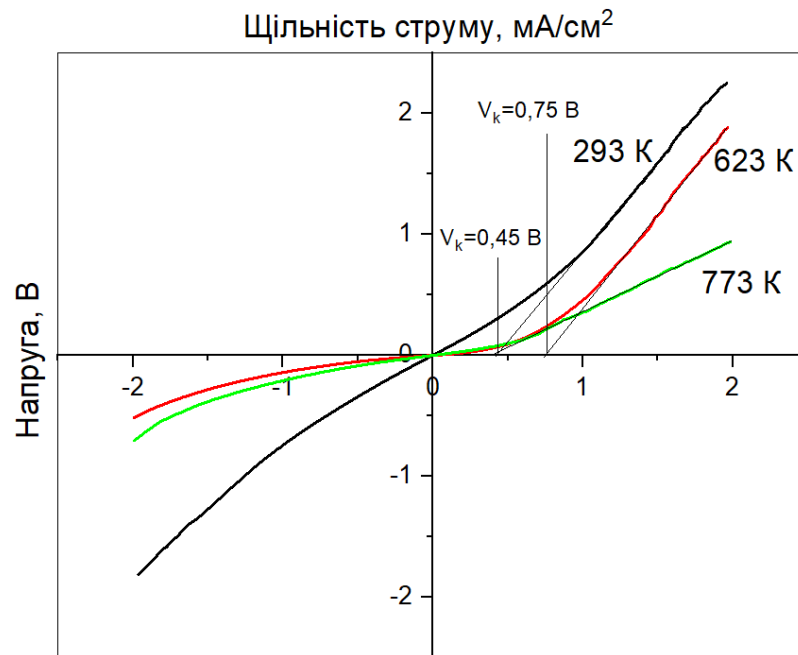


Рисунок 5.9 – ВАХ багат шарової структури ІТО/ZnO(1ат.%Al)/ $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$, відпаленої при T_a , К: невідпалений, 623 та 773

З рисунку видно, що перехід $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ демонструє нелінійні та випрямні ВАХ. З цих залежностей знайдено, що контактна різниця потенціалів (V_k) гетеропереходу $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ становить приблизно $V_k = 0,45$ В для невідпаленого зразка і $V_k = 0,75$ В для зразка відпаленого при 623 К. Коефіцієнт випрямлення структури при 0,5 В складає для невідпаленого зразка $k = 1,6$, та для зразків відпалених при 623 К $k = 1,8$, при 773 К $k = 1,1$.

Висновки до розділу 5

1. Хімічним методом були створені прототипи СЕ на основі багат шарової структури ІТО/ZnO(1ат.%Al)/*n*-ZnO/*p*-CuO, які відпалювалися у вакуумі при температурах (573-773) К, з кроком у 50 К. Проведено комплексне дослідження структурних, оптичних (низькотемпературна ФЛ, пропускання та поглинання), електричних і фотоелектричних (фотопровідність) характеристик цих структур. Це дозволило оцінити їх кристалічну та оптичну якість, виявити природу домішкових і структурних дефектів, визначити їх енергетичну структуру, а також простежити зміни, що відбуваються в залежності від умов термічних відпалів досліджуваних наноматеріалів.

2. Дифрактометрично у зразках виявлено лише гексагональну фазу ZnO, а фаза CuO виявлена Раманівським та оптичним дослідженнями. Розраховані параметри ґратки для шару оксиду цинка *a* та *c* збільшувались, наближаючись до довідникових значень. ОКР у зразках з підвищенням температури відпалу зростають у кристалографічних напрямках [100], [002] та [101], а мікродеформації при цьому знижуються. Найбільш наближені до стехіометричних значення структурних та субструктурних параметрів мав зразок відпалений при температурі $T_a = 673$ К.

3. Встановлено, що гетероструктура ІТО/ZnO(1ат.%Al)/ZnO/CuO характеризується широким спектральним діапазоном поглинання світла від 350 до 1000 нм. Поглинання з енергією близько 1,20 еВ пов'язане з непрямыми дозволеними оптичними переходами у шарі CuO. Поглинання у видимому діапазоні значною мірою зумовлене поглинанням у перехідному шарі на межі між оксидом цинку та оксидом міді. Крім того, в області енергій близько 2,00 еВ спостерігається поглинання, пов'язане з прямими дозволеними переходами в CuO. Оптимальна оптична якість дослідженої багат шарової структури досягається при відпалі зразків при температурі 723 К. Виявлено, що в такій гетероструктурі спостерігається зсув краю поглинання оксиду

цинку в довгохвильову область, що, ймовірно, пов'язано зі збільшенням розмірів нанокристалітів ZnO. Визначено, що величина E_g для цього шару становить (2,25-2,28) еВ.

4. У спектрах фотопровідності гетероструктури ITO/ZnO(1ат.%Al)/*n*-ZnO/*p*-CuO для зразка, відпаленого при температурі 623 К, виявлено інтенсивну смугу випромінювання на довжині хвилі 357,5 нм, що пов'язано із зона-зонними переходами в оксиді цинку. У діапазоні 400 нм спостерігається розширена смуга, що є результатом накладання двох інших смуг, які зумовлені оптичними переходами за участю міжвузельних атомів цинку та вакансій цинку. Смуга біля 600 нм може бути пов'язана з прямими дозволеними зона-зонними переходами в CuO.

5. Встановлено, що гетероперехід *n*-ZnO/*p*-CuO одержаний виключно хімічними методами демонструє випрямні ВАХ. Визначена контактна різниця потенціалів (V_k) у гетеропереходу, яка становить приблизно $V_k = 0,45$ В для невідпаленого зразка і $V_k = 0,75$ В для зразка відпаленого при 623 К. Коефіцієнт випрямлення дослідженої структури при 0,5 В складає $k = 1,6-1,8$ (для невідпаленого зразка та відпаленого при 623 К). Одержаний гетероперехід може бути використаний для створення тонкоплівкових ФЕП третього покоління, детекторів випромінювання та елементів гнучкої електроніки.

ВИСНОВКИ

Дослідження, проведені в дисертації, дозволили сформулювати наступні узагальнені висновки.

1. На основі НЧ оксидних (ZnO, ZnO:Al, CuO) та сульфідних (SnS) сполук синтезованих поліольно-колоїдним методом та у водно-амоніачному розчині, створені чорнила з контрольованими характеристиками шляхом диспергування у екологічно безпечних розчинниках. Ці розчинники представляють собою суміш води, спирту, ацетону, гліколю та полівінілпіролідону, речовин з низькими температурами випаровування ($T < 373$ K), які при термічному відпалі розкладаються на воду та летючі компоненти, що повинні випаровуватися в атмосферу. Використовуючи створені наночорнила, методами розпилення та 3D друку при різних фізико-технологічних умовах, були одержані одно- та багат шарові плівкові структури на скляних і гнучких (поліімід) підкладках.

2. Для оптимізації характеристик НЧ та плівок оксидних і сульфідних сполук було проведено їх дослідження методами просвічуючої і растрової електронної мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії, рентгеноспектрального аналізу, оптичної та раманівської спектроскопії, низькотемпературної ФЛ. Визначено вплив методів синтезу, їх хіміко-технологічних умов (часу та температури синтезу, температури реакційного середовища, вмісту легуючої домішки) на характеристики НЧ, фізико-технологічних умов нанесення (температури та швидкості) та післяростового відпалу у діапазоні $T_a = (423-773$ K) (середовища відпалу та часу) на морфологію, хімічний склад, структурні, субструктурні, оптичні та електричні характеристики плівок сполук ZnO, AZO, CuO, SnS.

3. Реалізовано п'ять різних варіантів синтезу НЧ бінарної сполуки Sn_xS_y шляхом поліольного синтезу та осадження у водно-амоніачному розчині з різними осаджувачами ($\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$, Na_2S , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$): 1) синтез у триетаноламіні при 20 °C з осадником $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$; 2) синтез у триетаноламіні

при 20 °C з осадником Na₂S; 3) синтез в ДЕГ при 210 °C з осадником CS(NH₂)₂; 4) синтез у ДЕГ при 210 °C з осадником Na₂S; 5) синтез в ДЕГ при 210 °C з осадником CH₃C(S)NH₂. Встановлено, що зміною умов синтезу можна успішно керувати стехіометрією зразків в широкому діапазоні значень. Склад найбільш близький до стехіометрії сполуки SnS мають зразки синтезовані за методом 2 ($\gamma = 0,97$) та 3 ($\gamma = 0,99$), а до сполуки SnS₂ – за методом 5. Вибрані варіанти синтезу дозволяють одержувати практично однофазні НЧ, які містять або орторомбічну фазу SnS або гексагональну фазу SnS₂.

З використанням НЧ сполуки SnS (синтез 2) створено чорнила та одержано плівки. Вивчено ефект впливу термічного відпалу за температур $T_a = (423-773)$ К у середовищі аргону на їх структурні та оптичні характеристики. Показано, що підвищення T_a до $(723-773)$ К зумовлює перехід матеріалу до тетрагональної фази SnO₂, який супроводжується зміною розмірів кристалічних зерен та ОКР, рівня мікродеформацій. Розроблений простий і недорогий метод нанесення шарів SnS розпиленням наночорнил може сприяти масштабному виробництва високоякісних шарів цієї сполуки великої площі, для використання в сучасній оптоелектроніки, особливо при розробці ефективних і екологічно чистих СЕ третього покоління.

4. Методом покrapельного друку одержано плівки CuO на скляних підкладках, які для покращення структурних характеристик відпалювалися при температура $(523-673)$ К. Невідпалені тонкі шари мають однофазну структуру, що підтверджено методом дифрактометрії та раманівської спектроскопії, яка дозволила виявити у спектрах три фононні моди A_{1g}, B_{1g} і B_{2g} моноклінного CuO. Оптичні дослідження дозволили встановити, що плівки мають високі значення коефіцієнта поглинання, що підтверджує можливість їх використання як поглинальних шарів СЕ. При цьому оптична ширина забороненої зони матеріалу зразків змінюється в діапазоні від $E_g = 1,45$ еВ до 1,60 еВ. Зі збільшенням температури відпалу до $(723-773)$ К відбувається перехід від фази CuO з моноклінною ґраткою до фази Cu₂O з кубічною. Цей фазовий перехід приводить до зміни осі текстури зразків з [002] до [111]. Отже,

виявлено, що змінюючи температуру відпалу, можна ефективно керувати фазовим та хімічним складом плівок оксиду міді. Це відкриває можливість створення ізотипних гетеропереходів $p\text{-Cu}_2\text{O} / p\text{-CuO}$, які можуть мати широке застосування в електроніці, простим відпалом зразків.

5. Встановлено достатньо добру оптичну та кристалічну якість плівок оксиду міді, отриманих на гнучких підкладках (поліілід) та визначено шляхи подальшого її покращення шляхом відпалів. Встановлено, що для сполуки CuO значення ширини забороненої зони E_g складають 1,42 та 2,00 еВ для непрямих та прямих оптичних переходів, відповідно. У той же час, величина E_g прямих переходів фази Cu_2O складає 2,48 еВ. З'ясовано, що в залежності від технологічних умов отримання наноструктурованих плівок, зокрема температури відпалу, відношення вмісту двох кристалічних фаз оксидів міді є різним. Це дає можливість управляти складом плівок, змінюючи умови їх відпалу.

6. Встановлено вплив відпалів у різній атмосфері на характеристики плівок ZnO , нанесених розпиленням НЧ на скляні підкладки. Показано, що відпал на повітрі та у вакуумі по різному впливає на розмір ОКР виміряний у різних напрямках кристалічної ґратки гексагональної фази. Так зміна T_a на повітрі з 473 К до 673 К приводить до приблизно однакового збільшення розміру ОКР плівок у кристалографічних напрямках [100], [002], [101]. На відміну від цього у зразках, що відпалювалися у вакуумі, зростання розмірів ОКР є нерівномірним, при цьому найбільше зростання L відбувається у напрямі [002].

7. Вивчено вплив вмісту легуючої домішки у прекурсорі на структурні, субструктурні, морфологічні властивості та хімічний склад отриманих наноматеріалів у межах вмісту алюмінію (0-10) ат. %. Встановлено, що НЧ ZnO , леговані до 3 ат. % Al , містять лише фазу гексагонального ZnO . Подальше збільшення концентрації домішки викликає утворення вторинної фази Al_2O_3 . При збільшенні вмісту Al у прекурсорі також збільшуються середні розміри НЧ від (17 ± 3) нм (для зразка з вмістом Al – 2 ат. %), до (27 ± 3) нм (для зразка з

вмістом Al – ат. 5%). Показано, що збільшення концентрації Al у прекурсорі веде до зростання його кількості у НЧ майже лінійним чином, при цьому успішне впровадження домішок до частинок підтверджується методами рентгенівської дифрактометрії та EDX. При впровадженні легуючої домішки змінюється стехіометрія матеріалу. Якщо при низькій концентрації Al НЧ містять високу концентрацію атомів Zn (вакансій кисню), то при високій – стехіометрія зміщується у сторону надлишку O.

Спектри ФЛ нелегованих НЧ ZnO визначаються рекомбінаційними процесами із участю вакансій цинку та поверхневих станів. Для частинок ZnO, легуваних 1 ат. % Al в спектрі ФЛ проявляється вузька інтенсивна лінія при 397,5 нм, яка асоціюється із рекомбінацією електронів із локалізованих рівнів нижче зони провідності та дірок валентної зони, а також широка смуга при 620 нм, яка відповідає рекомбінаційним процесам із участю вакансії кисню. При збільшенні концентрації домішки до 3 ат. % визначальною в спектрі ФЛ є смуга, зумовлена поверхневими станами, енергетичне положення яких залежить від величини деформації НЧ. Таким чином, встановлено, що в процесі легування НЧ ZnO визначальним є участь поверхневих станів та екситонів локалізованих на них, оскільки при великих концентраціях домішкові атоми, в основному, розміщуються на поверхні НЧ та межах їх розділу.

8. Хімічним методом створені прототипи СЕ на основі багат шарової структури ІТО/ZnO(1ат.%Al)/n-ZnO/p-CuO, які відпалювалися у вакуумі при температурах (573-773) К, з кроком у 50 К. Дифрактометрично у зразках виявлено гексагональну фазу ZnO, а методами оптичної та раманівської спектроскопії орторомбічну фазу CuO. Встановлено, що розмір ОКР у зразках у кристалографічних напрямках [100], [002] та [101] з підвищенням температури відпалу зростають, а рівень мікродеформацій при цьому знижується. Найбільш наближені до стехіометричних значення структурних та субструктурних параметрів має зразок відпалений при температурі $T_a = 673$ К.

Виявлено, що гетероструктура $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ виявляє широку смугу поглинання світла в інтервалі $\lambda = (350 - 1000)$ нм. При цьому поглинання з енергією близько 1,20 еВ пов'язане з непрямыми дозволеними оптичними переходами у шарі CuO, а при (2,25-2,28) еВ з поглинання у шарі ZnO. Поглинання у видимому діапазоні значною мірою зумовлене процесами у перехідному шарі на межі між оксидом цинку та оксидом міді. Крім того, в області енергій близько 2,00 еВ спостерігається поглинання, пов'язане з прямими дозволеними переходами в CuO. Оптимальна оптична якість спостерігається для зразків, відпалених при температурі 723 К.

Показано, що виміряні темнові ВАХ гетеропереходу $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ носять діодний характер. У досліджених структурах при напрузі 0,5 В коефіцієнт випрямлення складав для невідпаленого зразка $k = 1,6$, та для зразків відпалених при 623 К $k = 1,8$, при 773 К $k = 1,1$, а контактна різниця потенціалів становить $V_k = 0,45$ В для невідпаленого зразка і $V_k = 0,75$ В для зразка відпаленого при 623 К. Вивчений гетероперехід є перспективним для створення детекторів випромінювання та СЕ третього покоління.

ПРИМІТКИ

Автор висловлює щиру подяку за неоціненну підтримку та керівництво під час написання дисертаційної роботи науковим керівникам, завідувачу кафедри електроніки та комп'ютерної техніки, доктору фізико-математичних наук, професору Опанасюку А.С. та кандидату фізико-математичних наук, доценту Доброжану О.А. Їх глибокі знання, досвід і мудрі поради були незамінними на кожному етапі дослідження.

Також автор висловлює вдячність кандидату хімічних наук, доценту Пшеничному Р.М., аспіранту Єрмакову М. С., а також науковому співробітнику О.В. Климову (Університет Валенсії, м. Валенсія, Іспанія) та Гнатенко Ю.П (Інститут фізики НАН України, м. Київ) за допомогу при виконанні досліджень, отриманні зразків та написанні статей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] C. Sun *et al.*, “Recent intensification strategies of SnO₂-based photocatalysts: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 427, p. 131564, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131564.
- [2] Z. H. Abdul Raheem, “Effect of SnO₂/In₂O₃ Atomic Ratio on the Structural and Optical Properties of ITO Thin Films of SnO₂:In₂O₃ Thin Film Composite Ratio on Structural and Optical Properties,” *Baghdad Sci. J.*, vol. 18, no. 2, p. 0393, Jun. 2021, doi: 10.21123/bsj.2021.18.2.0393.
- [3] D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, and V. Kumar, “A review on ZnO: Fundamental properties and applications,” *Mater. Today Proc.*, vol. 49, pp. 3028–3035, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.238.
- [4] J. Du, L. Fu, H. Li, S. Xu, Q. Zhou, and J. Tang, “The potential hazards and ecotoxicity of CuO nanoparticles: an overview,” *Toxin Rev.*, vol. 40, no. 4, pp. 460–472, Oct. 2021, doi: 10.1080/15569543.2019.1670211.
- [5] J. O. Ighalo *et al.*, “CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 15, p. 100443, May 2021, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100443.
- [6] S. Naz, A. Gul, M. Zia, and R. Javed, “Synthesis, biomedical applications, and toxicity of CuO nanoparticles,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 107, no. 4, pp. 1039–1061, Feb. 2023, doi: 10.1007/s00253-023-12364-z.
- [7] A. Wang *et al.*, “In Situ Synthesis of Monolithic Cu₂O–CuO/Cu Catalysts for Effective Ozone Decomposition,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 1, pp. 317–325, Jan. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c10208.
- [8] Z. Wang *et al.*, “Identifying Copper Vacancies and Their Role in the CuO Based Photocathode for Water Splitting,” *Angew. Chemie*, vol. 131, no. 49, pp. 17768–17773, Dec. 2019, doi: 10.1002/ange.201909182.
- [9] A. Kaphle, E. Echeverria, D. N. McIlroy, and P. Hari, “Enhancement in the performance of nanostructured CuO–ZnO solar cells by band alignment,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 13, pp. 7839–7854, 2020, doi: 10.1039/C9RA10771A.

- [10] K. Bergum *et al.*, “Improving carrier transport in Cu₂O thin films by rapid thermal annealing,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 30, no. 7, p. 075702, Feb. 2018, doi: 10.1088/1361-648X/aaa5f4.
- [11] G. Aggarwal, S. K. Maurya, A. J. Singh, A. K. Singh, and B. Kavaipatti, “Intrinsic Acceptor-like Defects and Their Effect on Carrier Transport in Polycrystalline Cu₂O Photocathodes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 43, pp. 26057–26064, Oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b06562.
- [12] T. Wong, S. Zhuk, S. Masudy-Panah, and G. Dalapati, “Current Status and Future Prospects of Copper Oxide Heterojunction Solar Cells,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 4, p. 271, Apr. 2016, doi: 10.3390/ma9040271.
- [13] B. Hao, J. Guo, L. Zhang, and H. Ma, “Magnetron sputtered TiO₂/CuO heterojunction thin films for efficient photocatalysis of Rhodamine B,” *J. Alloys Compd.*, vol. 903, p. 163851, May 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.163851.
- [14] K. Kumar *et al.*, “Effective ways to enhance the performance of n-MoS₂/p-CuO heterojunction based self-powered photodetectors,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 255, p. 112285, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.solmat.2023.112285.
- [15] M. Haddad, A. Belhadi, L. Boudjellal, and M. Trari, “Photocatalytic hydrogen production on the hetero-junction CuO/ZnO,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 75, pp. 37556–37563, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.053.
- [16] C. Cheng, C. Chen, H. Zhang, and Y. Zhang, “Preparation and study of ammonia gas sensor based on ZnO/CuO heterojunction with high performance at room temperature,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 146, p. 106700, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106700.
- [17] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, and J. Nomoto, “High-Efficiency Oxide Solar Cells with ZnO/Cu₂O Heterojunction Fabricated on Thermally Oxidized Cu₂O Sheets,” *Appl. Phys. Express*, vol. 4, no. 6, p. 062301, May 2011, doi: 10.1143/APEX.4.062301.
- [18] S. R. Adilov, M. E. Kumekov, S. E. Kumekov, and E. I. Terukov, “Model of the formation of a polycrystalline n-ZnO/p-CuO heterojunction,”

Semiconductors, vol. 47, no. 5, pp. 655–656, May 2013, doi: 10.1134/S1063782613050035.

[19] S. Hussain *et al.*, “Optical and electrical characterization of ZnO/CuO heterojunction solar cells,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 130, pp. 372–377, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.10.099.

[20] T. Terasako, N. A. Hambali, N. A. Jayah, T. Wakisaka, A. M. Hashim, and M. Yagi, “Shape controlled growth of ZnO nanorods and fabrication of ZnO/CuO heterojunctions by chemical bath deposition using zinc nitrate hexahydrate and copper (III) nitrate trihydrate,” *Thin Solid Films*, vol. 596, pp. 201–208, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.07.082.

[21] K. Ellmer and A. Bikowski, “Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 41, p. 413002, Oct. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/41/413002.

[22] V. Doni Pon *et al.*, “Enhancement of optoelectronic properties of ZnO thin films by Al doping for photodetector applications,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 151, p. 106790, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.spmi.2020.106790.

[23] D. T. Speaks, “Effect of concentration, aging, and annealing on sol gel ZnO and Al-doped ZnO thin films,” *Int. J. Mech. Mater. Eng.*, vol. 15, no. 1, p. 2, Dec. 2020, doi: 10.1186/s40712-019-0113-6.

[24] R. E. Banai, M. W. Horn, and J. R. S. Brownson, “A review of tin (II) monosulfide and its potential as a photovoltaic absorber,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 150, pp. 112–129, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.12.001.

[25] J. Vidal *et al.*, “Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 3, Jan. 2012, doi: 10.1063/1.3675880.

[26] M. Ichimura and H. Takagi, “Electrodeposited ZnO/SnS Heterostructures for Solar Cell Application,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 10R, p. 7845, Oct. 2008, doi: 10.1143/JJAP.47.7845.

[27] B. Ouyang, K. Zhang, and Y. Yang, “Photocurrent Polarity Controlled by Light Wavelength in Self-Powered ZnO Nanowires/SnS Photodetector System,”

iScience, vol. 1, pp. 16–23, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.isci.2018.01.002.

[28] M. Petousis, “A Review on the Functionality of Nanomaterials in 2d and 3d Additive Manufacturing,” *Res. Dev. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 2, Oct. 2020, doi: 10.31031/RDMS.2020.14.000833.

[29] G. Germini and L. Peltonen, “3D Printing of Drug Nanocrystals for Film Formulations,” *Molecules*, vol. 26, no. 13, p. 3941, Jun. 2021, doi: 10.3390/molecules26133941.

[30] V. Yevdokymenko, O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk *et al.* “The effect of annealing treatment on the structural and optical properties of nanostructured Cu_xO films obtained by 3D printing” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 161, no. 107472, July 2023, doi: 10.1016/j.mssp.2023.107472.

[31] Yu. Gnatenko, P. Bukivskij, R.V. Gamernyk, V. Yevdokymenko, A. Opanasyuk *et al.*, “Study of optical and photoelectric properties of copper oxide films” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 307, no. 128175, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.128175.

[32] Yu. Gnatenko, P. Bukivskij, V. Yevdokymenko, A. Opanasyuk *et al.*, “Effect of thermal annealing on the optical properties of 3D-printed nanostructured CuO films for flexible photovoltaic solar cells” *Physica B Condens. Matter.*, vol. 677, no. 415737, March 2024, doi: 10.1016/j.physb.2024.415737.

[33] V. Yevdokymenko, O. Dobrozhan, Pshenychnyi R.; Kakherskyi S., Opanasyuk A., Gnatenko Y., “The Annealing Effect on the Structure and Microstructure of Three-Dimensional Printed Zinc Oxide Films” *IEEE UKRCON-2021*, pp. 454–458, Oct. 2021, doi: 10.1109/UKRCON53503.2021.9575986.

[34] V. Yevdokymenko, A. Opanasyuk, Ponomarova L, Gnatenko Yu., “SnS and SnS₂ nanoparticles for printing third generation solar cells” *IEEE UkrMiCo 2021*, pp. 299–303, Feb. 2022, doi: 10.1109/UkrMiCo52950.2021.9716715.

[35] M. Yermakov, V. Yevdokymenko, O. Dobrozhan, Ponomarova L., Opanasyuk A., “Morphological, Structural, Substructural Characteristics and

Chemical Composition of ZnO Nanocrystals Doped with Aluminum” *IEEE UkrMiCo* 2022, pp. 289–294, Feb. 2022, doi: 10.1109/UkrMiCo52950.2021.9716685.

[36] V. Yevdokymenko, P. Kravchenko, O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk, “The effect of annealing in different environments on the structural characteristics of printed zinc oxide films” *FEE:2021*, p. 106, April 2021.

[37] V. Yevdokymenko, S. Kakherskyi, O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk, “The influence of annealing temperature on the morphology, structure and chemical composition of zinc oxide films printed by the 3D printer” *EUREKA-2021*, p. C12, May 2021.

[38] V. Yevdokymenko, V. Mukvich, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk, “SnS nanoparticles for developing inks for printing electronic devices” *SEMST-9*, p. 40, Sept. 2021.

[39] V. Yevdokymenko, O. Diachenko, A. Opanasyuk, “Properties of the heterojunction based on copper oxide films for the developing of electronic devices” *SEMST-9*, p. 41, Sept. 2021.

[40] V. Yevdokymenko, S. Kakherskyi, R. Pshenychnyi, O. Dobrozhan, A. Opanasyuk, “Synthesis and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, SnS nanocrystals for printed solar cells” *MKFTTPN-XVIII*, p. 158, Oct. 2021.

[41] V. Yevdokymenko, R. Pshenychnyi., O. Diachenko, A. Opanasyuk “The influence of vacuum annealing on the composition of CuO films obtained by the printing method” *MEICS-2021*, p. 183, Nov. 2021.

[42] V. Yevdokymenko, M. Yermakov, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk “Structural, substructural characteristics and chemical composition of ZnO nanoparticles doped with aluminum and indium” *MEICS-2021*, p. 155, Nov. 2021.

[43] V. Yevdokymenko, O. Shapovalov, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk “Effect of annealing temperature on the properties of copper oxide thin layers deposited by a 3D printer” *FEE:2022*, p. 74, April 2022.

[44] V. Yevdokymenko, R. Pshenychnyi, O. Klymov, A. Opanasyuk, V. Muñoz-Sanjósé “The effect of annealing on the optical characteristics of copper

oxide films” *EURIKA-2022*, p. C7, May 2022.

[45] V. Yevdokymenko, R. Pshenychnyi, O. Klymov, A. Opanasyuk, V. Muñoz-Sanjósé “Optimization of the structure and phase composition of SnS layers by annealing” *MEICS-2022*, p. 175, Nov. 2022.

[46] V. Yevdokymenko, V. Mukvich, A. Opanasyuk “Optimization of structural characteristics of SnS films for solar cells of the third generation” *FEE:2023*, p. 69, April. 2023.

[47] V. Yevdokymenko, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk *et al.* “Effect of annealing temperature on structural and optical characteristics of ZnO/CuO heterostructures” *MEICS-2023*, p. 216, Nov. 2023.

[48] V. Yevdokymenko, R. Pshenychnyi, A. Opanasyuk, Yu. Gnatenko “Optimization of the optical and electrical characteristics of the ZnO/CuO heterostructure” *FEE: 2024*, p. 45, Nov. 2024.

[49] Z. Fakharan and A. Dabirian, “Metal grid technologies for flexible transparent conductors in large-area optoelectronics,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 105–121, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.cap.2021.08.005.

[50] S. S. Dhanabalan *et al.*, “Conductive Oxides Role in Flexible Electronic Device Applications,” 2021, pp. 121–148. doi: 10.1007/978-3-030-53065-5_4.

[51] E. Pulli, E. Rozzi, and F. Bella, “Transparent photovoltaic technologies: Current trends towards upscaling,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 219, p. 112982, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.112982.

[52] T. Baur, J. Amann, C. Schultealbert, and A. Schütze, “Field Study of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Temperature Cycled Operation for Selective VOC Monitoring in Indoor Air,” *Atmosphere (Basel)*., vol. 12, no. 5, p. 647, May 2021, doi: 10.3390/atmos12050647.

[53] P. K. Bhujbal, H. M. Pathan, and N. B. Chaure, “Temperature dependent studies on radio frequency sputtered Al doped ZnO thin film,” *Eng. Sci.*, 2020, doi: 10.30919/es8d1003.

[54] P. Sengun *et al.*, “Characterization of designed, transparent and conductive Al doped ZnO particles and their utilization in conductive polymer

composites,” *Powder Technol.*, vol. 374, pp. 214–222, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2020.07.025.

[55] S.-W. Seo, S. H. Won, H. Chae, and S. M. Cho, “Low-temperature growth of highly conductive and transparent aluminum-doped ZnO film by ultrasonic-mist deposition,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 4, pp. 525–528, Apr. 2012, doi: 10.1007/s11814-011-0207-1.

[56] S. Shabbir, A. Shaari, B. Ul Haq, R. Ahmed, and M. Ahmed, “Investigations of novel polymorphs of ZnO for optoelectronic applications,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 206, p. 164285, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164285.

[57] H. Wu, X. Cheng, H. Zhang, and Z. Liu, “Elastic properties of the high-pressure rock-salt phase of ZnO,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 88, no. 3, pp. 181–190, Mar. 2008, doi: 10.1080/09500830701846186.

[58] D. C. Look, “Doping and Defects in ZnO,” in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, 2006, pp. 21–42. doi: 10.1016/B978-008044722-3/50002-6.

[59] C. Wang, Y. Li, F. Gong, Y. Zhang, S. Fang, and H. Zhang, “Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor,” *Chem. Rec.*, vol. 20, no. 12, pp. 1553–1567, Dec. 2020, doi: 10.1002/tcr.202000088.

[60] S. D. Senol, B. Yalcin, E. Ozugurlu, and L. Arda, “Structure, microstructure, optical and photocatalytic properties of Mn-doped ZnO nanoparticles,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, p. 015079, Jan. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab5eea.

[61] M. Caglar, S. Ilican, and Y. Caglar, “Influence of dopant concentration on the optical properties of ZnO: In films by sol–gel method,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 5023–5028, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.037.

[62] L. Dejam *et al.*, “ZnO, Cu-doped ZnO, Al-doped ZnO and Cu-Al doped ZnO thin films: Advanced micro-morphology, crystalline structures and optical properties,” *Results Phys.*, vol. 44, p. 106209, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.rinp.2023.106209.

[63] A. Das, G. Das, D. Kabiraj, and D. Basak, “High conductivity along

with high visible light transparency in Al implanted sol-gel ZnO thin film with an elevated figure of merit value as a transparent conducting layer,” *J. Alloys Compd.*, vol. 835, p. 155221, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155221.

[64] J. Jang, S. Chung, H. Kang, and V. Subramanian, “P-type CuO and Cu₂O transistors derived from a sol–gel copper (II) acetate monohydrate precursor,” *Thin Solid Films*, vol. 600, pp. 157–161, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2016.01.036.

[65] S. Sajid, S. Alzahmi, I. Ben Salem, and I. M. Obaidat, “Guidelines for Fabricating Highly Efficient Perovskite Solar Cells with Cu₂O as the Hole Transport Material,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 19, p. 3315, Sep. 2022, doi: 10.3390/nano12193315.

[66] P. C. Okoye, S. O. Azi, T. F. Qahtan, T. O. Owolabi, and T. A. Saleh, “Synthesis, properties, and applications of doped and undoped CuO and Cu₂O nanomaterials,” *Mater. Today Chem.*, vol. 30, p. 101513, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.mtchem.2023.101513.

[67] K. J. Norton, F. Alam, and D. J. Lewis, “A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of Bulk and Two-Dimensional Tin (II) Sulfide (SnS),” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 5, p. 2062, Feb. 2021, doi: 10.3390/app11052062.

[68] R. Woods-Robinson *et al.*, “Wide Band Gap Chalcogenide Semiconductors,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 9, pp. 4007–4055, May 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00600.

[69] M. Setayeshmehr, M. Haghghi, and K. Mirabbaszadeh, “A review of tin disulfide (SnS₂) composite electrode materials for supercapacitors,” *Energy Storage*, vol. 4, no. 4, Aug. 2022, doi: 10.1002/est2.295.

[70] Y. Jiang, Z. Liu, S. Guo, L. Wang, Y. Li, and X. Hu, “Collaborative compromise of two-dimensional materials in sodium ion capacitors: mechanisms and designing strategies,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 13, pp. 8129–8159, 2021, doi: 10.1039/D1TA00185J.

[71] T. D. Nguyen *et al.*, “Synthesis of Ag-embedded SnS films by the RF method for photovoltaic applications,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, p. 101151, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101151.

[72] P. Shinde and C. S. Rout, “Advances in synthesis, properties and emerging applications of tin sulfides and its heterostructures,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 2, pp. 516–556, 2021, doi: 10.1039/D0QM00470G.

[73] A. Tanusevski, “Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 6, pp. 501–505, Jun. 2003, doi: 10.1088/0268-1242/18/6/318.

[74] S. S. Hegde, B. S. Surendra, V. Talapatadur, P. Murahari, and K. Ramesh, “Visible light photocatalytic properties of cubic and orthorhombic SnS nanoparticles,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 754, p. 137665, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.cplett.2020.137665.

[75] H. Bangar, P. Gupta, R. Singh, P. K. Muduli, S. Dewan, and S. Das, “Optimization of growth of large-area SnS thin films and heterostructures for spin pumping and spin-orbit torque,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 7, no. 9, p. 094406, Sep. 2023, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.7.094406.

[76] J. A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, and O. Vigil-Galán, “SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 7, pp. 4541–4556, Jul. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3050-z.

[77] B. K. Meyer *et al.*, “Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices,” *Phys. status solidi*, vol. 249, no. 8, pp. 1487–1509, Aug. 2012, doi: 10.1002/pssb.201248128.

[78] P. Saravanan, K. SenthilKannan, R. Divya, M. Vimalan, S. Tamilselvan, and D. Sankar, “A perspective approach towards appreciable size and cost-effective solar cell fabrication by synthesizing ZnO nanoparticles from *Azadirachta indica* leaves extract using domestic microwave oven,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 5, pp. 4301–4309, Mar. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-02985-9.

[79] A. Saboor, S. M. Shah, and H. Hussain, “Band gap tuning and applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped verses Nd-doped ZnO nanorods,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 93, pp. 215–225, Apr. 2019, doi:

10.1016/j.mssp.2019.01.009.

[80] T.-D. Nguyen, “From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 20, p. 9455, 2013, doi: 10.1039/c3nr01810e.

[81] A. Kumar, “Sol gel synthesis of zinc oxide nanoparticles and their application as nano-composite electrode material for supercapacitor,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1220, p. 128654, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128654.

[82] H. Dong, Y.-C. Chen, and C. Feldmann, “Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 8, pp. 4107–4132, 2015, doi: 10.1039/C5GC00943J.

[83] F. Fiévet *et al.*, “The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 14, pp. 5187–5233, 2018, doi: 10.1039/C7CS00777A.

[84] B. W. Chieng and Y. Y. Loo, “Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method,” *Mater. Lett.*, vol. 73, pp. 78–82, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.004.

[85] B. Hudson Baby and D. Bharathi Mohan, “Phase Formation Study of SnS Nanoparticles Synthesized Through PVP Assisted Polyol Method,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 360, p. 012003, Oct. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/360/1/012003.

[86] M. N. E. Boumezrag, K. Almi, S. Lakel, N. E. I. Zaghoum, and H. Touhami, “Effect of Rapid Thermal Annealing on CuO Nanoparticles,” *Ann. West Univ. Timisoara - Phys.*, Apr. 2024, doi: 10.2478/awutp-2024-0006.

[87] F. Fiévet and R. Brayner, “The Polyol Process,” in *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*, London: Springer London, 2013, pp. 1–25. doi: 10.1007/978-1-4471-4213-3_1.

[88] J. Chen, T. Herricks, and Y. Xia, “Polyol Synthesis of Platinum Nanostructures: Control of Morphology through the Manipulation of Reduction Kinetics,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 17, pp. 2589–2592, Apr. 2005, doi:

10.1002/anie.200462668.

[89] S. Ammar and F. Fiévet, “Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, p. 1217, Jun. 2020, doi: 10.3390/nano10061217.

[90] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, “Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 11, no. 2, pp. 454–463, Jan. 2005, doi: 10.1002/chem.200400927.

[91] P. S. Mdluli, N. M. Sosibo, N. Revaprasadu, P. Karamanis, and J. Leszczynski, “Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and density functional theory (DFT) study for understanding the regioselective adsorption of pyrrolidinone on the surface of silver and gold colloids,” *J. Mol. Struct.*, vol. 935, no. 1–3, pp. 32–38, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.molstruc.2009.06.039.

[92] Y. Soumare *et al.*, “Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close-Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1971–1977, Jun. 2009, doi: 10.1002/adfm.200800822.

[93] C. B. Whitehead, S. Özkar, and R. G. Finke, “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.*, vol. 2, no. 1, pp. 186–235, 2021, doi: 10.1039/D0MA00439A.

[94] K.-J. Wu, E. C. M. Tse, C. Shang, and Z. Guo, “Nucleation and growth in solution synthesis of nanostructures – From fundamentals to advanced applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 123, p. 100821, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.pmatsci.2021.100821.

[95] J. Sui, J. Yan, D. Liu, K. Wang, and G. Luo, “Continuous Synthesis of Nanocrystals via Flow Chemistry Technology,” *Small*, vol. 16, no. 15, Apr. 2020, doi: 10.1002/smll.201902828.

[96] H. A. Maizatul and S. S. Ng, “Effects of Different Amounts of Surfactant on Characteristics of Sol-Gel Dip Coated Gallium Nitride Thin Films,”

J. Phys. Conf. Ser., vol. 1535, no. 1, p. 012038, May 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1535/1/012038.

[97] F. Meierhofer and U. Fritsching, “Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Flame Sprays: Review on Process Technology, Modeling, and Diagnostics,” *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 7, pp. 5495–5537, Apr. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c04054.

[98] D. Astruc, “Introduction: Nanoparticles in Catalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 2, pp. 461–463, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00696.

[99] R. G. dos Santos, “Forces Acting in Colloidal Systems,” in *Fundamentals of Surface Thermodynamics*, Cham: Springer International Publishing, 2024, pp. 33–56. doi: 10.1007/978-3-031-52466-0_3.

[100] H. Frey and H. R. Khan, Eds., *Handbook of Thin-Film Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. doi: 10.1007/978-3-642-05430-3.

[101] M. Mozetič *et al.*, “Recent advances in vacuum sciences and applications,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 15, p. 153001, Apr. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/15/153001.

[102] Y. Chen *et al.*, “Comparison of magnetron sputtering and ion beam sputtering on dispersive mirrors,” *Appl. Phys. B*, vol. 126, no. 5, p. 82, May 2020, doi: 10.1007/s00340-020-07431-6.

[103] “Physical and Chemical Methods: A Review on the Analysis of Deposition Parameters of Thin Film Preparation Methods,” *Int. J. Thin Film Sci. Technol.*, vol. 13, no. 1, pp. 59–66, Jan. 2024, doi: 10.18576/ijtfst/130107.

[104] K. Hachem *et al.*, “Methods of Chemical Synthesis in the Synthesis of Nanomaterial and Nanoparticles by the Chemical Deposition Method: A Review,” *Bionanoscience*, vol. 12, no. 3, pp. 1032–1057, Sep. 2022, doi: 10.1007/s12668-022-00996-w.

[105] J. E. Crowell, “Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 5, pp. S88–S95, Sep. 2003, doi:

10.1116/1.1600451.

[106] Q. Shi *et al.*, “Progress in wearable electronics/photronics—Moving toward the era of artificial intelligence and internet of things,” *InfoMat*, vol. 2, no. 6, pp. 1131–1162, Nov. 2020, doi: 10.1002/inf2.12122.

[107] A. A. F. Husain, W. Z. W. Hasan, S. Shafie, M. N. Hamidon, and S. S. Pandey, “A review of transparent solar photovoltaic technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, pp. 779–791, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.06.031.

[108] Y. Yin, Y. Cui, Y. Li, Y. Xing, and M. Li, “Thermal management of flexible wearable electronic devices integrated with human skin considering clothing effect,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 144, pp. 504–511, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.08.088.

[109] Y. Khan, A. Thielens, S. Muin, J. Ting, C. Baumbauer, and A. C. Arias, “A New Frontier of Printed Electronics: Flexible Hybrid Electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 15, Apr. 2020, doi: 10.1002/adma.201905279.

[110] A. H. Espera, J. R. C. Dizon, Q. Chen, and R. C. Advincula, “3D-printing and advanced manufacturing for electronics,” *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 4, no. 3, pp. 245–267, Sep. 2019, doi: 10.1007/s40964-019-00077-7.

[111] A. Kamyshny and S. Magdassi, “Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 6, pp. 1712–1740, 2019, doi: 10.1039/C8CS00738A.

[112] K. Senthil Kumar, P.-Y. Chen, and H. Ren, “A Review of Printable Flexible and Stretchable Tactile Sensors,” *Research*, vol. 2019, Jan. 2019, doi: 10.34133/2019/3018568.

[113] J. Persad and S. Rocke, “A Survey of 3D Printing Technologies as Applied to Printed Electronics,” *IEEE Access*, vol. 10, pp. 27289–27319, 2022, doi: 10.1109/ACCESS.2022.3157833.

[114] S. Jo, S. Choo, F. Kim, S. H. Heo, and J. S. Son, “Ink Processing for Thermoelectric Materials and Power-Generating Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 20, May 2019, doi: 10.1002/adma.201804930.

[115] I. A. Howard *et al.*, “Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic

Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 26, Jun. 2019, doi: 10.1002/adma.201806702.

[116] X. Peng *et al.*, “Perovskite and Organic Solar Cells Fabricated by Inkjet Printing: Progress and Prospects,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 41, Nov. 2017, doi: 10.1002/adfm.201703704.

[117] S. Rahmati, S. F. Shirazi, and H. Baghayeri, “Piezo-electric head application in a new 3D printing design,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 15, no. 3, pp. 187–191, May 2009, doi: 10.1108/13552540910960280.

[118] M. A. Shah, D.-G. Lee, B.-Y. Lee, and S. Hur, “Classifications and Applications of Inkjet Printing Technology: A Review,” *IEEE Access*, vol. 9, pp. 140079–140102, 2021, doi: 10.1109/ACCESS.2021.3119219.

[119] D. Mampallil and H. B. Eral, “A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 252, pp. 38–54, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.cis.2017.12.008.

[120] Y. Wang, P. Kanjanaboos, E. Barry, S. McBride, X.-M. Lin, and H. M. Jaeger, “Fracture and Failure of Nanoparticle Monolayers and Multilayers,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 2, pp. 826–830, Feb. 2014, doi: 10.1021/nl404185b.

[121] M. Patel, I. Mukhopadhyay, and A. Ray, “Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 9, pp. 1693–1699, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.optmat.2013.04.034.

[122] V. V. Mohan, K. C. Akshaya, A. S. Asha, M. K. Jayaraj, and K. P. Vijayakumar, “Effect of substrate temperature on the optoelectronic properties of chemically sprayed SnS thin films,” *Mater. Today Proc.*, vol. 39, pp. 1978–1980, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.512.

[123] T. O. Daniel, D. Nmadu, M. Alpha, S. O. Ali, S. O. Amadi, and C. Onuegbu, “Liquid deposition modelling 3D printing of semiconductor tin sulphide (SnS) thin film for application in optoelectronic and electronic devices,” *Rev. Mex. Física*, vol. 68, no. 5 Sep-Oct, Aug. 2022, doi: 10.31349/RevMexFis.68.051001.

[124] A. Molazemhosseini, L. Magagnin, P. Vena, and C.-C. Liu, “Single-use nonenzymatic glucose biosensor based on CuO nanoparticles ink printed on thin film

gold electrode by micro-plotter technology,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 789, pp. 50–57, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.01.041.

[125] A. Albrecht, A. Rivadeneyra, A. Abdellah, P. Lugli, and J. F. Salmerón, “Inkjet printing and photonic sintering of silver and copper oxide nanoparticles for ultra-low-cost conductive patterns,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 16, pp. 3546–3554, 2016, doi: 10.1039/C6TC00628K.

[126] M. Vaseem, K.-M. Lee, J.-K. Shin, and Y.-B. Hahn, “Synthesis of ZnO Nanoparticles and Their Ink-Jetting Behavior,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 3, pp. 2380–2386, Mar. 2012, doi: 10.1166/jnn.2012.5693.

[127] A. Moumen, B. Hartiti, P. Thevenin, and M. Siadat, “Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 49, no. 2, p. 70, Feb. 2017, doi: 10.1007/s11082-017-0910-1.

[128] H. Zare Asl and S. Mohammad Rozati, “Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process,” *Mater. Res.*, vol. 21, no. 2, Jan. 2018, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0754.

[129] T. Sall, M. Mollar, and B. Marí, “Substrate influences on the properties of SnS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique for photovoltaic applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 16, pp. 7607–7613, Aug. 2016, doi: 10.1007/s10853-016-0039-9.

[130] J. Jie *et al.*, “Indium-doped zinc oxide nanobelts,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 387, no. 4–6, pp. 466–470, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.02.045.

[131] K. J. Chen *et al.*, “The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 18, pp. 5791–5795, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.03.080.

[132] M. A. Kaid and A. Ashour, “Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 6, pp. 3029–3033, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.06.045.

[133] Y. Hou, A. M. Soleimanpour, and A. H. Jayatissa, “Low resistive

aluminum doped nanocrystalline zinc oxide for reducing gas sensor application via sol–gel process,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 177, pp. 761–769, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.11.085.

[134] W. Khan, Z. A. Khan, A. A. Saad, S. Shervani, A. Salem, and A. H. Naqvi, “Synthesis and Characterization of Al doped ZnO Nanoparticles,” *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, vol. 22, pp. 630–636, Jan. 2013, doi: 10.1142/S2010194513010775.

[135] A. N. Mallika, A. RamachandraReddy, K. SowriBabu, and K. Venugopal Reddy, “Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8, pp. 12171–12177, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.04.057.

[136] X. Zhang, Y. Chen, S. Zhang, and C. Qiu, “High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 236–241, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.016.

[137] R. Mahdavi and S. S. A. Talesh, “Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 5, pp. 1418–1425, May 2017, doi: 10.1016/j.appt.2017.03.014.

[138] B. Nasr, S. Dasgupta, D. Wang, N. Mechau, R. Kruk, and H. Hahn, “Electrical resistivity of nanocrystalline Al-doped zinc oxide films as a function of Al content and the degree of its segregation at the grain boundaries,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 10, Nov. 2010, doi: 10.1063/1.3511346.

[139] S. Hartner, M. Ali, C. Schulz, M. Winterer, and H. Wiggers, “Electrical properties of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nanoparticles synthesized by chemical vapor synthesis,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 44, p. 445701, Nov. 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/44/445701.

[140] O. Dobrozhan, D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Cheong, and A. Cabot, “Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 47, no. 5, pp. 601–606, May 2015, doi: 10.1002/sia.5752.

[141] O. Dobrozhan *et al.*, “Morphological, structural and optical properties

of Mg-doped ZnO nanocrystals synthesized using polyol process,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 102, p. 104595, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104595.

[142] B. Ingham and M. F. Toney, “X-ray diffraction for characterizing metallic films,” in *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*, Elsevier, 2014, pp. 3–38. doi: 10.1533/9780857096296.1.3.

[143] T. J. B. Holland and S. A. T. Redfern, “UNITCELL : a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 30, no. 1, pp. 84–84, Feb. 1997, doi: 10.1107/S0021889896011673.

[144] C. Slama, M. Abdellaoui, and M. D. Boulaares, “Microstructure characterization of nanocrystalline (Ti_{0.9}W_{0.1}) C prepared by mechanical alloying,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 54, pp. 270–278, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2015.07.018.

[145] D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk, A. Opanasyuk, and S. Danilchenko, “Morfological and structural characteristic of II–VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS),” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 103, no. 1, pp. 32–40, Dec. 2008, doi: 10.1080/10584580802558126.

[146] A. O. Salohub, O. V. Klimov, A. A. Voznyi, and O. P. Manzhos, “Morphology, chemical composition and optical properties of Zn₂SnO₄ films obtained by pulsed spray pyrolysis,” in *2016 International Conference on Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*, Sep. 2016, pp. 01NTF23-1-01NTF23-5. doi: 10.1109/NAP.2016.7757256.

[147] F. A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. E. Unalan, and R. Turan, “Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 3, pp. 987–995, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.06.047.

[148] Y. V. Znamenshchykov *et al.*, “Electrical, structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xTe thick polycrystalline films,” *Vacuum*, vol. 149, pp. 270–

278, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.010.

[149] D. Osorio-Rivera, G. Torres-Delgado, J. Márquez-Marín, R. Castanedo-Pérez, M. A. Aguilar-Frutis, and O. Zelaya-Ángel, “Cuprous oxide thin films obtained by spray-pyrolysis technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 1, pp. 851–857, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10854-017-7980-5.

[150] N. A. Che Lah, P. Murthy, and M. N. Mohd Zubir, “The physical and optical investigations of the tannic acid functionalised Cu-based oxide nanostructures,” *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, p. 9909, Jun. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-14281-z.

[151] V. H. de Vargas, L. D. F. Marczak, S. H. Flôres, and G. D. Mercali, “Advanced Technologies Applied to Enhance Properties and Structure of Films and Coatings: a Review,” *Food Bioprocess Technol.*, vol. 15, no. 6, pp. 1224–1247, Jun. 2022, doi: 10.1007/s11947-022-02768-6.

[152] B. Tsizh and Z. Dziamski, “Chemical deposition and mechanical application of semiconductors thin films,” *Sci. Messenger LNU Vet. Med. Biotechnol.*, vol. 23, no. 95, pp. 3–6, Apr. 2021, doi: 10.32718/nvlvet-f9501.

[153] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, Eds., *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Vienna: Springer Vienna, 2013. doi: 10.1007/978-3-211-99311-8.

[154] P. Nair, “Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 52, no. 3–4, pp. 313–344, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0927-0248(97)00237-7.

[155] J. Yu, G. Liu, A. Liu, Y. Meng, B. Shin, and F. Shan, “Solution-processed p-type copper oxide thin-film transistors fabricated by using a one-step vacuum annealing technique,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 37, pp. 9509–9513, 2015, doi: 10.1039/C5TC02384J.

[156] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J. W. Mayer, and K. N. Tu, “Oxidation and reduction of copper oxide thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 2, pp. 1020–1029, Jan. 1991, doi: 10.1063/1.347417.

[157] “Polyimide / Kapton Tapes.”

<https://www.ppiadhesiveproducts.com/pages/polyimide-kapton-tapes#:~:text=It> has no melting point,%2C abrasion%2C solvents and chemicals.

[158] P. Sinsermsuksakul *et al.*, “Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 15, Oct. 2014, doi: 10.1002/aenm.201400496.

[159] B. Ghosh, R. Bhattacharjee, P. Banerjee, and S. Das, “Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 8, pp. 3670–3676, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.11.103.

[160] N. R. Mathews, C. Colín García, and I. Z. Torres, “Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of pulse electrodeposited tin sulfide films,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 1, pp. 29–37, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.mssp.2012.07.003.

[161] D. Alagarasan *et al.*, “Effect of annealing temperature on SnS thin films for photodetector applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, no. 8, pp. 4794–4805, Mar. 2022, doi: 10.1007/s10854-021-07668-7.

[162] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, and S.-H. Park, “Effect of post-deposition annealing on the growth and properties of cubic SnS films,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 103, pp. 221–229, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.spmi.2017.01.034.

[163] Z.-F. Zhou *et al.*, “Enhancing the thermoelectric performance of ZnO epitaxial films by Ga doping and thermal tuning,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 47, pp. 24128–24135, 2018, doi: 10.1039/C8TA06824K.

[164] S. Sharma, S. S. Pande, and P. Swaminathan, “Top-down synthesis of zinc oxide based inks for inkjet printing,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 63, pp. 39411–39419, 2017, doi: 10.1039/C7RA07150G.

[165] R. Vittal and K.-C. Ho, “Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, pp. 920–935, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.273.

[166] J. S. Jang *et al.*, “Comparison study of ZnO-based quaternary TCO materials for photovoltaic application,” *J. Alloys Compd.*, vol. 793, pp. 499–504, Jul.

2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.042.

[167] H. Wen *et al.*, “Advancements in Transparent Conductive Oxides for Photoelectrochemical Applications,” *Nanomaterials*, vol. 14, no. 7, p. 591, Mar. 2024, doi: 10.3390/nano14070591.

[168] A. Pandey, S. Dalal, S. Dutta, and A. Dixit, “Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 2, pp. 1341–1368, Jan. 2021, doi: 10.1007/s10854-020-04998-w.

[169] A. Rosset, K. Djessas, V. Goetz, S. Grillo, and G. Plantard, “Sol–gel synthesis and solar photocatalytic activity of Ca-alloyed ZnO nanoparticles elaborated using different precursors,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 43, pp. 25456–25466, 2020, doi: 10.1039/C9RA10131D.

[170] S. F. Wang *et al.*, “Transparent ceramics: Processing, materials and applications,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 41, no. 1–2, pp. 20–54, May 2013, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002.

[171] K. Gautam, I. Singh, P. K. Bhatnagar, and K. R. Peta, “Role of Cl doping on the growth and relaxation dynamics of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 662, pp. 196–200, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.cplett.2016.09.026.

[172] D. C. Look, “Progress in ZnO materials and devices,” *J. Electron. Mater.*, vol. 35, no. 6, pp. 1299–1305, Jun. 2006, doi: 10.1007/s11664-006-0258-y.

[173] B. K. Meyer *et al.*, “Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO,” *Phys. status solidi*, vol. 241, no. 2, pp. 231–260, Feb. 2004, doi: 10.1002/pssb.200301962.

[174] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, and A. K. Pal, “Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films,” *Thin Solid Films*, vol. 204, no. 2, pp. 255–264, Oct. 1991, doi: 10.1016/0040-6090(91)90067-8.

[175] O. Gultepe and F. Atay, “Al and B co-doped ZnO samples as an alternative to ITO for transparent electronics applications,” *J. Mater. Sci. Mater.*

Electron., vol. 33, no. 18, pp. 15039–15053, Jun. 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08421-4.

[176] J. Wang and L. Gao, “Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles assembled in one-dimensional order,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 6, no. 7, pp. 877–881, Jul. 2003, doi: 10.1016/S1387-7003(03)00134-5.

[177] R. Vandebriel and W. De Jong, “A review of mammalian toxicity of ZnO nanoparticles,” *Nanotechnol. Sci. Appl.*, p. 61, Aug. 2012, doi: 10.2147/NSA.S23932.

[178] D. Aryanto, P. Marwoto, T. Sudiro, A. S. Wismogroho, and Sugianto, “Growth of a-axis-oriented Al-doped ZnO thin film on glass substrate using unbalanced DC magnetron sputtering,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1191, p. 012031, Mar. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1191/1/012031.

[179] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, and H. Morkoç, “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 48, no. 5, pp. 458–484, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.spmi.2010.08.011.

[180] G. Zhuang, Y. Chen, Z. Zhuang, Y. Yu, and J. Yu, “Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design,” *Sci. China Mater.*, vol. 63, no. 11, pp. 2089–2118, Nov. 2020, doi: 10.1007/s40843-020-1305-6.

[181] R. Loudon, “The Raman effect in crystals,” *Adv. Phys.*, vol. 13, no. 52, pp. 423–482, Oct. 1964, doi: 10.1080/00018736400101051.

[182] K. Mageshwari and R. Sathyamoorthy, “Flower-shaped CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 10, pp. 909–914, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jmst.2013.04.020.

[183] A. Prakash, G. K. V S, S. N. Moger, and M. G. Mahesha, “Spectroscopic and electrical analysis of spray deposited copper oxide thin films,” *Mater. Today Commun.*, vol. 32, p. 103926, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103926.

[184] R. Panda, M. Patel, J. Thomas, and H. C. Joshi, "Pulsed laser deposited Cu₂O/CuO films as efficient photocatalyst," *Thin Solid Films*, vol. 744, p. 139080, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.tsf.2022.139080.

[185] W. Wang, Z. Liu, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, and G. Wang, "A simple wet-chemical synthesis and characterization of CuO nanorods," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 3, pp. 417–420, Mar. 2003, doi: 10.1007/s00339-002-1514-5.

[186] A. Maini and M. A. Shah, "Sol-Gel Fabricated CuO Thin Film: Characterization for Device Application," *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 13, no. 5, pp. 05018-1-05018–5, 2021, doi: 10.21272/jnep.13(5).05018.

[187] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, and P. Krüger, "Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 18, pp. 10232–10237, May 2012, doi: 10.1021/jp303096m.

[188] Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, and B. S. Yeo, "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.*, vol. 6, no. 4, pp. 2473–2481, Apr. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00205.

[189] A. Dey *et al.*, "Cu₂O/CuO heterojunction catalysts through atmospheric pressure plasma induced defect passivation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 541, p. 148571, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148571.

[190] H. Y. H. Chan, C. G. Takoudis, and M. J. Weaver, "Oxide Film Formation and Oxygen Adsorption on Copper in Aqueous Media As Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 2, pp. 357–365, Jan. 1999, doi: 10.1021/jp983787c.

[191] A. Singhal, M. R. Pai, R. Rao, K. T. Pillai, I. Lieberwirth, and A. K. Tyagi, "Copper(I) Oxide Nanocrystals – One Step Synthesis, Characterization, Formation Mechanism, and Photocatalytic Properties," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2013, no. 14, pp. 2640–2651, May 2013, doi: 10.1002/ejic.201201382.

[192] T. H. Tran and V. T. Nguyen, "Phase transition of Cu₂O to CuO

nanocrystals by selective laser heating,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 46, pp. 6–9, May 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2016.01.021.

[193] D. Reyter, M. Odziemkowski, D. Bélanger, and L. Roué, “Electrochemically Activated Copper Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 8, p. K36, 2007, doi: 10.1149/1.2746805.

[194] V. G. Akkili, R. Thangavel, and V. M. Srivastava, “Improvement of CuO Thin Film Properties for High Mobility p-Channel TFT Applications,” in *2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, May 2021, pp. 1–5. doi: 10.1109/ISSE51996.2021.9467529.

[195] T. Sander *et al.*, “Correlation of intrinsic point defects and the Raman modes of cuprous oxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 4, p. 045203, Jul. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.045203.

[196] M. A. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y. S. Kim, J. M. Sohn, W. B. Kim, and H. S. Shin, “Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 12, pp. 6279–6284, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.02.002.

[197] K. Huang, “The long wave modes of the Cu₂O lattice,” *Z. Phys.*, vol. 171, no. 1, pp. 213–225, Feb. 1963, doi: 10.1007/BF01379349.

[198] A. Chaudhary and H. C. Barshilia, “Nanometric Multiscale Rough CuO/Cu(OH)₂ Superhydrophobic Surfaces Prepared by a Facile One-Step Solution-Immersion Process: Transition to Superhydrophilicity with Oxygen Plasma Treatment,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 37, pp. 18213–18220, Sep. 2011, doi: 10.1021/jp204439c.

[199] M. Balık, V. Bulut, and I. Y. Erdogan, “Optical, structural and phase transition properties of Cu₂O, CuO and Cu₂O/CuO: Their photoelectrochemical sensor applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 34, pp. 18744–18755, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.159.

[200] Q. Huang, J. Li, and X. Bi, “The improvement of hole transport property and optical band gap for amorphous Cu₂O films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 585–589, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.147.

[201] M.-C. Huang *et al.*, “Temperature dependence on p-Cu₂O thin film electrochemically deposited onto copper substrate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, pp. 369–377, May 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.085.

[202] H. Hagemann, H. Bill, W. Sadowski, E. Walker, and M. François, “Raman spectra of single crystal CuO,” *Solid State Commun.*, vol. 73, no. 6, pp. 447–451, Feb. 1990, doi: 10.1016/0038-1098(90)90048-G.

[203] M. Rashad, M. Rüsing, G. Berth, K. Lischka, and A. Pawlis, “CuO and Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1155/2013/714853.

[204] Y. Wang *et al.*, “Electronic structures of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO: A joint experimental and theoretical study,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 24, p. 245418, Dec. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.245418.

[205] M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger, “Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 11, p. 115111, Mar. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.115111.

[206] J. Tamayo-Arriola, A. Huerta-Barberà, M. Montes Bajo, E. Muñoz, V. Muñoz-Sanjosé, and A. Hierro, “Rock-salt CdZnO as a transparent conductive oxide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 22, Nov. 2018, doi: 10.1063/1.5048771.

[207] B. Ullrich, G. J. Brown, and H. Xi, “Semiconductor band gap localization via Gaussian function,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 10, p. 105016, Oct. 2012, doi: 10.1088/0268-1242/27/10/105016.

[208] G. Mamba, C. Pulgarin, J. Kiwi, M. Bensimon, and S. Rtimi, “Synchronic coupling of Cu₂O(p)/CuO(n) semiconductors leading to Norfloxacin degradation under visible light: Kinetics, mechanism and film surface properties,” *J. Catal.*, vol. 353, pp. 133–140, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2017.06.036.

[209] W. Z. Shen, “A novel approach for the evaluation of band gap energy in semiconductors,” *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 23, no. 1, pp. 61–69, 2002, doi: 10.1023/A:1015033901163.

[210] G. Mahendra *et al.*, “RF Sputter-Deposited Nanostructured CuO Films for Micro-Supercapacitors,” *Appl. Nano*, vol. 2, no. 1, pp. 46–66, Feb. 2021, doi:

10.3390/applnano2010005.

[211] A. R. Ansari, A. H. Hammad, M. S. Abdel-wahab, *et al.*, “Structural, optical and photoluminescence investigations of nanocrystalline CuO thin films at different microwave powers,” *Opt. Quant. Electron.*, vol. 52, p. 426, Sept. 2020, doi: 10.1007/s11082-020-02535-x.

[212] L. T. Yarce *et al.*, “Morphological Changes of SnS Thin Films Deposited on Stainless-Steel Substrates at Low Temperatures,” *Eur. J. Eng. Technol. Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–4, Jan. 2019, doi: 10.24018/ejeng.2019.4.1.980.

[213] S. Ali, F. Wang, S. Zafar, and T. Iqbal, “Hydrothermal Synthesis, Characterization and Raman Vibrations of Chalcogenide SnS Nanorods,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 275, p. 012007, Dec. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/275/1/012007.

[214] E. J. Johnson, “Chapter 6 Absorption near the Fundamental Edge,” 1967, pp. 153–258. doi: 10.1016/S0080-8784(08)60318-X.

[215] Y. Xu and M. A. A. Schoonen, “The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals,” *Am. Mineral.*, vol. 85, no. 3–4, pp. 543–556, Mar. 2000, doi: 10.2138/am-2000-0416.

[216] D. Behera and B. S. Acharya, “Nano-star formation in Al-doped ZnO thin film deposited by dip-dry method and its characterization using atomic force microscopy, electron probe microscopy, photoluminescence and laser Raman spectroscopy,” *J. Lumin.*, vol. 128, no. 10, pp. 1577–1586, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jlumin.2008.03.006.

[217] X. Wei, Y. Zhao, Z. Dong, and J. Li, “Investigation of native defects and property of bulk ZnO single crystal grown by a closed chemical vapor transport method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 3, pp. 639–645, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.080.

[218] H. Kressel, “Materials for Heterojunction Devices,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 287–309, Aug. 1980, doi: 10.1146/annurev.ms.10.080180.001443.

[219] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang, and Y. Liu, “Electrospun

Nanofibers of p-Type NiO/ n-Type ZnO Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2915–2923, Oct. 2010, doi: 10.1021/am100618h.

[220] L. Chen *et al.*, “p-Type Transparent Conducting Oxide/n-Type Semiconductor Heterojunctions for Efficient and Stable Solar Water Oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 30, pp. 9595–9603, Aug. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b03536.

[221] L. Wang *et al.*, “Enhancing the efficiency of ZnO/Cu₂O inorganic nanostructure solar cells simply by CdS quantum dots,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 387–392, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.07.027.

[222] S. Wu, C. Tan, and M. H. Huang, “Strong Facet Effects on Interfacial Charge Transfer Revealed through the Examination of Photocatalytic Activities of Various Cu₂O–ZnO Heterostructures,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 9, Mar. 2017, doi: 10.1002/adfm.201604635.

[223] W. Wang *et al.*, “Optical properties of CuO/ZnO composites prepared by mechanical grinding,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 224, p. 165759, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165759.

[224] L. Zhu, H. Li, Z. Liu, P. Xia, Y. Xie, and D. Xiong, “Synthesis of the 0D/3D CuO/ZnO Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 17, pp. 9531–9539, May 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01933.

[225] S. Noothongkaew, O. Thumthan, and K.-S. An, “UV-Photodetectors based on CuO/ZnO nanocomposites,” *Mater. Lett.*, vol. 233, pp. 318–323, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.09.024.

[226] T. A. Harriman, Z. Bi, Q. X. Jia, and D. A. Lucca, “Frequency shifts of the E₂high Raman mode due to residual stress in epitaxial ZnO thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 12, Sep. 2013, doi: 10.1063/1.4821222.

[227] D. Varshney, K. Verma, and S. Dwivedi, “Structural and dielectric studies of hexagonal ZnO nanoparticles,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 126, no. 23, pp. 4232–4236, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.08.124.

[228] R. Udayabhaskar and B. Karthikeyan, “Optical and phonon properties of ZnO:CuO mixed nanocomposite,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 15, Apr. 2014, doi: 10.1063/1.4870447.

[229] M. F. N. Taufique, A. Haque, P. Karnati, and K. Ghosh, “ZnO–CuO Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity for Environmental and Energy Applications,” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 11, pp. 6731–6745, Nov. 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6582-1.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. The effect of annealing treatment on the structural and optical properties of nanostructured Cu_xO films obtained by 3D printing / **Yevdokymenko V.**, Dobrozhan O., Pshenychnyi R., Opanasyuk A., Gnatenko, Yu., Bukivskii A., Bukivskij P., Gamernyk R., Klymov O., Muñoz-Sanjosé V., Ibañez-Romero P., Gacevic Z. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2023. – V. 161. № 107472, IF 4.2, Q1.

2. Study of optical and photoelectric properties of copper oxide films / Gnatenko Yu.P., Bukivskij P.M., Gamernyk R.V., **Yevdokymenko V.Yu.**, Opanasyuk A.S., Bukivskii A.P., Furyer M.S., Tarakhan L.M. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – V. 307. № 128175, IF 4.3, Q1.

3. 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 // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – 2024. – V. 677. № 415737, IF 2.8, Q2.

4. The Annealing Effect on the Structure and Microstructure of Three-Dimensional Printed Zinc Oxide Films / **Yevdokymenko V.**, Dobrozhan O., Pshenychnyi R.; Kakherskyi S., Opanasyuk A., Gnatenko Y. // *2021 IEEE 3rd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2021 - Proceedings*. – 2021. – P. 454-458.

5. SnS and SnS₂ nanoparticles for printing third generation solar cells / **Yevdokymenko V.**, Opanasyuk N., Ponomarova L, Gnatenko Yu. // *UkrMiCo 2021 - 2022 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings*. – 2021. – P. 299-303.

6. Morphological, Structural, Substructural Characteristics and Chemical Composition of ZnO Nanocrystals Doped with Aluminum / Yermakov M., Yevdokymenko V., Dobrozhan O., Ponomarova L., Opanasyuk A. // *UkrMiCo 2021 - 2022 IEEE International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics, Proceedings.* – 2021. – P. 289-294.

2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Вплив відпалів у різних середовищах на структурні характеристики надрукованих плівок оксиду цинку / Євдокименко В.Є., Кравченко П.Е., Доброжан О.А., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // *Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2021). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 20–24 квітня 2021 року), Суми, Сумський державний університет 2021, с.106.*

8. Вплив температури відпалу на морфологію, структуру та хімічний склад плівок оксиду цинку, надрукованих 3д принтером / Євдокименко В., Кахерський С., Доброжан О., Пшеничний Р., Опанасюк А. // *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2021, 18-20 травня 2021 р. Львів, с. 12.*

9. Наночастинки SnS для створення чорнил для друку приладів електроніки / Євдокименко В.Є., Муквич В.Ю., Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С. // *9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р., с. 40.*

10. Властивості гетеропереходу на основі плівок оксиду міді для створення приладів електроніки / Євдокименко В.Є., Д’яченко О.В., Опанасюк А. С. // *9-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-9), Україна, Одеса, 20 – 24 вересня 2021 р., с. 41.*

11. Synthesis and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, SnS nanocrystals for printed solar cells / Yevdokymenko V., Kakherskyi S., Pshenychnyi R.,

Dobrozhan O., Opanasyuk A. // Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН-XVIII, Україна, Івано-Франківськ, 11-16 жовтня, 2021 р., с. 158.

12. Вплив вакуумного відпалу на склад плівок CuO , отриманих методом друку / **Євдокименко В.**, Пшеничний Р., Д'яченко О., Опанасюк А. // VI Всеукраїнська науково-практична конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2021, Україна, Дніпро, 24-26 листопада, 2021 р., с. 183.

13. Структурні, субструктурні характеристики та хімічний склад наночастинок ZnO легованого алюмінієм та індієм / **Євдокименко В.**, Єрмаков М., Пшеничний Р., Опанасюк А. // VI Всеукраїнська науково-практична конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2021, Україна, Дніпро, 24-26 листопада, 2021 р., с.155.

14. Effect of annealing temperature on the properties of copper oxide thin layers deposited by a 3D printer / **Yevdokymenko V.**, Sharovalov O., Pshenychnyi R., Opanasyuk A. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2022). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 18–22 квітня 2022 року), Суми, Сумський державний університет 2022, с.74.

15. Вплив відпалів на оптичні характеристики плівок оксиду міді / **Євдокименко В.**, Пшеничний Р., Климов О., Опанасюк А., Muñoz-Sanjósé V. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2022, 18-20 травня 2022 р. Львів, с. 7.

16. Оптимізація структури і фазового складу шарів SnS шляхом їх відпалів / **Євдокименко В.**, Пшеничний Р., Климов О., Опанасюк А., Muñoz-Sanjósé V. // VII Всеукраїнська науково-практична конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2022, Україна, Дніпро, 23-25 листопада, 2022 р., с. 175.

17. Оптимізації структурних характеристик плівок SnS для сонячних елементів третього покоління / **Євдокименко В.Ю.**, Муквич В.Ю., Опанасюк А.С. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2023). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 24–28 квітня 2023 року), Суми, Сумський державний університет 2023, с. 69.

18. Вплив температури відпалу на структурні та оптичні характеристики гетероструктур ZnO/CuO / **Євдокименко В.**, Пшеничний Р., Опанасюк А., Юрченко В., Климов О. // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2023, Україна, Дніпро, 22-24 листопада, 2023 р., с. 216.

19. Оптимізації оптичних та електричних характеристик гетероструктури ZnO/CuO / **Євдокименко В.Ю.**, Пшеничний Р.М., Опанасюк А.С., Гнатенко Ю.П. // Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ: 2024). Матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 22–26 квітня 2024 року), Суми, Сумський державний університет 2024, с.45.