

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики низьких температур

«Допущено до захисту»
в.о. зав. кафедри фізики
низьких температур
проф. Шкловський В.О. _____
«13» червня 2025 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК,
д-р фіз.-мат. наук, с.н.с.
Сорокін О. В. _____
«19» червня 2025 р.

БЄЗЗУБ Олександр Володимирович

**Оксидні нанокompозити $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ для ІЧ-сенсорики
середнього діапазону**

Дипломна робота на здобуття
освітнього ступеня «Бакалавр» за
спеціальністю 104 – «Фізика та
астрономія»
освітня програма – «Фізика»

Науковий керівник:
канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри
фізики низьких температур
ПЕТРУШЕНКО Сергій

Рецензент:
канд. фіз.-мат. наук, доцент ННІ
«Фізико-технічний факультет»
БОГАТИРЕНКО Сергій

Харків 2025

Анотація

Беззуб О.В. **“Оксидні нанокompозити $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ для ІЧ-сенсорики середнього діапазону”**

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня “Бакалавр” за спеціальністю 104 – «Фізика та Астрономія». - Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2025, -36с, -Іл. 17, -Дж. 40.

Робота присвячена дослідженню сенсорних властивостей нанокompозитних плівок $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, призначених для детектування теплового інфрачервоного випромінювання. Встановлено, що нанокompозитні шари з фазовими ділянками Cu_2O та CuO нанометрового розміру забезпечують помітну чутливість до ІЧ-сигналів за резистивним способом. Встановлено, що інфрачервона чутливість, яка спостерігається у зразках оксидів міді, обумовлена не лише температурною залежністю електричного опору, а має додаткові механізми.

Ключові слова: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, нанокompозитні плівки, оксидні сенсори, нанокристали, середній ІЧ-діапазон.

Abstract

Biezzub O.V. “Oxide Nanocomposites $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ for Mid-Range IR Sensing”

Thesis for obtaining the educational and qualification level "Bachelor" in specialty 104 - «Physics and Astronomy». - Kharkiv: Kharkiv National University named after V. N. Karazina, 2025, -36p, -Il. 17, -Ref. 40.

The work is devoted to the study of the sensing properties of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanocomposite films intended for detecting thermal infrared radiation. It has been found that nanocomposite layers with Cu_2O and CuO phase sites of nanometer size provide a noticeable sensitivity to IR signals by the resistive method. It has been found that the infrared sensitivity observed in copper oxide samples is due not only to the temperature dependence of the electrical resistance, but also to additional mechanisms.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, nanocomposite films, oxide sensors, nanocrystals, mid-infrared range.

Зміст

Вступ.....	5
Аналітичний огляд джерел.....	8
Методика дослідження.....	13
Результати дослідження та їх аналіз.....	17
Висновки.....	33
Список використаних джерел.....	34

Вступ

Актуальність роботи. Інфрачервоні (ІЧ) сенсори середнього діапазону (3–5 мкм) знаходять дедалі ширше застосування у різних сферах – від промислових систем контролю до безпеки та медицини. Особливо важливими такі пристрої є у безпекових застосуваннях, оскільки вказаний хвильовий інтервал припадає на одну з ділянок прозорості земної атмосфери. Крім того випромінювання такого діапазону помітно генерується тілами що мають кімнатні температури. Це дозволяє спостерігати такі джерела інфрачервоного випромінювання на значних відстанях, що критично для питань безпеки.

При цьому більшість сучасних ІЧ-детекторів потребує складної технології виготовлення, використання дорогих матеріалів або додаткових пристроїв, що забезпечують охолодження. Окремою проблемою стає оптична схема сенсорів, які мають мати в своєму складі оптичні елементи, прозорі для обраного інтервалу довжин хвиль. Все це ускладнює та здорожчує їх виробництво й експлуатацію. Використання нанокристалічних матеріалів, зокрема оксидів міді, відкриває перспективу створення більш простих і доступних ІЧ-сенсорів, здатних стабільно працювати у середньому діапазоні без примусового охолодження, яке потребує складних схем зокрема використання рідких чи стиснутих газів, елементів Пельтьє чи компресорних холодильників та відповідних витрат енергії чи робочих газів. Цікавість саме до оксидів міді обумовлена можливістю формування ними кількох оксидних фаз, що можуть співіснувати у зразку. Це відкриває можливість створення функціональних нанокompatитів, які використовують розмірні ефекти та забезпечують реалізацію кількох механізмів чутливості.

Метою роботи є дослідження сенсорних властивостей нанокompatитних оксидних шарів $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ з різною мікроструктурою при детектуванні теплового інфрачервоного випромінювання, тобто ІЧ хвиль

середнього діапазону. В рамках мети роботи обрано об'єкт дослідження, а саме резистивна фоточутливість оксидних шарів, а предметом дослідження є зміна електричного опору плівок оксиду міді під дією інфрачервоного випромінювання.

Для досягнення мети, що поставлена при підготовці дипломної роботи бакалавра, необхідно було виконати наступні завдання:

- Отримати нанокompозитні плівки міді
- Шляхом атмосферного відпалювання перетворити вихідні шари міді на плівки $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ з різною мікроструктурою.
- Визначити фазовий склад та морфологічні особливості синтезованих оксидних шарів
- Отримати дані стосовно напівпровідникових характеристик зразків, зокрема визначити ширину забороненої зони та енергію Урбаха
- Дослідити можливість використання отриманих структур для реєстрації інфрачервоного випромінювання
- Апробувати можливість використання створених нанокompозитних шарів для реєстрації теплового випромінювання від спеціалізованих джерел та побутових елементів.

Основна наукова новизна виконаного дослідження, що є попереднім елементом комплексної наукової роботи, обумовлена тим, що:

- Показано можливість функціоналізації тонких плівок міді для їх використання у сфері оптичної сенсорики
- Встановлено, що при атмосферному відпалюванні рекристалізації плівок не відбувається, натомість дисперсність плівок навіть дещо знижується.
- Показано, що створені плівкові системи забезпечують помітну чутливість до інфрачервоного випромінювання

- Створені плівки апробовані для можливості спостереження інфрачервоного випромінювання від таких побутових джерел як нагріта вода та навіть людське тіло

Таким чином виконане дослідження має високу ступінь наукової новизни, оскільки доповнює уявлення про вплив наноструктурованої морфології та фазового складу $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ на формування сенсорної відповіді у середньому ІЧ-діапазоні. Це, у свою чергу, дозволяє розробляти малопотужні, високочутливі сенсори з доступних оксидних матеріалів, які можуть знайти застосування у різноманітних галузях промисловості й техніки.

Аналітичний огляд джерел

Самоорганізовані композити, що складаються з суміші фаз CuO та Cu_2O активно вивчаються науковцями [1, 2, 3, 4]. Для створення таких структур використовують методи хімічного синтезу, атмосферного окислення, плазменної обробки. В залежності від методики отримання оксидних шарів чи частинок вдається сформувати або нанорозмірні об'єкти або мікроструктури з різною морфологією.

На сьогодні одним з основним застосувань бінарних оксидних нанокompозитів є фотокаталіз, тобто розкладання речовин під дією світла в присутності оксидного каталізатора. Цей метод дозволяє ефективно використовувати сонячне світло у вирішенні багатьох сучасних екологічних проблем різного роду. Зокрема в роботі [5] показано, що створення бінарного нанокompозиту дозволяє на два порядку підвищити ефективність розкладання органічних забрудників таким методом. В роботі [6] показано, що оксидні нанокompозити є ефективним способом розкладання вуглекислого газу. Використання такого методу може стати надважливим способом подолання проблеми глобального потепління. Надзвичайно перспективним є використання бінарних оксидів для фотокаталітичного розкладання води [7, 8]. В свою чергу такі технології можуть забезпечити розвиток технологій прямого виробництва водню, без необхідності виробництва електричної енергії для електролізу води. Не менш цікавими є й дослідження присвячені використанню нанокompозитів для боротьби з бактеріальними забрудниками [9]. При цьому автори [6] зазначають, що нанокompозитні системи дозволяють покращити ефективність фотокаталізу шляхом використання інфрачервоного компоненту світла. Відповідно до [10] це обумовлено покращенням збирання електричного заряду та зменшення часу релаксації носіїв при утворенні нанокompозиту порівняно з чистими компонентами. Крім покращення фотокаталітичної активності в [10] показано покращення

поглинання електромагнітного випромінювання у композитних системах, що вказує на перспективність їх використання у сенсорних системах.

Різні аспекти сенсорних властивостей різноманітних нанокompозитів досліджували у багатьох роботах [11, 12, 13, 14, 15]. Наприклад в роботі [16] досліджено електрохімічна чутливість нанокompозитів до сонячного світла. Було встановлено, що зміна мікроструктури та фазового стану композитних матеріалів значно змінює їх сенсорні властивості. Хімічну чутливість нанокompозитів досліджували й автори [17] які встановили, що саме композитна структура оксидних шарів забезпечує їм високу чутливість до *n*-бутанолу. Для пояснення хімічної чутливості автори використали кисень опосередкований механізм [18], в рамках якого покращення хімічної чутливості що спостерігається у досліджених нанокompозитах пояснено комплексом факторів, які зводяться до вивільнення сорбованого кисню. Крім морфологічної еволюції, яка відбувається при утворенні композиту, покращення сенсорних властивостей, відповідно до наукової роботи [17] обумовлено електронною сенсibiliзацією та формуванням на поверхні тонкого шару CuO шару, який збіднено електронами.

Кисень опосередкована модель для опису чутливості CuO/Cu₂O до газу NO₂ використана в роботі [19]. Покращення хімічної чутливості сенсорних матеріалів так само було пов'язано з різною енергією Фермі для оксидів двох типів, що дозволяє перерозподілити носії струму в фазах, які контактують між собою. Це, поряд, зі збільшенням площі поверхні у нанокompозитах, збільшує кількість активних центрів на поверхні матеріалу. Це закономірним чином покращує його чутливість.

Оптичну чутливість оксидів міді досліджували зокрема автори [20] які показали, що нанокompозити CuO/Cu₂O забезпечують високу чутливість до ультрафіолетового випромінювання. Морфологічний фактор УФ чутливості гетероструктур досліджено в роботі [21], автори якої показали, що шорстка поверхня пов'язана з високим значенням фотоструму. Вірогідно з

нанокомпозитами мали справу й автори [22] які показали, що зміна умов відпалювання впливає на чутливість оксидів міді до випромінювання видимого діапазону. В роботі [23] показано, що нанокомпозити на основі оксидів міді мають перспективи використання у якості автономних фотодетекторів. В той же час при дослідженні саме чутливості до електромагнітного випромінювання більшість дослідників концентрують свою увагу на однокомпонентних структурах: плівках CuO [24, 25, 26] або Cu₂O [27, 28, 29]

В той же час дослідження чутливості оксидних структур до теплового опромінювання представлені в літературі значно менше. Ряд дослідників підтверджують що структурний фактор тонких плівок, зокрема шарів Cu₂O/CuO є важливим аспектом розсіювання ІЧ випромінювання [30, 31]. Це робить ці матеріали перспективними для теплових сенсорів та систем оптичного маскування. Проте контроль морфології, хоча і дозволяє змінювати коефіцієнт відбиття інфрачервоного світла з мікронною довжиною хвилі [30], є досить складним та багатофакторним процесом. Дослідження [32] показали перспективність використання процесів самоорганізації речовини, що відбуваються при атмосферному відпалюванні шарів міді, у сенсорній техніці. Створений авторами датчик має структуру оксидних нанодротів, що утворюються самостійно при відпалі та забезпечують резистивну чутливість до ІЧ випромінювання довжиною 808 нм при часі наростання струму та відновлення датчика менше 20 с.

Згідно з дослідженням [33] використання гетероструктур, зокрема CuO/WSe₂, є ефективним способом створення високоефективних гнучких детекторів електромагнітного випромінювання, які не втрачають властивостей при згинанні.. Висока перспективність використання нанокомпозитних мідно-оксидних структур показана також у роботі [34].

Фотокаталітична активність CuO є ще однією ключовою характеристикою, що знаходить застосування у газових сенсорах та

екологічному моніторингу [35]. Однак, хоча ефективність CuO при деградації органічних забруднювачів доведена, він ще лишається лабораторним матеріалом, комерційні зразки якого вимагають модифікації чи не мають якісних переваг порівняно з конкурентами [35, 36]. Аналіз широкополосних фотодетекторів на основі нанорозмвних частинок CuO кубічної форми [25] виявляє високу фотопровідність у діапазоні UV-NIR, яка забезпечується створенням бар'єрів Шоткі у таких структурах та пояснюється у рамках кисень опосередкованого механізму.

Досить складні структури, призначені для реєстрації інфрачервоного випромінювання запропонували автори [37]. Ними показано, що інфрачервону чутливість мають транзистори, створені з використанням шару CuO. Інфрачервона чутливість нанотродів CuO показана у роботі [32]. Композитні структури виду метал-напівпровідник-метал в якості інфрачервоного детектора розглянуті й в роботі [38]

На відміну від шарів CuO, інфрачервона чутливість плівок Cu₂O досліджена вкрай обмежено. З іншого боку для таких шарів спостерігається явище великого кутового фотоефекту, яке ініціюється інфрачервоним випромінюванням [39]. Незважаючи на те, що данні стосовно таких ефектів вкрай обмежені, можна впевнено стверджувати що такі структури є перспективним об'єктом для створення новітніх сенсорних матриць інфрачервоного діапазону, що складаються з суцільного сенсора.

Відзначимо, що нанодротові CuO-структури демонструють високий рівень фотопровідності [32], однак технологічні труднощі у їхньому синтезі та контрольованому осадженні можуть стримувати масове виробництво таких сенсорів. У той же час, напівпровідникові сенсори на основі CuO та Cu₂O загалом визнаються перспективними, однак ряд дослідників зазначають, що їхня висока чутливість супроводжується підвищеною нестабільністю електрофізичних характеристик у змінних середовищах. Таким чином, дослідження оксидних нанокмполітів міді й на сьогодні

лишаються актуальними для адаптації цих матеріалів до промислових застосувань.

Зважаючи на те, що інфрачервона чутливість саме нанокompозитних плівок що складаються з двох оксидів CuO та Cu_2O досліджена вкрай обмежено, робота була присвячена вивченню інфрачервоної чутливості тонких плівок оксиду міді, що отримано поєднанням вакуумної конденсації та атмосферного відпалювання. В рамках кваліфікаційної роботи бакалавра фізики було досліджено зразки одного типу – функціональні структури, сформовані в плівках міді осаджених на підкладку кімнатної температури. Подальші дослідження, а саме систематичне вивчення розмірного фактора заплановано в рамках підготовки магістерської дисертації.

Методика дослідження

Зразки для дослідження отримували шляхом атмосферного відпалювання шарів міді, що в свою чергу осаджені вакуумною конденсацією. Для осадження вихідних шарів міді використано оригінальну вакуумну камеру зі стандартною послідовною системою відкачування. Попередній вакуум створюється з використанням двоступеневого масляного насосу, який забезпечує тиск залишкових газів на рівні 0.1 мм рт ст. Після попереднього, форвакуумного відкачування високий вакуум у вакуумній камері створюється турбомолекулярним насосом, який дозволяє отримати вакуум на рівні 10^{-5} – 10^{-6} мм рт ст.

Осадження плівки міді виконували з молібденових човників, які нагрівали шляхом пропускання через них електричного струму. Товщину плівок вимірювали безпосередньо під час їх осадження з використанням кварцового резонатора. Як підкладки використовували скляні пластинки – предметні стекла для оптичної мікроскопії.

Після осадження плівки діставали з вакуумної камери та відпалювали на повітрі при температурі 280°C впродовж 20 хвилин. За цей час їх колір якісно змінювався, що свідчить про зміну фазового складу. Після завершення відпалювання на поверхню зразків методом вакуумного осадження наносили мідні полоски (рис. 1), що забезпечувало створення резистивних електричних контактів.



Рис. 1 Схема зразка для дослідження теплової чутливості шарів міді.

Мікроструктуру плівок вивчали з використанням FESEM мікроскопії та елементного аналізу. Використано растровий електронний мікроскоп з польовою емісією. Зображення отримували з використанням вторинних електронів та детектора зворотньорозсіяних електронів з енергетичною селекцією електронів.

Метод UV-VIS спектроскопії використано для визначення ширини забороненої зони створених напівпровідників та їх енергії Урбаха. Для цього використано пристрій Lamda 35 що дозволяє отримувати спектри оптичного пропускання та, завдяки додатковому модулю інтеграційної сфери спектри дифузного відбиття.

У випадку використання спектрів пропускання для визначення ширини забороненої зони використано підхід Таука. Для цього, за даними пропускання, розраховували функцію Таука

$$F_T = (avh)^2, \quad (1)$$

В цьому випадку ширину забороненої зони визначали за точкою перетину лінійної апроксимації функції (1) з віссю енергій, залежність від якої будували у роботі.

При використанні даних відбиття використовували підхід Кубелки-Мунка, для чого розраховували функцію

$$F = \left(\frac{1-R}{2R} \right)^2 (hv)^2 \quad (2)$$

Після цього так само будували залежність функції, що визначено рівнянням (2) від енергії. Ширину забороненої зони знову визначали за перетином лінійної апроксимації побудованого графіка з віссю енергій. Однак, зважаючи на те, що при використанні відбиття виникають інтерференційні явища, першочергово для визначення ширини забороненої зони використовували данні оптичного пропускання.

Енергію Урбаха визначали за графіком залежності $\ln a$ від енергії. Енергія Урбаха була визначена як величина, що зворотня кутовому коефіцієнту лінійної апроксимації цієї залежності

Інфрачервону чутливість отриманих сенсорних шарів визначали резистивним способом. Вимірювальна напруга, використана для визначення електричного опору чутливого шару, зазвичай становила 500 мВ, а частота дискретизації вимірювання – 1 Гц. В якості джерела інфрачервоного випромінювання використовували як спеціальне джерело IR-21 так й різноманітні побутові джерела, що можуть емулювати джерела інфрачервоного випромінювання, які можуть зустрітись при реальному використанні створених детекторів. Серед таких джерел використовували воду, нагріту до різних температур, а також руку дослідника. При використанні IR-21 для керування потужністю випромінювання використовували зміну відстані між сенсором та джерелом.

Для електронографічних досліджень використано просвітлювальний електронний мікроскоп ЕМВ-100БР. Особливістю приладу є можливість отримання дифракційних зображень без використання проекційної системи, що розташована після об'єктива електронного мікроскопа. Це дозволяє захопити значну площу зразка та підвищує точність вимірювання, оскільки

коливання струмів у лінзах проєкційної системи не впливають на отриманні зображення. Електронोगрами отримували при прискорювальній напрузі 75 кВ та реєстрували цифровим методом.

Для проведення дифракційних досліджень осаджували та формували спеціальну серію плівок, які конденсували на свіжі сколи монокристалів KCl, які встановлювали поряд з основною підкладкою. Після осадження ці кристали частково розчиняли у дистильованій воді таким чином, щоб осаджена плівка залишилась на поверхні воді завдяки силам поверхневого натягу. Після цього плівку ловили електронно-мікроскопічною сіточкою яку заводили знизу під плівку на поверхні воді, висушували на повітрі та поміщали до електронного мікроскопа.

Для аналізу електроннографічних зображень використано напівручний метод, що виконувався з використанням оригінального програмного забезпечення. Запропоноване програмне забезпечення передбачає ручне вказання щонайменше трьох точок на електроннографічному колі, положення яких розраховується програмним забезпеченням для визначення розміру дифракційного кільця. Для підвищення точності вимірювання можна було збільшити кількість точок які вказуються на кожному колі. Це дозволяє усереднити результати окремих вимірювань.

Результати дослідження та їх аналіз

На рис. 2 наведено залежність оптичного пропускання плівок які отримано атмосферним відпалюванням шарів міді. Можна бачити, що оптичне поглинання зразків різко збільшується при досягненні ультрафіолетового діапазону. Однак активне поглинання спостерігається і у видимій ділянці спектру.

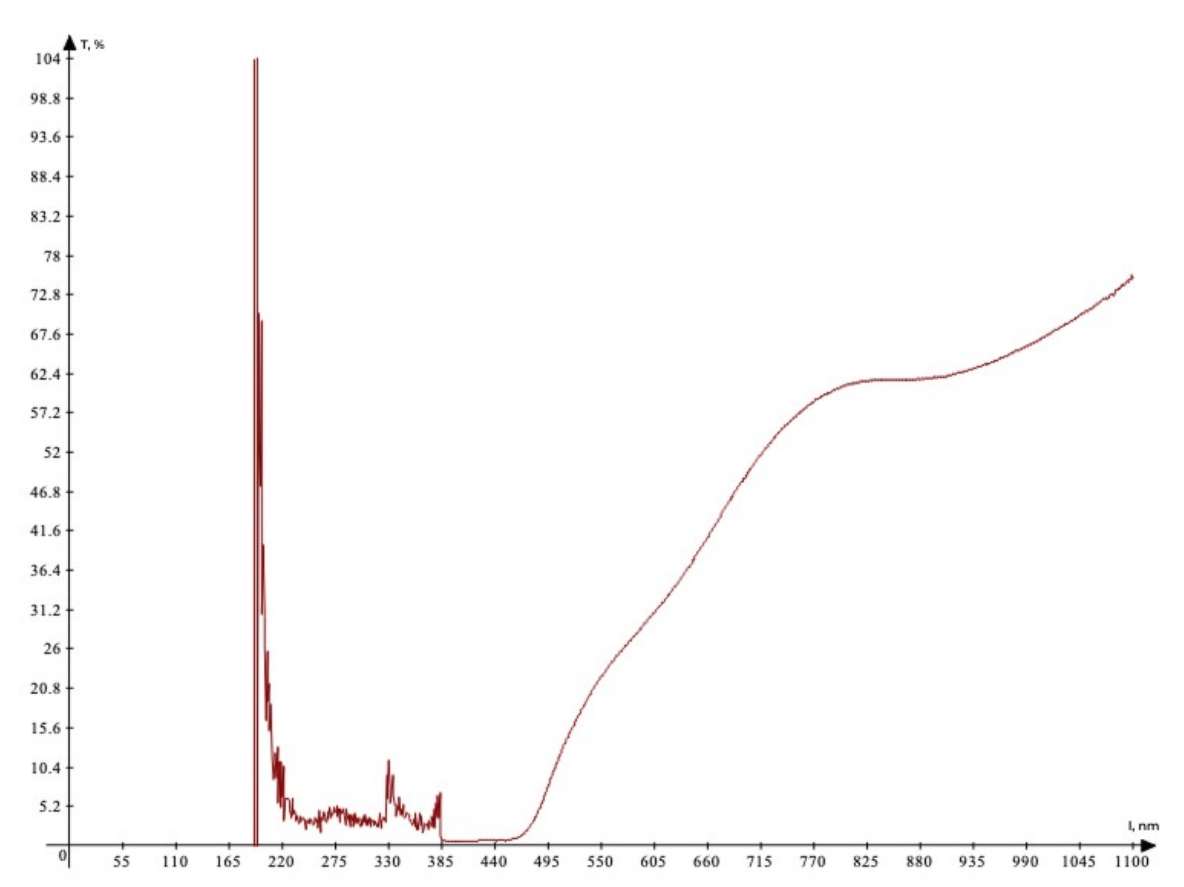


Рис. 2 Залежність оптичного пропускання від довжини хвилі, отримана для плівок міді, що зазнали атмосферного відпалювання.

При цьому на графіках відбиття (рис. 3) мають місце кілька піків, які, вірогідно, відповідають інтерференційним явищем. Вони пов'язані з тим, що хвилі, відбиті від верхньої та нижньої поверхонь плівок інтерферують між собою. Це ускладнює використання даних дифузного відбиття власне для визначення ширини забороненої зони зразка.

З іншого боку впевнене спостереження трьох інтерференційних максимумів свідчить про високу оптичну якість отриманих плівок, яка дозволяє реєструвати інтерференційні ефекти навіть у зразках, які зазнали атмосферної функціоналізації.

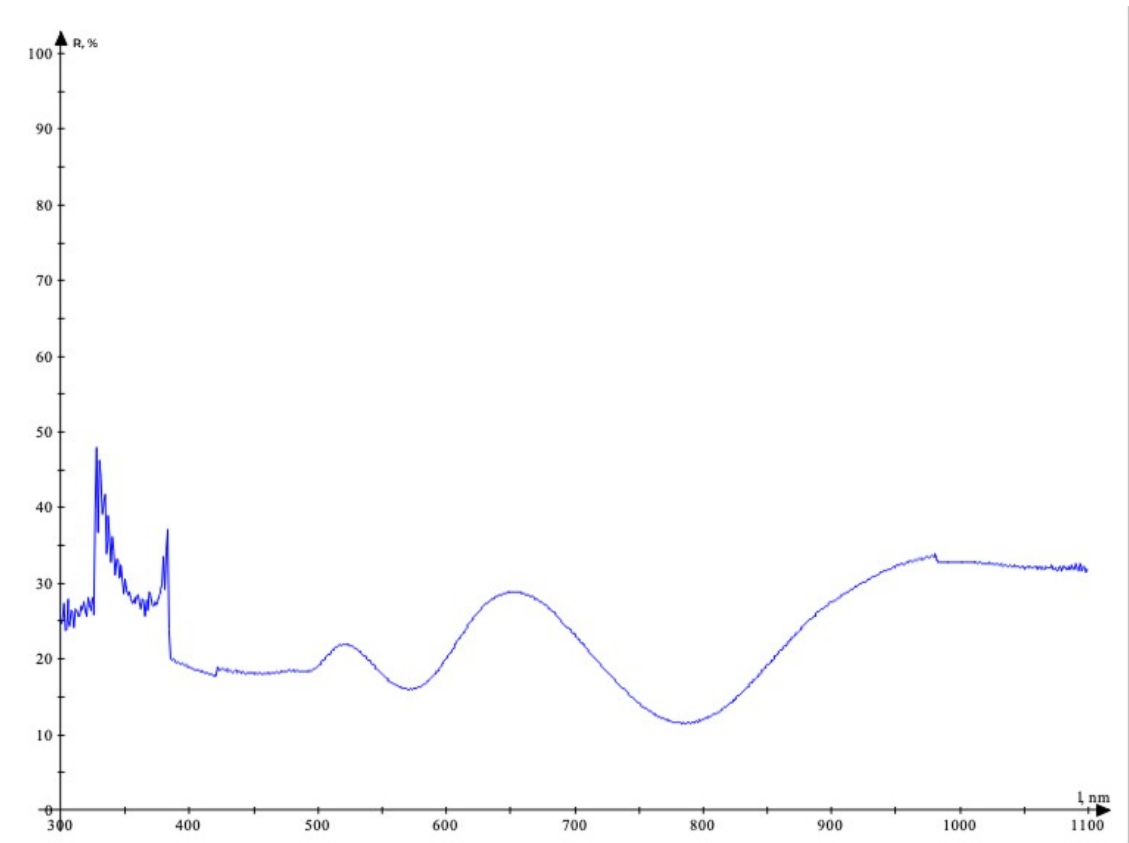


Рис. 3 Залежність дифузного відбиття від довжини хвилі для плівок міді, що відпалені на повітрі

Результати аналізу даних, наведених на рис 2, для різних енергетичних ділянок представлено на рис. 4. Можна бачити, що на графіках Таука спостерігаються дві спектральні ділянки, які відповідають різним значенням ширини забороненої зони. Отримані таким чином значення відповідають фазам CuO та Cu_2O що вказує на формування бінарної композитної системи.

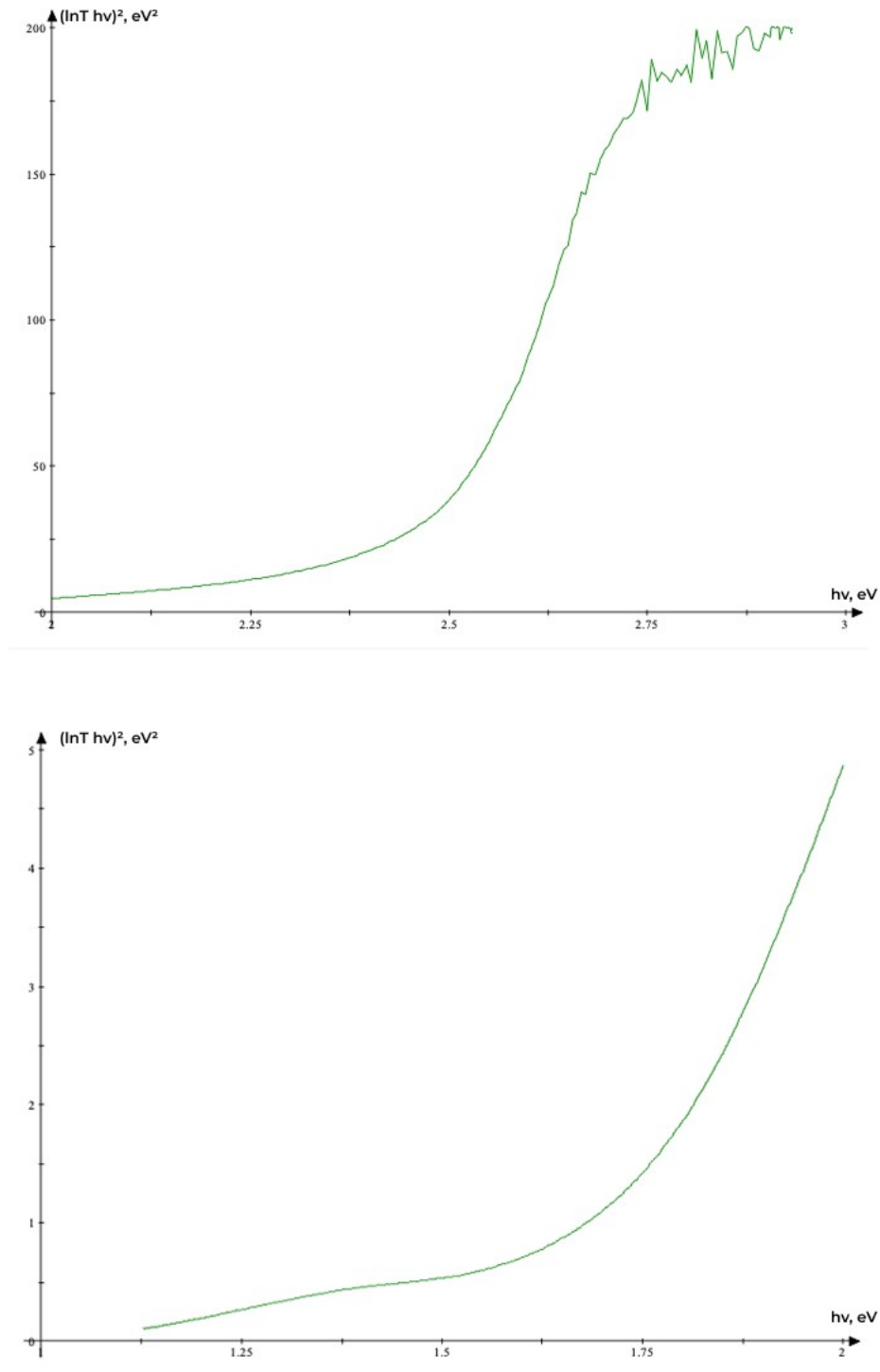


Рис. 4 Графіки Таука, побудовані для різних енергетичних ділянок за даними оптичного пропускання плівок міді, що були піддані атмосферному відпалюванню

Додатковим аспектом, який дозволяє підтвердити наявність двох фаз в досліджених плівках є дані EDS спектроскопії (рис. 5). Атомарний склад,

який визначено за даними елементного аналізу не відповідає ані фазі CuO, ані фазі Cu₂O. Припускаючи, що фазовий склад зразка можна описати як $x\text{CuO}+y\text{Cu}_2\text{O}$, де x та y атомарні концентрації відповідних фаз, за даними елементного аналізу можна зробити висновок, що вміст фази CuO становить біля 30 ат.%. Таким чином решта плівки має відповідати фазі Cu₂O.

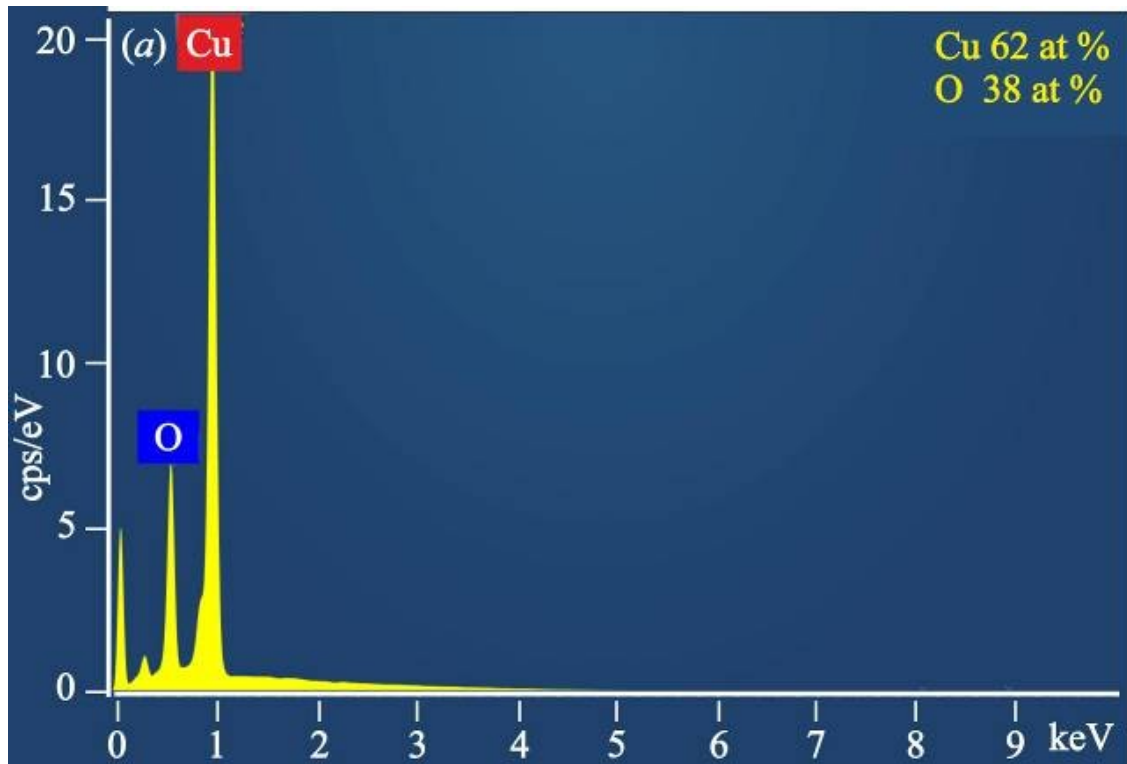


Рис. 5 Результати елементного аналізу плівки міді, яка була функціоналізована шляхом атмосферного відпалювання. Прискорююча напруга, використана для збудження характеристичного випромінювання яке формує EDS спектр обрана з умови відсутності збудження ліній кремнію, що відповідають атомам підкладки. Передбачається, що за цих умов кисень, що утворює скло, також не буде спостерігатись на спектрах.

Нарешті ще одним підтвердженням композитного характеру отриманих плівок є результати електронграфічних досліджень (рис. 6). З рис. 6 на якому наведено електронограми плівок, осаджених на підкладку кімнатної температури, видно, що в свіжоконденсованих плівках спостерігаються виключно електронграфічні лінії, що відповідають кристалографічним лініям міді. Електронограми отримані у плівках, що піддані частковій

атмосферній функціоналізації зазнають значних змін. Поряд з залишковими лініями міді, на електроннограмах спостерігаються додаткові лінії які (рис. 6 б) були співставленні з кристалографічними площинами двох фаз CuO та Cu_2O .

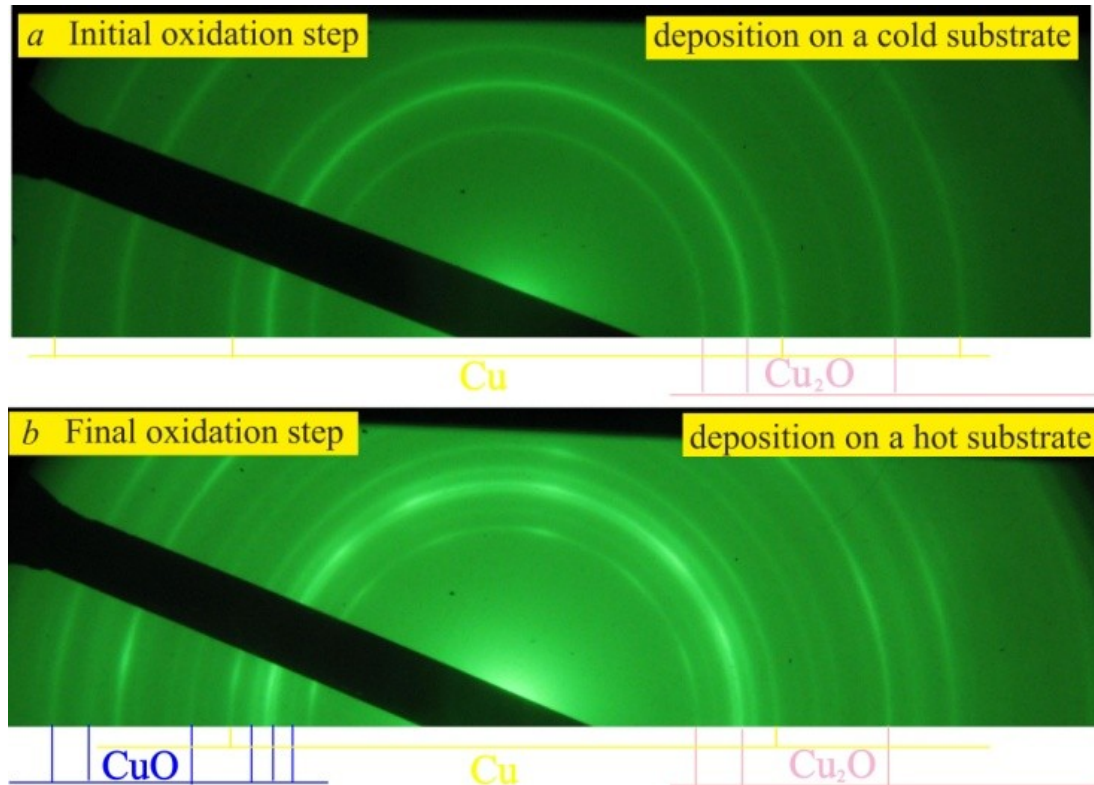


Рис. 6 Електроннограми свіжоконденсованих плівок міді та шарів міді, які піддано частковій атмосферній функціоналізації. Часткова функціоналізація обрана для того, щоб встановити кінетику фазової еволюції

Відповідно до даних електронної мікроскопії як вихідні, так й функціоналізовані плівки є нанокристалічними. Зокрема найбільш характерний розмір зерна у плівках міді, осаджених на підкладку кімнатної температури дорівнює 40 нм (рис. 7). Цю величину визначали як радіус кола, площа якого дорівнює площі кристаліта, який спостерігається у плівці. Для вказаних досліджень використовували вторинні електрони, які реєстрували внутрішньо лінзовим детектором.

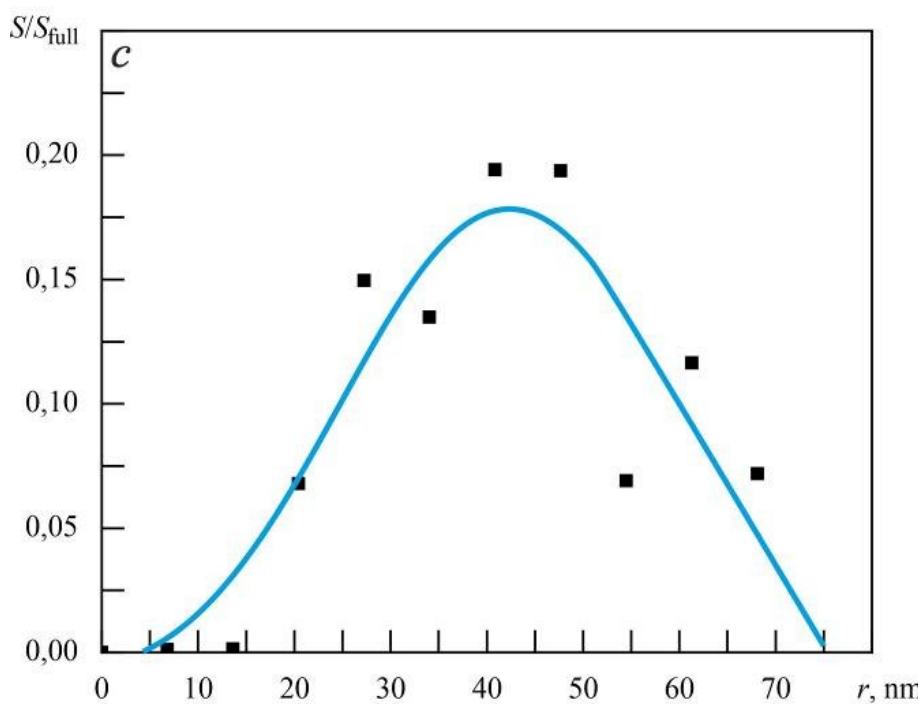
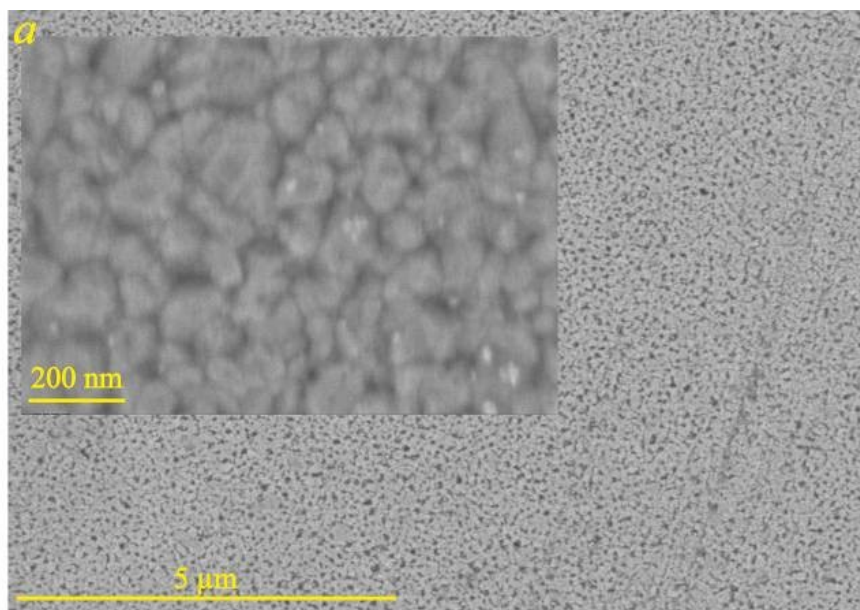


Рис. 7. SEM зображення плівки міді, осадженої на підкладку кімнатної температури та гистограма розподілу зерен за розмірами, отримана по відповідним знімкам.

На відміну від вакуумного відпалювання, яке забезпечує швидку рекристалізацію [40] атмосферне функціоналізуюче відпалювання викликає не зростання, а зменшення розміру структурних елементів. Як можна бачити з рис. 8 характерний розмір кристалітів у цих плівках зменшується більш ніж у два рази, порівняно з вихідними плівками міді. Таким чином дані

електронної мікроскопії підтверджують, що запропонований метод дозволяє отримати функціоналізовані плівки, які зберігають нанокристалічну структуру.

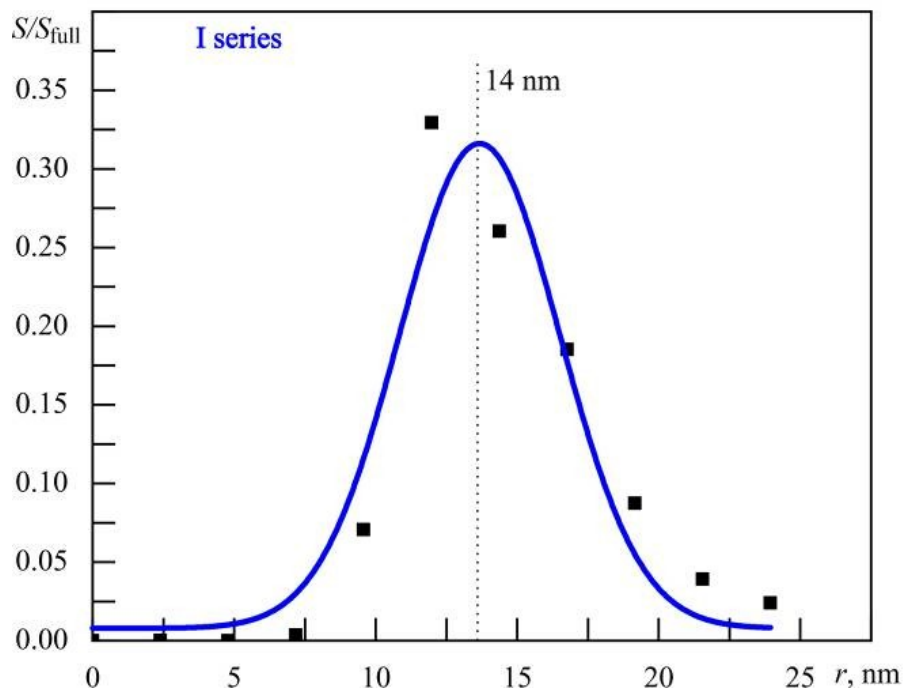
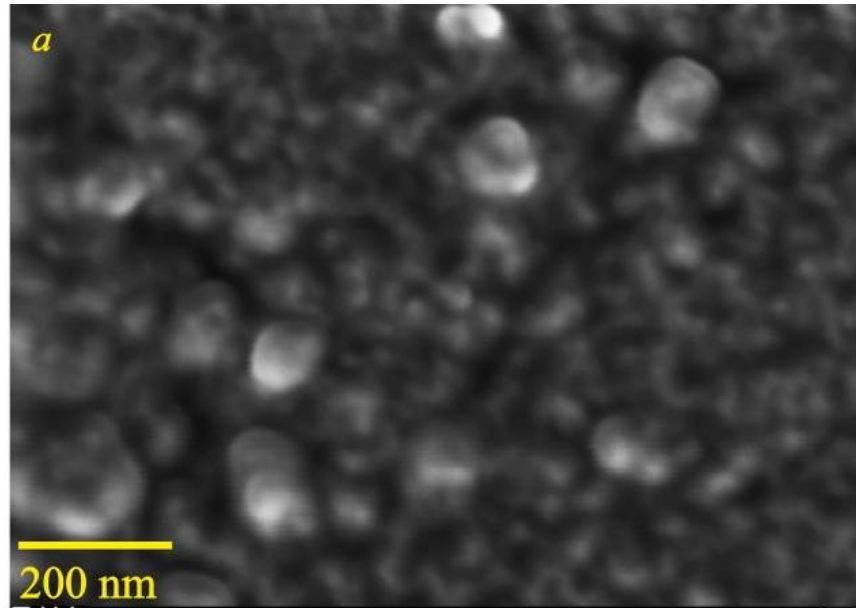


Рис. 8 SEM зображення плівок міді, що функціоналізовано атмосферним відпалюванням, та відповідна гістограма розподілу зерен за розмірами.

Цікаво відзначити, що розмір характерних елементів, визначений з використанням детекторів різного типу, є різним. Як можна бачити з рис. 9,

розмір елементів SEM зображень, який спостерігається при використанні ESB детектора, складає 27 нм, що тим не менш відповідає нанометровому розміру. Вказані відмінності пов'язані з тим, що ESB детектор є чутливим до елементного розподілу, в той час як внутрішньо лінзовий детектор найкраще контрастує морфологічні елементи. Вірогідно ці ефекти пов'язані з особливостями окислення наноструктурованих матеріалів, проте прояснення цього питання вимагає проведення спеціальних досліджень, які заплановані для кваліфікаційної роботи магістра фізики.

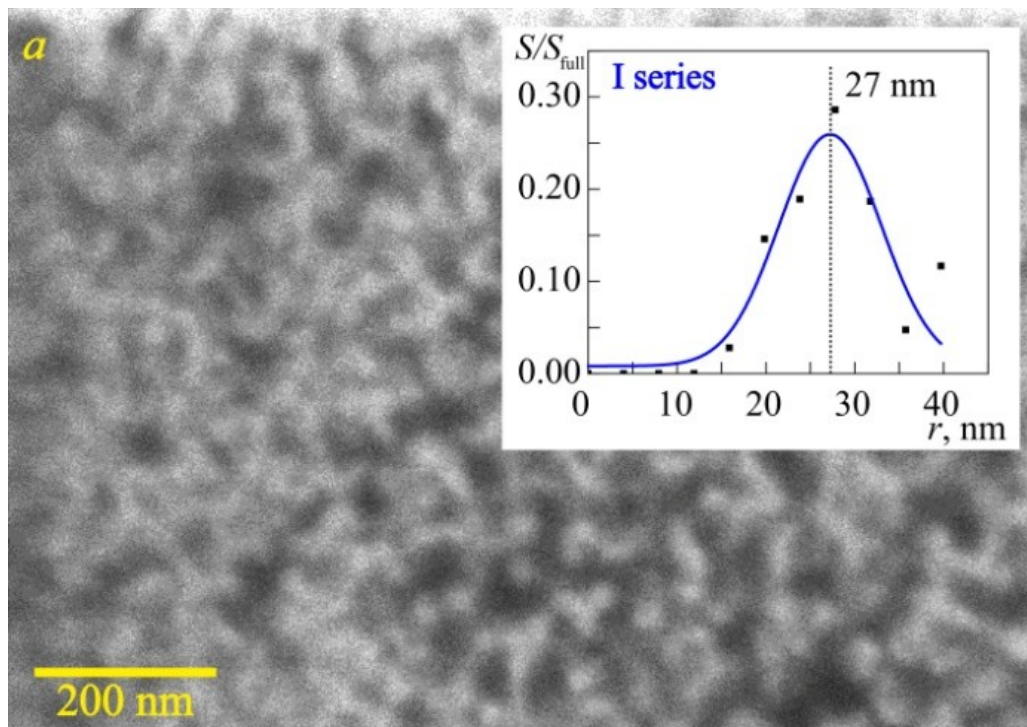


Рис. 9 SEM зображення функціоналізованої плівки міді, отримане з використанням ESB детектора

Отримані плівки виявилися чутливими до інфрачервоного випромінювання. Залежність електричного опору створених плівок, при їх опромінуванні інфрачервоним випромінюванням з найбільш вірогідною довжиною хвилі 4 мкм наведена на рис. 10.

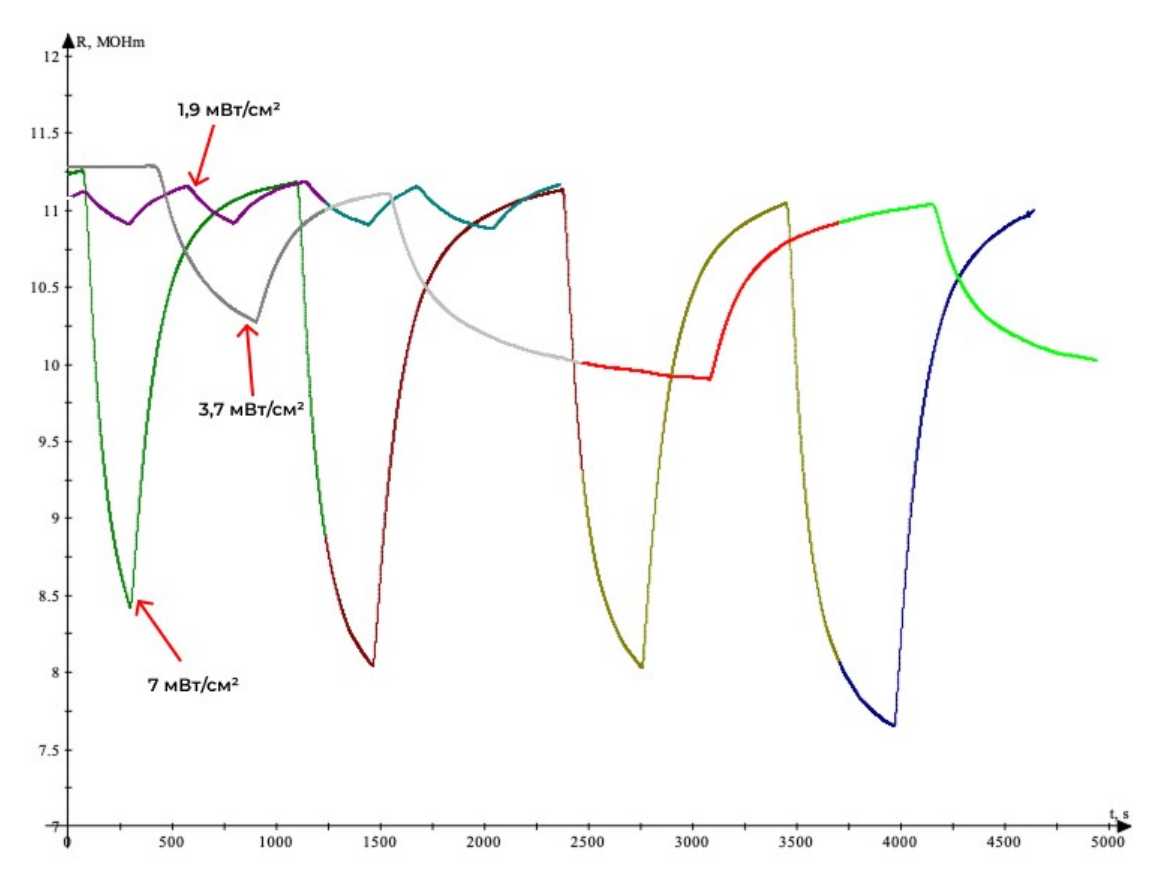


Рис. 10. Залежність електричного опору оксидних плівок від часу, побудована для функціоналізованих плівок міді. Наведені криві відповідають потужності випромінювання 7, 3,7 та 1,9 мВт/см²

Як видно з рис. 10 запропоновані для дослідження плівки забезпечують інфрачервону чутливість. При цьому, відповідно до даних електронної мікроскопії, розмір чутливих ділянок запропонованих сенсорів знаходиться на нанометровому рівні. Це дозволяє розглядати запропоновані системи як перспективний компонент майбутніх засобів реєстрації теплового випромінювання з можливістю виготовлення матриць високої роздільної здатності.

Для демонстрації можливості практичного застосування бінарних оксидів міді в технологіях інфрачервоної реєстрації було проведено демонстраційні досліди, в яких у якості джерела інфрачервоного випромінювання виступали побутові елементи. Зокрема, на рис. 11 наведено

ІЧ зображення сенсорного матеріалу, розташованого в полі інфрачервоного випромінювання стакану дистильованої води з температурою 50°C.



Рис. 11 Інфрачервоне зображення зразка, який розташовано в температурному полі дистильованої води, що має температуру 50°C

Знаходження в такому тепловому полі викликає помітне зниження електричного опору, яке ілюструється на рис. 12. Спостережувана зміна величини R є досить помітною порівняно з нагріванням, яке має місце у зразку (рис. 11).

З рис. 11 можна бачити, що зразок не зазнає значного нагрівання в описаному випадку. Однак, взагалі то кажучи, навіть такої зміни може виявитись достатньо для спостережуваної еволюції електричного опору. Результати спеціально виконаних досліджень температурної залежності електричного опору наведено на рис. 13. Відповідний температурний коефіцієнт, розрахований за цими даними, становить 2%.

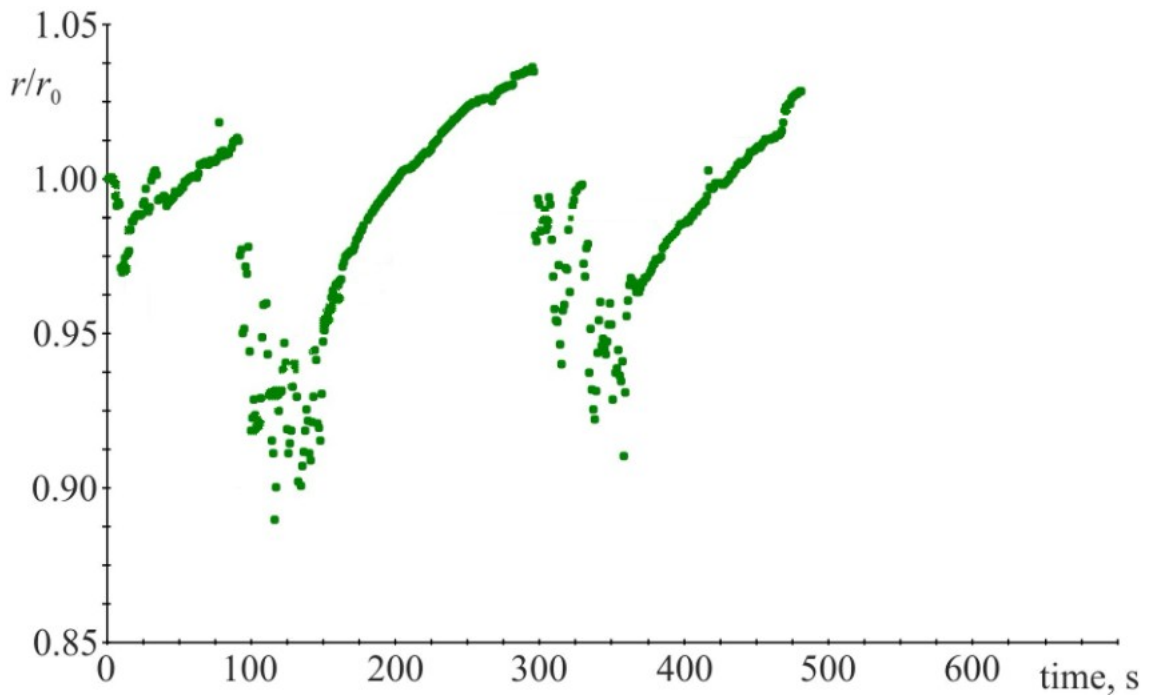


Рис. 12. Температурна залежність електричного опору оксидних плівок, що знаходиться у температурному полі, яке створено дистильованою водою температурою 50°C

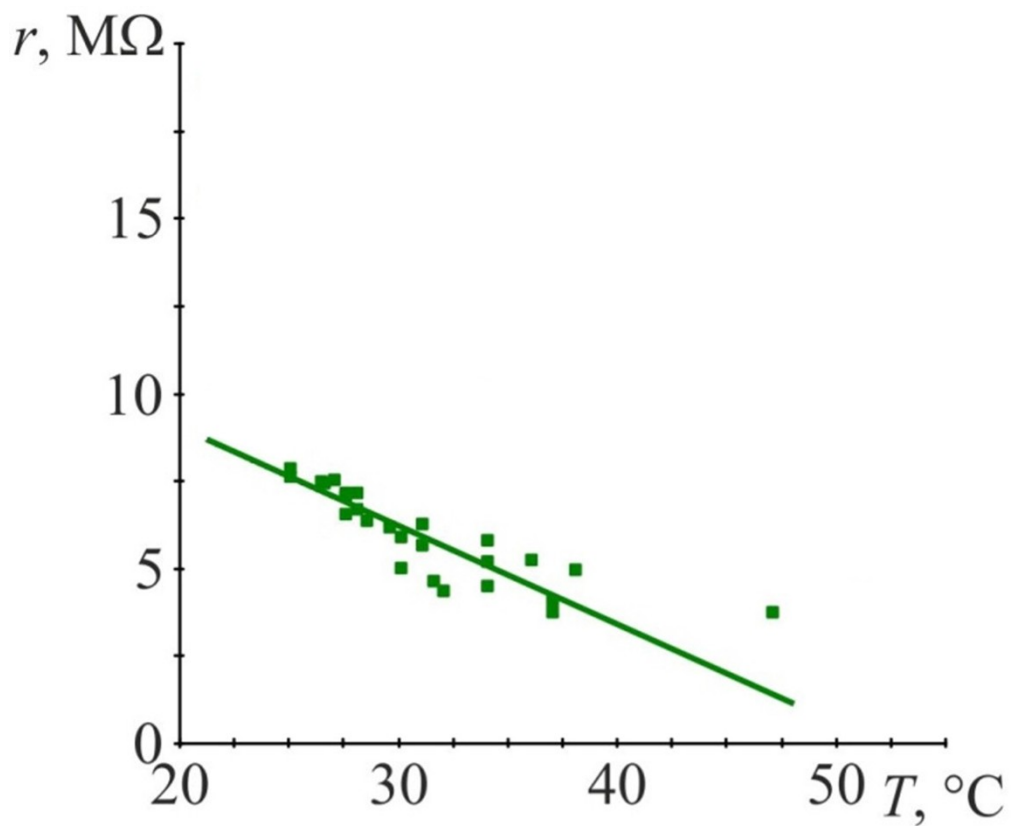


Рис. 13. Температурна залежність електричного опору функціоналізованих плівок міді

Для оцінки можливості пояснення ефектів, що спостерігаються на рис. 10, виявилось доцільним використовувати воду більш високої температури. Як бачимо з рис. 13, таке джерело забезпечує помітне нагрівання, яке впевнено фіксується інфрачервоним методом.

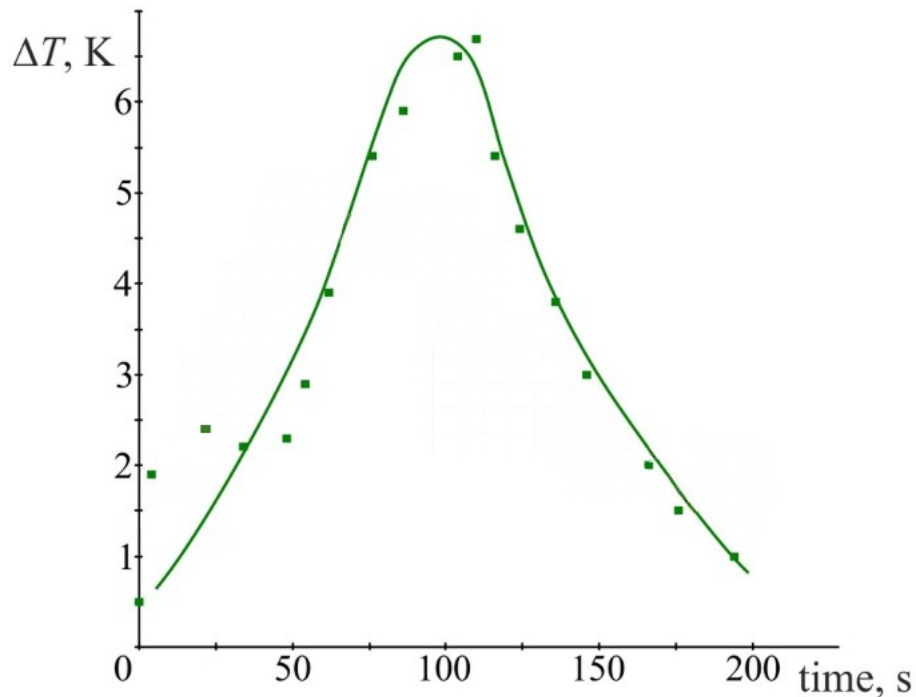


Рис. 14. Залежність температури оксидного шару від часу для плівки, що знаходиться в температурному полі, що створюється водою за температури 75°C

Демонстрація інфрачервоної чутливості функціональної плівки яка знаходиться в полі температур, створеному водою 75°C наведена на рис. 15. Можна бачити, що плівка впевнено реєструє вплив такого ІЧ випромінювання.

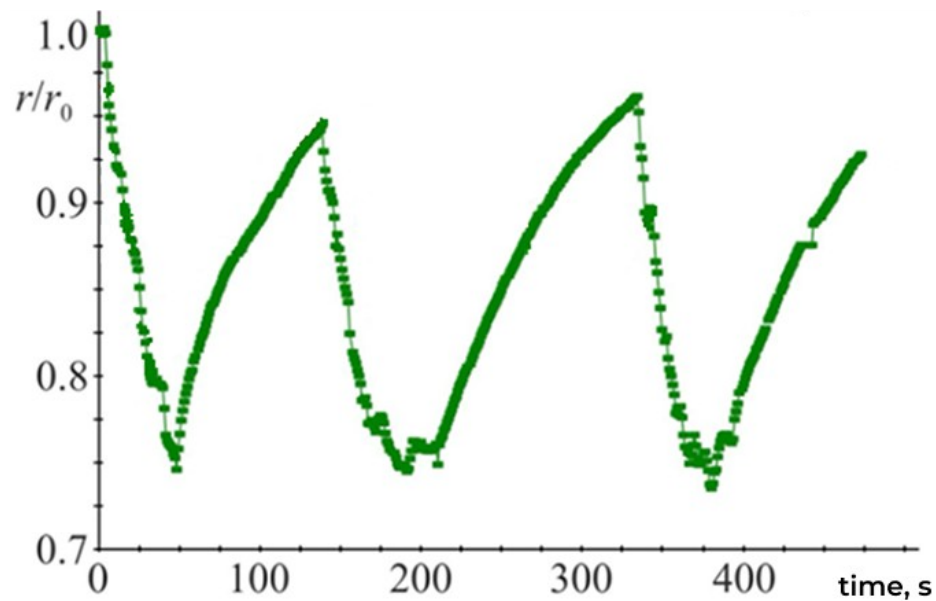


Рис. 15. Температурна залежність електричного опору функціональної плівки, яка знаходиться в температурному полі яке створюється дистильованою водою з температурою 75°C

Порівнюючи дані, про інфрачервону чутливість оксидних шарів (рис. 15) та температурну залежність електричного опору (рис. 14) можна дійти висновку, що зменшення електричного опору, викликане нагріванням є приблизно вдвічі меншим, ніж те, яке спостерігається в реальності. Таким чином, додатково до звичайних механізмів термочутливості, пов'язаних зі зростанням кількості носіїв струму внаслідок впливу температури, мають діяти інші механізми термочутливості.

Нарешті варто відзначити, що оксидні шари є чутливими навіть до тепла людського тіла. Як видно з рис. 16 при знаходженні біля руки людини температура зразка практично не відрізняється від температури зовнішнього середовища. Однак навіть такого впливу інфрачервоного випромінювання достатньо для того, щоб електричний опір зразка зазнав помітних змін. Відповідні графіки наведені на рис. 17. Зміна електричного опору зразка в цих умовах становить біля 1 відсотка, чого цілком достатньо для реєстрації ефектів з використанням пристроїв загального використання.

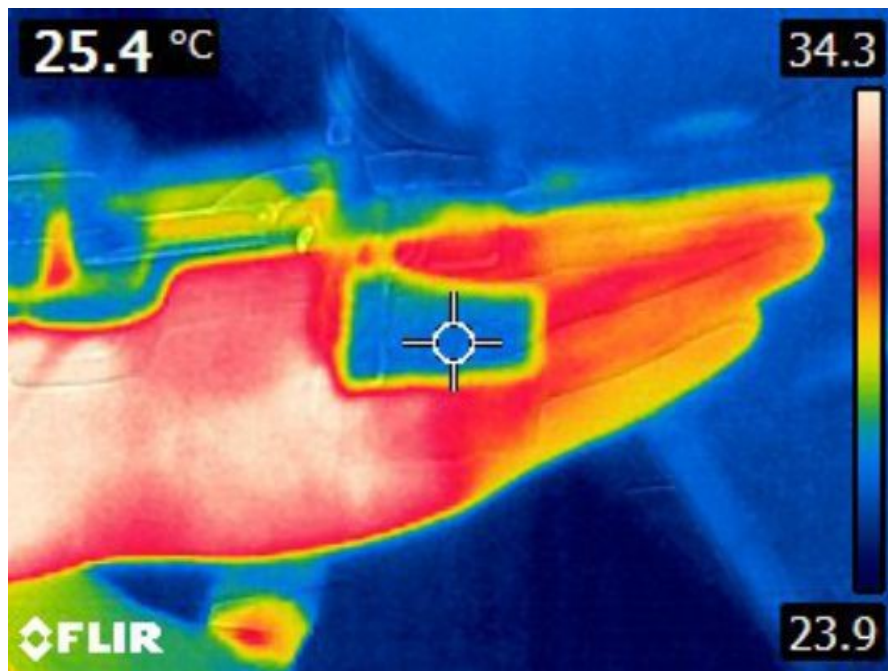


Рис. 16 Термографічне зображення оксидного зразка, який знаходиться в тепловому полі людської руки

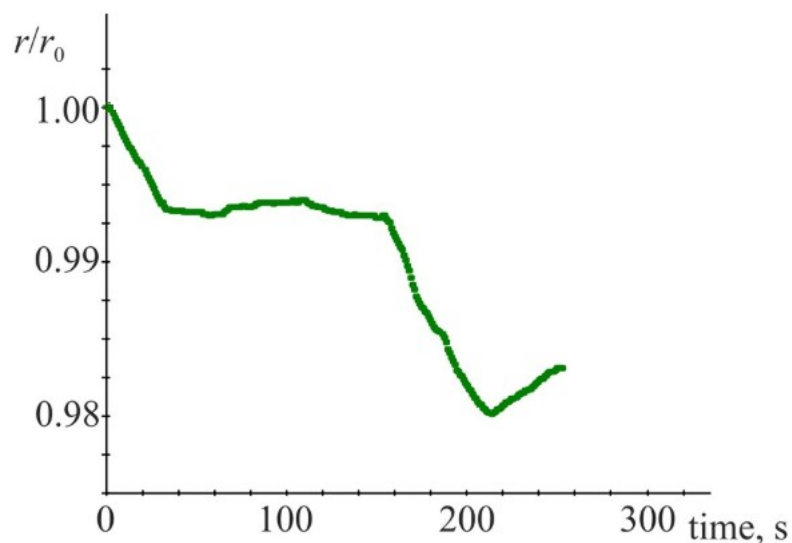


Рис. 17 Залежність відносної зміни електричного опору оксидних шарів міді від часу при знаходженні зразка в тепловому полі, що створено рукою людини

Незважаючи на те, що на сьогодні фізичні механізми термочутливості досліджених зразків далекі від повного розуміння, сам факт спостереження помітної зміни електричного опору бінарних оксидних плівок має значний інтерес. Подальші роботи будуть спрямовані на з'ясування механізмів резистивної чутливості оксидних шарів з бінарною нанокompозитною

будовою. В дослідженнях, які будуть виконані при підготовки магістерської роботи ми будемо орієнтуватись на порівняння теплової чутливості у плівках з різною мікроструктурою, що дозволить встановити фізичний бік чутливості наноструктурованих систем.

Висновки

1. Показано, що атмосферне відпалювання плівок, отриманих вакуумною конденсацією, є ефективним способом створення функціональних структур з двофазною будовою
2. Досліджено мікроструктуру конденсованих плівок та показано, що атмосферне відпалювання дозволяє зберегти наноструктурований стан плівок
3. Показано, що двофазні шари оксиду міді забезпечують резистивну чутливість до інфрачервоного випромінювання, що породжується як спеціальними ІЧ джерелами так й побутовими предметами.

Список використаних джерел

1. R. Zainul, B. Oktavia, I. Dewata, J. Efendi (2018) Thermal and Surface Evaluation on The Process of Forming a Cu₂O/CuO Semiconductor Photocatalyst on a Thin Copper Plate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 335, 012039, doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/335/1/012039>
2. P.R. Jubu, J.D. Fanafa, A.B. Atsuwe, C. Mbakaan, Y. Yusof, O.S. Obaseki, M.B. Ochang, E. Danladi, V. Mbah, T. Mkanan (2024) Substrate temperature effect on the structural, morphological and optical properties of pyrolyzed bi-phase Cu₂O–CuO thin films. *Results in Materials*, 23, 100599, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100599>
3. A.V. Uschakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, S.M. Zharkov (2016) The influence of oxygen concentration on the formation of CuO and Cu₂O crystalline phases during the synthesis in the plasma of low pressure arc discharge. *Vacuum*, 128, 123-127, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.03.025>
4. F. Bayat, S. Sheibani (2022) Enhancement of photocatalytic activity of CuO–Cu₂O heterostructures through the controlled content of Cu₂O. *Materials Research Bulletin*, 145, 111561, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111561>
5. D. Jiang, J. Xue, L. Wu, W. Zhou, Y. Zhang, X. Li (2017) Photocatalytic performance enhancement of CuO/Cu₂O heterostructures for photodegradation of organic dyes: effects of CuO morphology. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 199-204, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.034>
6. S. Ali, A. Razzaq, H. Kim, S.I. In (2022) Activity, selectivity, and stability of earth-abundant CuO/Cu₂O/Cu₀-based photocatalysts toward CO₂ reduction. *Chemical Engineering Journal*, 429, 131579, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131579>
7. A.M. Alotaibi, E. Muayqil, N.A. Abass, M.A. Alhajji, A.A. Bubshait, N.E. Alhazmi, A.A. Almuqhim (2024) Surface engineering of CuO–Cu₂O heterojunction thin films for improved photoelectrochemical water splitting. *Renewable Energy*, 235, 121326, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121326>
8. L. Wu, J. Cheng, J. Luo (2025) Semitransparent Cu₂O Films Based on CuO Back Layer for Photoelectrochemical Water Splitting and Photovoltaic Applications. *ChemSusChem*, 18(6), 202401994, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.202401994>
9. M. Quintero, M. Manrique-Moreno, H. Riascos, R.A. Torres-Palma, S. Castro-Narvaez, Y.P. Ávila-Torres (2024) Laser Ablation for the Synthesis of Cu/Cu₂O/CuO and Its Development as Photocatalytic Material for Escherichia coli Detoxification. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(13), 6817, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms25136817>

10. N.D. Khiavi, R. Katal, S.K. Eshkalak, S. Masudy-Panah, S. Ramakrishna, H. Jiangyong (2019) Visible light driven heterojunction photocatalyst of CuO–Cu₂O thin films for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Nanomaterials*, 9(7), 1011, doi: <https://doi.org/10.3390/nano9071011>
11. J. Lv, C. Kong, Y. Xu, Z. Yang, X. Zhang, S. Yang, G. Meng, J. Bi, J. Li, S. Yang (2017) Facile synthesis of novel CuO/Cu₂O nanosheets on copper foil for high sensitive nonenzymatic glucose biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248, 630-638, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.052>
12. O. Lupan, N. Ababii, A.K. Mishra, O. Gronenberg, A. Vahl, U. Schürmann, V. Duppel, H. Krüger, L. Chow, L. Kienle, F. Faupel, R. Adelung, N.H. de Leeuw, S. Hansen (2020) Single CuO/Cu₂O/Cu microwire covered by a nanowire network as a gas sensor for the detection of battery hazards. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(37), 42248-42263, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09879>
13. H. Kuzhandaivel, K. Paramasivam, S. Manickam, K.S. Nallathambi (2023) Nickel-doped CuO/Cu/Cu₂O nanocomposite as an efficient electrode for electrochemical non-enzymatic glucose sensor and asymmetric supercapacitor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 53(9), 1869-1886, doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01887-y>
14. H. Qian, W. Yan, Y. Li, X. Zhou, S. Xia, Y. Qin, P. Mao, B. Xie, M. Han, J. Hu (2025) Flexible Room-Temperature Ammonia Sensor Using Multi-Heterojunction MoO₃/CuO/Cu₂O Nanoclusters for Noninvasive Kidney Disease Diagnosis. *Small Structures*, 2400549, doi: <https://doi.org/10.1002/sstr.202400549>
15. K.K. Pawar, T.U. Kim, A. Mirzaei, P.S. Patil, H.W. Kim, S.S. Kim (2025) Hollow CuO/Cu₂O octahedrons for selective and stable detection of acetone gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 423, 136783, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136783>
16. M. Balik, V. Bulut, I.Y. Erdogan (2019) Optical, structural and phase transition properties of Cu₂O, CuO and Cu₂O/CuO: Their photoelectrochemical sensor applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(34), 18744-18755, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.159>
17. C. Zhao, H. Fu, P. He, Y. Bai, F. Chen, N. Shi, L. Mao, X. Yang, S. Xiong, X. An (2022) Room-temperature sensing performance of CuO/Cu₂O nanocomposites towards n-butanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 373, 132630, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132630>
18. Z. Xu, Y. Luo, G. Duan (2019) Self-assembly of Cu₂O monolayer colloidal particle film allows the fabrication of CuO sensor with superselectivity for hydrogen sulfide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(8), 8164-8174, doi: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.8b17251>
19. N. Wang, W. Tao, X. Gong, L. Zhao, T. Wang, L. Zhao, F. Liu, X. Liu, P. Sun, G. Lu (2022) Highly sensitive and selective NO₂ gas sensor fabricated

- from Cu₂O-CuO microflowers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 362, 131803, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131803>
20. S.K. Kajli, D. Ray, S.C. Roy (2022) Efficient UV–visible photodetector based on single CuO/Cu₂O core-shell nanowire. *Journal of Alloys and Compounds*, 895, 162546, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162546>
 21. M.S. Alqahtani, S.H. Mohamed, N.M.A. Hadia, M. Rabia, M.A. Awad (2024) Some characteristics of Cu/Cu₂O/CuO nanostructure heterojunctions and their applications in hydrogen generation from seawater: effect of surface roughening. *Physica Scripta*, 99(4), 045939, doi: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad30b3>
 22. K. Ramakrishnan, Y.A.K. Reddy, B. Ajitha (2023) Oxygen partial pressure dependent sputtered copper oxide films for visible photodetectors. *Surfaces and Interfaces*, 41, 103264, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103264>
 23. A. Kumar, S. Sahu, M. Bhattacharjee (2024) Ultrafast Self-Powered Copper Oxide Composite-Based Vis-NIR Photodetector Probe. *ACS Applied Electronic Materials*, 6(9), 6457-6465, doi: <https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c00940>
 24. D. Mahana, R. Yadav, P. Singh, S. Husale, S.K. Muthusamy (2024) Photosensing characteristics of CuO thin films synthesized by thermal oxidation of Cu metal films. *Optical Materials*, 148, 114903, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.114903>
 25. B. Sharmila, A.K. Sarkar, P. Dwivedi (2024) Self-Powered, Ultra-Fast CuO Nanocubes Surface for Broadband Photosensing Applications. *IEEE Sensors Journal*, 24(16), 25558-25564, doi: <https://doi.org/10.1109/JSEN.2024.3416214>
 26. S. Raveesh, V.K.S. Yadav, R. Paily (2021) CuO single-nanowire-based white-light photodetector. *IEEE Electron Device Letters*, 42(7), 1021-1024, doi: <https://doi.org/10.1109/LED.2021.3081627>
 27. C.Y. Huang, S.H. Yuan, T.C. Li, W.C. Tu (2021) High-performance solution-processed flexible Cu₂O photodetector via UV-irradiation. *Optik*, 247, 167949, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167949>
 28. M. Weng, J. Zhou, Y. Fan, H. Li, Y. Qin, W. Feng (2024) Photoelectrochemical UV–vis photodetectors based on Cu₂O films. *Materials Today Communications*, 40, 109681, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109681>
 29. I.A. Svito, E. Bondarenko, E. Streltsov, A.I. Kulak, A.V. Mazanik (2025) Photosensitivity enhancement in Cu₂O based visible light photodetector: the effect of Eu (III). *Optical and Quantum Electronics*, 57(3), 192, doi: <https://doi.org/10.1007/s11082-025-08105-3>
 30. B. Arslan, G. Demirci, M. Erdoğan, İ. Karakaya (2017) Formation and characterization of infrared absorbing copper oxide surfaces. *Applied Surface Science*, 402, 218-224, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.011>
 31. A.A. Milgram (1983) Mechanism of spectral absorptance in anodic copper oxide films. *Journal of applied physics*, 54(2), 1053-1057, doi: <https://doi.org/10.1063/1.332109>

32. S.B. Wang, C.H. Hsiao, S.J. Chang, K.T. Lam, K.H. Wen, S.C. Hung, S.J. Young, B.R. Huang (2011) A CuO nanowire infrared photodetector. *Sensors and Actuators A: Physical*, 171(2), 207-211, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.09.011>
33. Highly flexible and foldable broad band WSe₂/CuO heterostructure photodetector. *Sensors and Actuators A: Physical*, 356, 114339, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2023.114339>
34. V. Sharma, G.S. Okram, D. Verma, N.P. Lalla, Y.K. Kuo (2020) Ultralow thermal conductivity and large figure of merit in low-cost and nontoxic core-shell Cu@Cu₂O nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(49), 54742-54751, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16447>
35. A.A. Novikova, D.Y. Moiseeva, E.V. Karyukov, A.A. Kalinichenko (2016) Facile preparation photocatalytically active CuO plate-like nanoparticles from brochantite. *Materials Letters*, 167, 165-169, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.157>
36. F. Teng, K. Hu, W. Ouyang, X. Fang (2018) Photoelectric detectors based on inorganic p-type semiconductor materials *Advanced Materials*, 30(35), 1706262, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201706262>
37. S. Lee, W.Y. Lee, B. Jang, T. Kim, J.H. Bae, K. Cho, S. Kim, J. Jang (2017) Sol-gel processed p-type CuO phototransistor for a near-infrared sensor. *IEEE Electron Device Letters*, 39(1), 47-50, doi: <https://doi.org/10.1109/LED.2017.2779816>
38. M. Tetseo, P. Deb, S. Daimary, J.C. Dhar (2021) CuO nanowire-based metal semiconductor metal infrared photodetector. *Applied Physics A*, 127(5), 380, doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04532-7>
39. L. Du, H. Wang (2010) Infrared laser induced lateral photovoltaic effect observed in Cu₂O nanoscale film. *Optics Express*, 18(9), 9113-9118, doi: <https://doi.org/10.1364/OE.18.009113>
40. S. Petrushenko, S. Dukarov, M. Fijalkowski, V. Sukhov (2024) Accelerated recrystallization of nanocrystalline films as a manifestation of the inner size effect of the diffusion coefficient. *Vacuum*, 226, 113349, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2024.113349>