

ОПИС ЗАВЕРШЕНОЇ РОЗРОБКИ

Теоретичні і експериментальні дослідження наноструктурованих функціональних матеріалів перспективних для газових сенсорів та оптоелектроніки
Theoretical and experimental study of nanostructured functional materials perspective for gas sensors and optoelectronics

1. **Номер державної реєстрації, номер реєстрації в університеті.** 0119U100485, 2211ф
2. **Науковий керівник (учений ступінь, звання)** д.ф.-м.н., проф. Горшков В'ячеслав Миколайович, Gorshkov Vyacheslav

3. Суть розробки, основні результати

(Укр.) Робота спрямована на створення, експериментальне та теоретичне вивчення наноструктурованих функціональних матеріалів на основі Si, Ge, C та ZnO з метою визначення їх фундаментальних властивостей для подальшого застосування цих матеріалів у оптичній та сенсорній електроніці, зокрема в якості електрично-активних елементів, функціональних тонких шарів, світловипромінюючих матеріалів в оптоелектронних пристроях, засобах візуалізації, світлової індикації та газових сенсорів та субхвильових оптичних мікромеханічних пристроїв. Розроблено технологічні методи приготування та виготовлено наноккомпозити SiO₂:C:Zn, CDs@SiO₂, водні розчини вуглецевих наноточок (CDs), мікропорошки та тонкі плівки ZnO:H, тонкі плівки GO, *a*-C, *a*-C:H, *a*-C:N, та нанопоруваті графітоподібні плівки. Отримано характеристики сенсорної чутливості плівок відновленого GO та графітоподібних плівок. Встановлено, що за інтенсивність ФЛ наноструктур *a*-SiO₂:C відповідають молекулярно-подібні вуглецеві кластери. Встановлено природу фотолумінесценції (ФЛ) гідрофільних CDs. Визначено оптимальні температурні умови синтезу CDs. Вперше встановлено зв'язок між розміром CDs і провідністю наноккомпозитів CDs@SiO₂. Встановлено, що *sp*³ кисень-центровані вуглецеві радикали відповідають за ФЛ у Zn(асас)₂/C₂H₅ОН. Встановлено, що у ZnO метан спричиняє не тільки включення водню, а також збільшує формування мілких донорів, пов'язаних із власними дефектами. Встановлено природу центрів, що відповідають за високу електропровідність мікророзмірного ZnO:H. Встановлено, що в залежності від орієнтації вісі нанодротів Si, Ge відносно їх внутрішньої кристалічної структури вони можуть розпадатися на упорядкований ланцюжок нанокрапель як з субкороткою довжиною фрагментів нанодроту на початковій стадії розвитку нестійкості, так і з супердовгою. Виявлено, що еволюція циліндричних нанодротів/пластин за температур, нижче температури плавлення, призводить до утворення стійких станів з вираженою модуляцією поперечного перерізу.

(Eng) The work aims to create, experimental and theoretical study of nanostructured functional materials based on Si, Ge, C and ZnO in order to determine their fundamental properties for further use of these materials in optical and sensor electronics, in particular as electrically active elements, thin functional layers, light-emitting materials in optoelectronic devices, means of visualization, light indication and gas sensors and subwavelength optical micromechanical devices. Technological preparation methods were developed, and nanocomposites of SiO₂:C:Zn, CDs@SiO₂, aqueous solutions of carbon nanodots (CDs), micropowders and thin films ZnO:H, thin films GO, *a*-C, *a*-C:H, *a*-C:N, and nanoporous graphite-like films were synthesized. The characteristics of the sensor sensitivity of the reduced GO films and graphite-like films were obtained. It was found that molecular-like carbon clusters are responsible for the PL intensity of *a*-SiO₂:C nanostructures. The nature of photoluminescence (PL) of hydrophilic CDs has been established. The optimal temperature conditions for the synthesis of CDs have been determined. The relationship between CDs size

and conductivity of CDs@SiO₂ nanocomposites was established for the first time. It was found that sp^3 oxygen-centered carbon radicals are responsible for PL in Zn(acac)₂/C₂H₅OH. It has been found that methane in ZnO causes the inclusion of hydrogen and increases the formation of shallow donors associated with their own defects. The nature of the centers responsible for the high electrical conductivity of microsized ZnO:H is established. It was found that depending on the orientation of the axis of Si, Ge nanowires relative to their internal crystal structure can decompose into an ordered chain of nanodroplets with both short lengths of nanowire fragments at the initial stage of instability and superlong. It was found that the evolution of cylindrical nanowires/plates at temperatures below the melting point leads to the formation of stable states with pronounced modulation of the cross-section.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності
Немає

5. Порівняння зі світовими аналогами

Результати відповідають світовому рівню. У тонких плівках ZnO досягнуто значення концентрації вільних носіїв заряду на рівні 10^{20} см⁻³ та питомого опору порядку 10^{-3} Ом*см, що на рівні найкращих показників для плівок ZnO:Al (AZO) а також плівок ZnO легованих воднем та галієм.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Використання порошкової мішені замість дуже дорогої керамічної гарячепресованої мішені знижує вартість матеріалу мішені в 1000 разів. Використання недорогого легуючого агента у вигляді метану, дає додаткову перевагу перед AZO аналогами у сенсі ефективності легуючої дії, простоти реалізації та вартості матеріалів та обладнання для процесу осадження.

7. Потенційні користувачі

Наступні організації НАН України зацікавлені в розробці технології виготовлення матеріалів для світловипромінювання і ІЧ техніки: Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України; Інститут фізики НАН України, Інститут матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. В проведенні досліджень з розвитку світловипромінюючих матеріалів білого світла, які не містять важких металів, зацікавлені наступні підприємства України: ПАТ "Іскра" м. Львів; ООО "ОСП корпорація ВАТРА" м. Тернопіль. Фотоприймачі ІЧ світла також необхідні для оборонної промисловості України. Можливими користувачами у світі можуть бути такі світові лідери з виготовлення світлотехніки, як: OSRAM (Німеччина), The LED Co (США), LUMILEDS (США) та ін.

8. Стан готовності розробки

Методики осадження тонких плівок сильно легованого ZnO та нанопоруватого аморфного вуглецю методом магнетронного розпилення та плазмо-хімічного осадження з магнетронного розряду розроблені та адаптовані на установці Катод-1М з модифікованими системами вакуумного відкачування, управління та контролю подачі робочих газів. На даний момент плівки можуть брати в облогу з високим ступенем однорідності на підкладки діаметром до 100 мм у кількості експериментальних лабораторних зразків або малих досвідчених партій. При необхідності методики можуть бути масштабовані без особливих модифікацій рівня промислового виробництва.

9. Існуючі результати впровадження.

Результати роботи апробовано у вигляді 13 доповідей на міжнародних конференціях. Результати впроваджено у навчальний процес кафедри загальної фізики та моделювання фізичних процесів КПІ ім. Ігоря Сікорського.

10. Назва підрозділу, телефон, e-mail КПІ ім. Ігоря Сікорського, фізико-математичний факультет, кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів, (044)-204-81-24, vn.gorshkov@gmail.com

11. Фото розробки



Рис. 1. Вигляд зразка поруватого SiO₂:C з розміром пор 7 нм при освітленні лампою розжарювання (зліва) та під світлодіодним освітленням 409 нм (зправа).

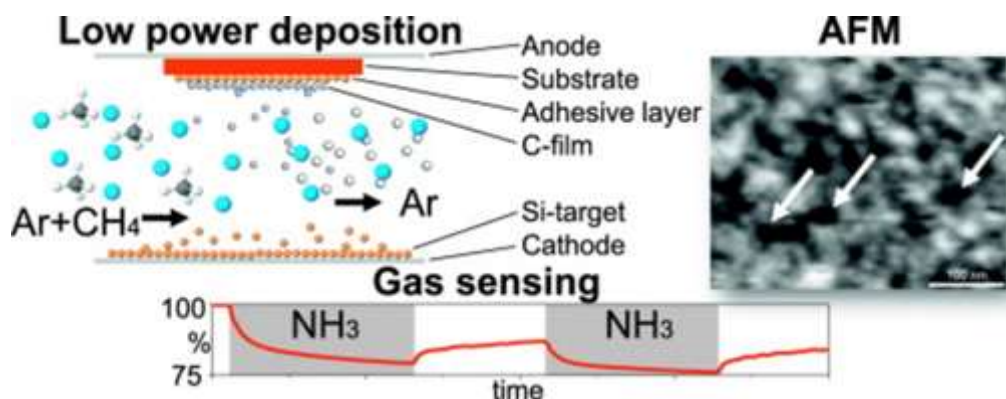


Рис. 2. Новий метод синтезу високопоруватих графітоподібних тонких плівок, перспективних для застосування у якості газових сенсорів.

12. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання

Дисертації:

1. Савченко Д.В. Електронні та магнітні властивості парамагнітних центрів у вуглецевістких матеріалах : автореф. дис. д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Савченко Дарія Вікторівна; Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова, НАН України. - Київ, 2019. - 35 с. : рис., табл.
2. Терещук, В. В. Динаміка формування впорядкованих квазі-одновимірних твердотільних наносистем : дис. ... д-ра філософії : 104 Фізика та астрономія / Терещук Володимир Валерійович. – Київ, 2021. – 159 с.

Статті у виданнях, що входять до бази Scopus (основні)

1. O.M. Slobodian, Y.S. Milovanov, V.A. Skryshevsky, A.V. Vasin, X. Tang, J.-P. Raskin, P.M. Lytvyn, K.V. Svezhentsova, S.V. Malyuta, A.N. Nazarov, Reduced graphene oxide obtained by spray pyrolysis technique for gas sensing // SPQEO. – 2019. – Vol. 22, № 1. – P. 98-103.
2. Vasin, D. Kysil, O. Isaieva, G. Rudko, D. Virnyi, S. Sevostianov, V. Tertykh, Y. Piryatynski, S. Starik, L. Vaccaro, M. Cannas, V. Lysenko, A. Nazarov, Effect of Hydration Procedure of Fumed Silica Precursor on the Formation of Luminescent Carbon Centers in SiO₂:C Nanocomposites // Phys. Status Solidi (A). – 2019. – Vol. 216, № 3. – P. 1800560 (1-8).
3. V.N. Gorshkov, P. Sareh, V.V. Tereshchuk, A. Soleiman-Fallah, Dynamics of Anisotropic Break-Up in Nanowires of FCC Lattice Structure // Adv. Theory Simul. – 2019. Vol. 2, № 9. – P. 1900118.
4. O.M. Slobodian, A.V. Rusavsky, A.V. Vasin, O.Yu. Khyzhun, O.I. Gudymenko, V.P. Kladko, A.S. Nikolenko, B.I. Tsykaniuk, P.M. Lytvyn, Yu.V. Gomeniuk, O.M. Fesenko, A.N. Nazarov, Highly porous carbon films fabricated by magnetron plasma enhanced chemical vapor deposition: Structure, properties and implementation // Appl. Surf. Sci. – 2019. – Vol. 496. – P. 143735-1-143735-9.
5. A.V. Vasin, A.V. Rusavsky, E.G. Bortchagovsky, Y.V. Gomeniuk, A.S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, R. Yatskiv, S. Tiagulskyi, S. Prucnal, W. Skorupa, A.N. Nazarov Methane as a novel doping precursor for deposition of highly conductive ZnO thin films by magnetron sputtering // Vacuum. – 2020. – Vol. 174. – P. 109199(1)-109199(6).

6. V.N. Gorshkov, V.V. Tereschuk, P. Sareh, Diversity of anisotropy effects in the breakup of metallic FCC nanowires into ordered nanodroplet chains // *CrystEngComm*. – 2020. – Vol. 22, № 1. – P. 2601-2611.
7. V.N. Gorshkov, V.V. Tereschuk, P. Sareh, Restructuring and breakup of nanowires with the diamond cubic crystal structure into nanoparticles // *Mater. Today Commun.* – 2020. – Vol. 22. – P. 100727(1)- 100727(11).
8. D. Savchenko, A. Vasin, O. Kuz, I. Verovsky, A. Prokhorov, J. Lančok, A. Nazarov, E. Kalabukhova, Role of the paramagnetic donor-like defects in the high n-type conductivity of the hydrogenated ZnO microparticles // *Sci. Rep.* – 2020. – Vol. 10. – P. 17347(1)-17347(9).
9. Vasin, D. Kysil, S. Sevostianov, O. Isaieva, G. Rudko, B. Capoen, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, V. Tertykh, S. Starik, A. Nazarov Liquid-Phase Synthesis of Hydrophilic Luminescent Carbon Dots Using Porous Silica as a Nanotemplate // *Phys. Stat. Solidi (a)*. – 2021. – Vol. 218, № 15. – P. 2000817(1)-2000817(6).
10. V.N. Gorshkov, V.V. Tereschuk, P. Sareh, Roughening transition as a driving factor in the formation of self-ordered one-dimensional nanostructures // *CrystEngComm*. – 2021. – Vol. 23, № 18. – P. 1836-1848.
11. V.N. Gorshkov, V.V. Tereschuk, P. Sareh, Heterogeneous and Homogeneous Nucleation in the Synthesis of Quasi-One-Dimensional Periodic Core–Shell Nanostructures // *Cryst. Growth Des.* – 2021. – Vol. 21, № 3. – P. 1604-1616.
12. D.V. Savchenko, V.S. Memon, A.V. Vasin, D.V. Kysil, A.V. Rusavsky, O.P. Kuz, F.M. Gareeva, E.N. Kalabukhova EPR study of paramagnetic centers in SiO₂:C:Zn nanocomposites obtained by infiltration of luminescent Zn(acac)₂ solution / SPQEO. – 2021. – Vol. 24, № 2. – P. 124-130.
13. O.M. Slobodian, P.N. Okholin, P.M. Lytvyn, S.V. Malyuta, O.Yu. Khyzhun, A.V. Vasin, A.V. Rusavsky, Yu.V. Gomeniuk, V.I. Glotov, T.M. Nazarova, O.I. Gudymenko, A.N. Nazarov Plasma treatment as a versatile tool for tuning of sorption properties of thin nanoporous carbon films / *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – Vol. 544. – P. 148876-1-148876-11.
14. O.M. Slobodian, Yu.V. Gomeniuk, A.V. Vasin, A.V. Rusavsky, P.N. Okholin, O.Yo. Gudymenko, O.Yu. Khyzhun, A. S. Nikolenko, P. M. Lytvyn, A. Korchovy, R. Yatskiv, T.M. Nazarova, V.G. Stepanov, D.V. Kysil, A.N. Nazarov, Graphitic Nanoporous Carbon Thin Films: Fabrication Method, Structural, Electrical and Gas Sensor Properties // *ECS Trans.* – 2020. – Vol. 97. – P. 151-156.
15. A.V. Vasin, D.V. Kysil, S.V. Sevostianov, O.F. Isaieva, G.Yu. Rudko, R. Yatskiv, H. El Hamzaoui, B. Capoen, M. Bouazaoui, V.A. Tertykh, A.N. Nazarov, Porous Silica as a Nanotemplate for the Solid State and Liquid Phase Synthesis of Luminescent Carbon Dots // *ECS Trans.* – 2020. – Vol. 97. – P. 91-96.
16. A.V. Vasin, D.V. Kysil, O.F. Isaieva, G.Yu. Rudko, V.M. Naseka, V.V. Strelchuk, Yu.P. Piryatynski, V.A. Tertykh, S.V. Sevostianov, D.V. Savchenko, A.N. Nazarov Evolution of UV/VIS photoluminescence of aged Zn(acac)₂ solutions in correlation with carbon precipitation / *ECS Trans.* – 2021. – Vol. 102, № 1. – P. 55-64.
17. D. Savchenko, A. Vasin, A. Rusavsky, A. Nazarov, J. Lančok, E. Kalabukhova *Electron spin dynamics in sucrose-derived luminescent carbon dot-silica nanocomposites* // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2022. – Vol. 162. – P. 110536(1)-110536(2).

Ключові слова. Вуглецеві наноточки, фотолюмінесценція, графен, карбосил, оксид цинку, ЕПР

Ваша розробка буде розміщена в базі завершених розробок на сайті Наука та інноватика КПІ ім. Ігоря Сікорського <http://science.kpi.ua/>.

Організаційно-аналітичний відділ НДЧ,
e-mail: o.savitch@kpi.ua
к. 138-1. Тел. 204-92-00.