

ЗАТВЕРДЖУЮ
В.о. ректора Сумського державного університету
Басильєв Анатолій Васильович



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
Перспективні напівпровідникові наноматеріали для потреб гнучкої електроніки:
синтез, розробка методів друку та оптимізація їх структурних, оптичних і
фотоелектричних властивостей

Назва конкурсу: Підтримка досліджень провідних та молодих учених

Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0313

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок реєстраційний номер Проєкту 2020.02/0313 «Перспективні напівпровідникові наноматеріали для потреб гнучкої електроніки: синтез, розробка методів друку та оптимізація їх структурних, оптичних і фотоелектричних властивостей».

Рішення Наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу Підтримка досліджень провідних та молодих учених, протокол № 21 від «16-17» вересня 2020 року.

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Тривалість виконання Проєкту

Початок – 29.10.2020 р.

Закінчення – 31.12.2022 р.

Загальна вартість Проєкту, грн. – 9 082 041

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 507 055

2-й рік 4 207 597

3-й рік 4 367 389

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту буде залучено 7 виконавців, з них:

доктори наук 2

кандидати наук 5

інші працівники 0

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ СУБВИКОНАВЦЯ ПРОЄКТУ

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА

Найменування підприємства/установи/організації
Сумський державний університет

Організаційно-правова форма підприємства/установи/організації
Державна організація (установа, заклад, підприємство)

Підпорядкованість підприємства/установи/організації
Міністерство освіти і науки України

Код ЄДРПОУ
05408289

Код(и) КВЕД
72.19

Стратегічні напрями наукової діяльності
Дослідження й експериментальні розробки у сфері інших природничих і технічних наук

ПІБ керівника підприємства/установи/організації
Васильєв Анатолій Васильович

Юридична адреса підприємства/установи/організації
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Фактична адреса
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Поштова адреса
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Телефон
+38 (0542) 64-04-99

Посилання на веб сторінку підприємства/установи/організації
<https://sumdu.edu.ua>

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ОРГАНІЗАЦІЮ СУБВИКОНАВЦЯ ПРОЄКТУ

Найменування підприємства/установи/організації
Інститут фізики Національної академії наук України

Організаційно-правова форма підприємства/установи/організації
Державна організація (установа, заклад, підприємство)

Підпорядкованість підприємства/установи/організації
Національна академія наук України

Код ЄДРПОУ
05417302

Код(и) КВЕД
72.19 Дослідження й експериментальні розробки у сфері інших природничих і технічних наук

Стратегічні напрями наукової діяльності
фізика конденсованого стану, включаючи фізику м'якої речовини; нанофізика та наноелектроніка;
фізика лазерів, нелінійна та сингулярна оптика, голографія; фізика поверхні, емісійна та плазмова
електроніка

ПІБ керівника підприємства/установи/організації
Бондар Михайло Віталійович

Юридична адреса підприємства/установи/організації
проспект Науки 46, м. Київ, 03680

Фактична адреса
проспект Науки 46, м. Київ, 03028

Поштова адреса
проспект Науки 46, м. Київ, 03028

Телефон
+380 (44) 525 12 20

Посилання на веб сторінку підприємства/установи/організації
<http://www.iop.kiev.ua/ua/>

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту

Метою проєкту є створення матеріалознавчих і фізико-технологічних основ одержання нових перспективних напівпровідникових наноматеріалів, плівок і гетероструктур на їх основі з контрольованими та наперед заданими електричними, оптичними і структурними властивостями шляхом друку, придатних для використання в гнучкій електроніці, опто- і мікроелектроніці, сенсоріці та геліоенергетиці.

4.2. Основні завдання Проєкту

- розробка лабораторних методик одержання перспективних напівпровідникових наноматеріалів CuO , ZnO , NiO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, SnS шляхом синтезу наночастинок колоїдно-поліольним методом, створення наночорнил на їх основі та осадження наноструктурованих плівок і гетеропереходів методом друку на 2D і 3D-принтерах;

- дослідження структурних, оптичних та фотоелектричних властивостей та визначення хімічного складу наноматеріалів;

- встановлення механізмів структуро- та фазоутворення наноматеріалів, визначення природи дефектів, дослідження їх впливу на структурно-чутливі фізичні характеристики матеріалів;

- встановлення кореляцій між фізичними властивостями наноматеріалів та фізико-технологічними умовами їх отримання; - оптимізація структурних та електричних властивостей наноматеріалів;

- розробка прототипів приладів фото- і термоелектрики та сенсорики на основі гетеропереходів та рекомендацій щодо подальшого використання отриманих наноматеріалів у приладах гнучкої електроніки.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми

Швидкий прогрес у технології сприяє всезростаючому попиту на електронні пристрої з покращеною продуктивністю та новою функціональністю. В останні роки значний інтерес

проявляється до гнучкої електроніки завдяки її потенційному застосуванню у гнучких дисплеях, сенсорах, датчиках, сонячних батареях, генераторах тощо. Важливим є також розробка гнучких медичних пристроїв для постійного моніторингу стану здоров'я людини. Тому, останнім часом розвиток такої електроніки став однією з найбільш актуальних тем у світовій науці. У подальшому це забезпечить розробку недорогих, ефективних та гнучких електронних пристроїв різного застосування.

- Новизна Проекту

У результаті виконання проекту будуть закладені матеріалознавчі основи одержання суспензій наночастинок, плівок та гетероперехідних систем на основі таких нових перспективних напівпровідникових матеріалів, як CuO, ZnO, NiO, CZTSSe, SnS для подальшого створення функціональних елементів електроніки для потреб сенсорики, опто- і мікроелектроніки, гнучкої електроніки, геліоенергетики, тощо, розробці лабораторної методики синтезу наночастинок та нанесення одно- та багатошарових систем на основі вказаних матеріалів.

- Методологія дослідження

Плівкові напівпровідникові матеріали будуть одержані шляхом друку наночорнилами із використанням струменевих 2D і 3D принтерів, тобто перспективної сучасної технології, яка є економічною, такою, що масштабується та не потребує складних етапів виробництва. Для цього будуть створені суспензії наночастинок, які можуть бути використані як чорнила. Основною вимогою для створення таких наночорнил є колоїдна стабільність нанокристалів в екологічно безпечному розчиннику. Це буде досягнуто розміщенням на поверхні нанокристалів органічних молекул із оптимальною довжиною карбонового ряду. При цьому буде використано такий перспективний метод синтезу нанокристалів, як колоїдно-поліольний синтез, в результаті чого буде створено наноматеріали різного фазового та хімічного складу. Після друку плівок і багатошарових систем з використанням розроблених чорнил, вивчення та оптимізації їх властивостей, будуть створені прототипи приладових структур на гнучких та прозорих підкладках для, так званої гнучкої електроніки, електроніки що носить, та мікроелектроніки. Буде перевірена також можливість друку плівок з використанням, так званих молекулярних розчинів.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ в поточному році/ в рамках реалізації Проекту, зокрема:

5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проекту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

1. Вдосконалено експериментальну установку (лінію Шленка) для синтезу наночастинок оксидів металів поліольно-колоїдним та золь-гель методами. Вибрано та оптимізовано склад прекурсорів для одержання частинок CuO, NiO, ZnO. Проведено відповідні синтези при різних фізико- та хіміко-технологічних умовах та досліджено вплив після ростових відпалів на характеристики суспензії наночастинок відповідних оксидів.

2. Проведений аналіз сучасного стану досліджень фізичних властивостей оксидних напівпровідників свідчить про те, що розроблені на їх основі наночастинки та наноструктуровані плівки є перспективними матеріалами для практичного використання при створенні приладів та їх елементів в опто-, акусто- та мікроелектроніці, геліоенергетиці та у ряді інших областей сучасної промисловості. Широке використання цих матеріалів в значній мірі зумовлено наявністю у них ряду унікальних хімічних, фізичних, електричних і оптичних властивостей, а також завдяки хімічній, радіаційній і термічній стабільності в атмосфері, нетоксичності та доступності складових.

3. Методами сканувальної, просвічувальної електронної та атомно-силової мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії, рентгеноспектрального аналізу, Раманівської оптичної та ІЧ Фур'є спектроскопії, низькотемпературної фотолюмінесценції вивчена залежність фазового і хімічного складу, якості текстури, розмірів областей когерентного розсіювання, рівня мікрореформацій, густини дислокацій, сталих кристалічної ґратки, деяких оптичних характеристик наночастинок CuO, NiO, ZnO від часу їх синтезу. Це дозволило вивчити механізми ядроутворення та росту, синтезованих наночастинок та отримати нанокристали з заданими фізико-хімічними характеристиками та прецизійним розміром при відносно низьких (70-160) °C температурах росту.

4. Установлено, що наночастинок ZnO синтезовані поліольно-колоїдним методом були однофазними та змінювали свої розміри в інтервалі $d = (12,0-17,3) \pm 3$ нм у залежності від часу синтезу $t_{\text{рост.}} = (30-180)$ хв. Структурні та субструктурні характеристики частинок покращувалися при збільшенні їх часу росту $t_{\text{рост.}}$. Показано, що наночастинок ZnO вступають у стадію дозрівання Освальда при $t_{\text{рост.}} = 120$ хв. Матеріал наночастинок характеризувався високим коефіцієнтом пропускання світла ($T = (60 - 80) \%$) та мав ширину забороненої зони $E_g = (3,3 \pm 0,1)$ еВ.

5. Досліджені морфологічні, структурні, субструктурні та оптичні властивості наночастинок ZnO, легуваних магнієм. Показано, що частинки на основі твердого розчину $Zn_xMg_{1-x}O$ з концентрацією магнію $C_{Mg} < 1,0$ ат. % ($C_{Mg} < 5,0$ ат. % у прекурсорі) були однофазними та мали структуру вюрцита, при більших концентраціях легуючої домішки у зразках утворюється вторинна фаза гідроксиду магнію $Mg(OH)_2$. Утворені кристаліти мали квазісферичну форму з середніми розмірами $(10 \pm 2,0)$ нм, $(3 \pm 2,0)$ нм, $(3 \pm 2,0)$ нм, $(12 \pm 2,0)$ нм, $(14 \pm 2,0)$ нм, $(16 \pm 2,0)$ нм, для матеріалу з концентрацією Mg, ат. %: 0, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, відповідно. Твердий розчин $Zn_xMg_{1-x}O$ мав високий коефіцієнт пропускання світла та ширину забороненої зони, що змінювалася в діапазоні від 3,40 еВ (при 0 ат.%) до 3,79 еВ (при 20 ат.%).

6. Встановлено, що синтезовані золь гель і поліольно – колоїдним методом наночастинок NiO мали чорний колір були однофазними та містили надлишок кисню $C_{Ni}/C_O = 0,91$, що свідчить про наявність в матеріалі вакансій нікелю. Досліджено вплив післяростових відпалів при температурі $T_a = 300, 350, 400, 450, 500, 550$ °C протягом години в атмосфері на характеристики наночастинок та процес видалення залишкових органічних домішок з чорнила на їх основі. Для цього шляхом капання на скляну підкладку утворювалися плівки NiO, які і піддавалися відпалу. З'ясовано, що при збільшенні температури відпалу у нанесених плівках концентрація вуглецю зменшувалася з $C_C = 12,46$ ат.%, ($T_a = 350$ °C) 4,98 ат.%. ($T_a = 550$ °C). Однак результати дослідження свідчать що нам не вдалося випалити весь вуглець, який попав у плівки з органічної складової розчинників, тому час їх відпалу потрібно збільшувати.

7. Для наноструктурованих плівок NiO виявлено структуру в спектрах ФЛ, яка зумовлена як оптичними переходами із участю локалізованих екситонних станів та ДАП, так і збуджених електронних локалізованих станів іонів Ni^{2+} . Показано, що довгохвильовий край поглинання плівок NiO пов'язаний із переходами електронів із основного локалізованого рівня йонів Ni^{2+} в основну зону провідності, що формується 4s-станами іонів нікелю. Знайдено, що енергія такого фотоіонізаційного переходу складає близько 4,25 еВ. Встановлено, що оптимальні умови покращення кристалічної структури плівок NiO відповідають їх високотемпературному відпалу в повітрі при температурі 200 °C.

8. Встановлено, що наночастинок оксиду міді та плівки нанесені капанням чорнил на їх основі є однофазними та містять лише фазу CuO з моноклінною структурою. Розраховані значення сталої ґратки CuO a виявилися суттєво більшими ($a = (0,47047-0,47178)$ нм) довідникових, наведених для масивного матеріалу ($a = 0,46883$ нм). При цьому при збільшенні температури осадження значення a спочатку зменшується, але після $T_s > 350$ °C починає зростати до значень $a = (0,47125-0,47139)$ нм. Разом з тим стала c виявилася меншою ($c = (0,51171-0,51295)$ нм) ніж її довідникові значення ($c = 0,51319$ нм). Для сталої b виявлена наступна тенденція зміни: її значення спочатку зменшувалося від 0,34277 нм ($T_s = 325$ °C) до 0,34142 нм ($T_s = (400-425)$ °C), а потім зростало до

0,34301 нм ($T_s = 450^\circ\text{C}$). Показано, що розмір ОКР у плівках CuO при збільшенні температури осадження спочатку збільшується від 23,1 нм ($T_s = 325^\circ\text{C}$) до 24,1 нм ($T_s = 375^\circ\text{C}$), а потім зменшується до 21,0 нм ($T_s = 450^\circ\text{C}$). Знайдена оптимальна температура ($T_s = 375^\circ\text{C}$), яка забезпечує одержання плівок з максимальними розмірами ОКР, а значить – мінімальною густиною дислокацій на поверхні кристалітів.

9. На основі синтезованих наночастинок CuO, NiO, ZnO шляхом їх диспергування в екологічно безпечній суміші компонентів вода/спирт/ацетон гліколь/полівінілпіролідон з низькими температурами випаровування ($T < 100^\circ\text{C}$) сформовані чорнила з контрольованими характеристиками. Показано, що контроль концентрації вказаних складових у розчині дозволяє змінювати в'язкість, густину, температуру плавлення і кипіння чорнил, що будуть використані для наступного одержання плівок.

5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами

Одержані в процесі синтезу наноматеріали на основі сполук CuO, ZnO, NiO володіють основними фізичними характеристиками, що відповідатимуть світовому рівню, а по деяким параметрам переважають їх. Виготовлені наночорнила для 2D та 3D принтерів не містять небезпечних і токсичних компонентів та є дешевими, що дозволяє використовувати їх навіть у домашніх умовах. Отримання таких наносистем з використанням розроблених методів приводить до економії енергетичних ресурсів та дозволяє створювати наночорнила для друку функціональних елементів великої площі на різноманітних гнучких підкладках, у тому числі папір, тканини, шкіра, тощо.

5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проєкту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)

Запропонований проєкт започатковує розробку проривної технології виготовлення чутливих елементів гнучкої електроніки на основі оксидних та інших перспективних напівпровідникових наноматеріалів з використанням 2D та 3D принтерів, яка відноситься до технологій четвертої індустріальної (технологічної) революції. За думкою цілого ряду вчених більшість виробів промисловості, будівництва, домашнього побуту у найближчому майбутньому будуть друкуватися. Запропонована лабораторна методика друку чорнилами є енергоощадною, екологічно безпечною та такою, що може бути використана у специфічних умовах (дома, в умовах військових конфліктів або умовах обмеженого простору).

5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці.

Розроблені новітні лабораторні методики отримання перспективних оксидних напівпровідникових наноматеріалів шляхом синтезу наночастинок та створення наночорнил на їх основі, з подальшим друком одношарових та багатошарових систем із використанням 2D і 3D принтерів дозволять отримати структури із контрольованими фізичними властивостями. У подальшому, вони будуть використані для створення на їх основі прототипів, а в подальшому, при продовженні фінансування, ефективних пристроїв гнучкої електроніки, оптоелектроніки, сенсорики та геліоенергетики, зокрема, сонячних елементів нового покоління.

Особливість таких наноматеріалів пов'язана із використанням дешевої, простої і, в той же час, ефективної нанотехнології диспергування синтезованого наноматеріалу в екологічно безпечних та дешевих розчинниках.

Отримані результати також будуть використані в наукових дослідженнях, пов'язаних із розвитком сучасних уявлень щодо механізмів структуро- та фазоутворення наноструктурованих напівпровідникових плівок, цілеспрямованого формування дефектної структури таких матеріалів,

а також її впливу на структурно-чутливі оптичні та електронні характеристики наноматеріалів. Таким чином, отримані результати дозволять розробити наукові основи плівкового матеріалознавства та будуть використані для визначення оптимальних фізико-технологічних умов друку шарів напівпровідникових сполук з контрольованими фізичними властивостями.

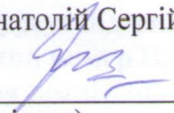
Окрім того, отримані при виконанні проекту наукові результати можуть бути впроваджені в ряді організацій України при проведенні наукових досліджень та в навчальному процесі. Результати досліджень будуть опубліковані в престижних фахових міжнародних журналах Q1 та Q2 кuartилів та представлені на міжнародних конференціях. Будуть подані та отримані патенти на корисні моделі.

Анотований звіт не містить відомостей, заборонених до відкритого опублікування.

Науковий керівник Проекту

Завідувач кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету

Опанасюк Анатолій Сергійович



(підпис)