



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу в рамках реалізації проекту
із виконання наукових досліджень і розробок
«Створення сенсорної системи на основі нанопорошкових матеріалів для реєстрації сумішей газів»

Назва конкурсу: Конкурс НФДУ "Наука для безпеки людини та суспільства"
Реєстраційний номер Проекту: 2020.01/0331

Підстава для реалізації Проекту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер та назва Проекту) 2020.01/0331 «Створення сенсорної системи на основі нанопорошкових матеріалів для реєстрації сумішей газів»

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу «Наука для безпеки людини та суспільства» (назва конкурсу)
протокол від «16-17 «вересня 2020 року № 21

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Загальна тривалість виконання проекту 2020 рік – 2021 рік

Тривалість виконання Проекту у 2021 році

Початок – 30.04.2021
(дата укладання Договору про виконання наукового дослідження і розробки)

Закінчення – 15.12.2021

Загальна вартість Проекту, грн. 7 640 200,00

Вартість Проекту по роках, грн.:

1-й рік 3 000 000,00

2-й рік 4 640 200,00

3-й рік 0,00

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проекту залучено 6 виконавців, з них:

доктори наук 1;

кандидати наук 5;

інші працівники 0.

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(Ї) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ

Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проекту

Розробка моделей формування наноструктур з допомогою лазера, встановлення фізичних закономірностей формування морфології росту, структури, фізико-хімічних властивостей одержаних матеріалів для цілей газової сенсорики.

4.2. Основні завдання Проекту

Провести математичне моделювання процесів формування структури та електронних властивостей нанопорошкових матеріалів. Вивчити процеси імпульсної лазерної реактивної технології формування модифікованих нанопорошкових оксидних матеріалів і структур на їх основі та встановленні кореляції між їх хімічним складом, мікроструктурою, електронними властивостями і їх сенсорними характеристиками по відношенню до різних газів.

4.3. Детальний зміст Проекту:

- Сучасний стан проблеми

Проблеми моніторингу навколошнього та робочого середовищ і реєстрація активних газів є важливими пріоритетами світової політики, особливо для високо промисловорозвинених регіонів, де велика небезпека викиду токсичних і вибухонебезпечних газів. Все це викликає потребу вдосконалення засобів вимірювання хімічного складу навколошніх та промислових газових середовищ і створення нових, більш ефективних і недорогих газосенсорних систем.

- Новизна Проекту

Особливістю даної роботи є комплексний підхід до вирішення проблеми, що полягає у математичному моделюванні процесів формування наноматеріалів і їх електронних властивостей, розробці лазерної реактивної технології одержання нанопорошкових матеріалів і структур на їх основі, експериментальному вивчені особливостей їх структури і люмінесцентних властивостей та застосуванні запатентованих люмінесцентних методів для детектування газових частинок.

- Методологія дослідження

В даній роботі з використанням методів молекулярної динаміки та теорії функціонала електронної густини будуть детально розглянуті процеси формування структури і морфології росту наночастинок металооксидів та вивчені процеси адсорбції газових частинок на наногранулах. Методами дослідження флуоресценції будуть встановлені закономірності формування та природа центрів свічення вибраних нанопорошкових матеріалів.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) 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)

Методом молекулярної динаміки проведено моделювання процесів адсорбції молекул O₂ на нанокластерах ZnO при різних початкових умовах. Встановлено, що весь процес адсорбції можна розділити на два етапи, перший етап характеризується швидким ростом кількості адсорбованих молекул, другий - зростанням флюктуацій в зміні адсорбованих молекул на поверхні з часом. При цьому, більшому тиску газу в системі відповідає більша кількість молекул O₂, що дифундують в об'єм нанокластера ZnO, а кристалічна структура поверхні нанокластера ZnO стає аморфною. Встановлено, що тенденції розподілу залежності параметру центральної симетрії із концентрацією кисню в системі менше 100 молекул подібні: всі вони мають виражений пік в діапазоні 0 - 4 Å, що вказує на те, що вони все ще підтримують відносно кристалічну структуру на своїй поверхні. Однак, у випадку коли кількість молекул кисню збільшується величина параметру центральної симетрії поверхневих атомів розподіляється більш

рівномірно і з'являється один очевидний пік близько 11 Å°, який не можна розглядати як кристалічний стан.

Проведено дослідження методом теорії функціонала електронної густини процесів адсорбції молекул різних газів (NH_3 , CO , O_2 , NO_2) на поверхні нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ ($n = 34, 60$) з різними точковими дефектами структури. Для кожного дефекту було проведено оптимізацію (релаксацію) геометрії структури а потім на поверхню додавались молекули газів (O_2 , CO , NO_2 , NH_3). Одержано значення енергії адсорбції молекул, ширини забороненої зони та переносу заряду між адсорбованими молекулами і поверхнею нанокластерів для кожного із дефектів та встановлено вплив адсорбції на електронні властивості нанокластерів із точковими дефектами структури. Встановлено, що молекули CO і NH_3 збільшують концентрацію основних носіїв (електронів) у сенсорній системі, тоді як молекули O_2 та NO_2 , знижують їх концентрацію. Адсорбція молекул спричинює також зменшення ширини забороненої зони нанокластерів. Найрізкіше зменшення для акцепторних молекул спостерігається для молекули NO_2 , а серед донорних молекул найбільший вплив здійснюють молекули NH_3 .

Проведено дослідження методом теорії функціонала електронної густини структури, електронних та газосенсорних властивостей нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ ($n = 34, 60$) легованих домішками Co , Cu , Al при адсорбції молекул різних газів. Значення енергії адсорбції, вказують на ріст газочутливості сформованих власнодефектних наноструктур. Методом молекулярної динаміки встановлено характер формування кристалічного стану сформованих структур при адсорбції газів. Встановлено, що лазерний відпали призводить до помітного перерозподілу інтенсивностей смуг люмінесценції у видимій області спектру, а сформовані структури володіють високою газочутливістю та свідчать про їх придатність для створення газосенсорної системи.

Встановлені закономірності фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів та структур на їх основі, які лазерно-модифіковані та поверхнево леговані домішками, у газах O_2 , N_2 , H_2 , NH_3 , N_2O , CO , CO_2 , CH_4 . В результаті проведеного аналізу вибрані найбільш оптимальні нанопорошки, серед яких $\text{ZnO}:\text{Ca}$, Ga_2O_3 , $\text{ZnO}:\text{Cr}$, $\text{ZnO}:\text{Cd}$, TiO_2 , $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{ZnO}:\text{W}$, $\text{ZnO}:\text{Mo}$, $\text{ZnO}:\text{V}$, що необхідно для побудови газосенсорної матриці (5x5). Вивчені закономірності газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів як до їхньої адсорбційної здатності, так і до швидкодії, чутливості та селективності в залежності від роду газів. Розроблено нову конструкційну схему та елементну базу газосенсорної системи. Створено алгоритм і спеціалізовану програму для розпізнавання як окремих газових компонент так і їх сумішей. Виготовлено діючий лабораторний макет газосенсорної системи та проведено його випробування в реальних середовищах.

За результатами проведених робіт опубліковано три статті в журналі *Applied Nanoscience*, подані та прийняті до рецензування для друку три наукові статті у журнали: *Journal of Physical Studies* (2 статті), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (1 стаття), подані до друку дві статті у журнали: *Applied Nanoscience* (1 стаття), *Journal of Nano- and Electronic Physics* (1 стаття).

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

Побудована фізико-математична модель формування нанопорошкових металооксидних структур придатних для використання в газовій сенсориці. Розроблена та створено лабораторний макет газосенсорної системи, що придатна для аналізу як окремих газових компонент, так і їх сумішей. Створена газосенсорна система як за своєю методологією, так і конструктивними особливостями немає аналогів у світі та в Україні.

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

Одержані результати роботи будуть використані в подальшому як основа для проведення теоретико-експериментальних та дослідно-конструкторських робіт з виготовлення газосенсорної системи та, відповідно, серійного виробництва нових високоефективних та конкурентоспроможних газових сенсорів.

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

Наноструктурні елементи створені на базі серії одержаних та вивчених нанопорошкових матеріалів будуть використані для побудови вдосконаленої газосенсорної системи, що має покращені експлуатаційні характеристики, володіє мінімальним енергоспоживанням та не потребуватиме матеріалозатратних технологій, що значно здешевить їх виробництво. Отримані результати можуть бути застосовані в галузі електроніки та телекомунікацій, при виробництві газонаповнених джерел освітлення, у військовій сфері, при боротьбі з тероризмом, для системного екологічного моніторингу оточуючого середовища, в тому числі робочого, тощо.

Науковий керівник Проекту

завідувач відділу фізико-математичного

моделювання низьковимірних систем

Інституту прикладних проблем механіки і математики

імені Я.С. Підстригача НАН України (м. Львів),

доктор фізико-математичних наук, професор

Дмитро Попович



(підпис)