



Информация за изпълнение на етап на проект

Наименование на конкурса:
Конкурс за финансиране на научни изследвания – 2017 г.
Основна научна област:
Физически науки
№ на договор:
ДН 18/9 от 11.12.2017 год.
Начална и крайна дата на проекта:
3 (три години) продължителност, начална дата 11.12.2017 год., краен отчет 2021 год.
Заглавие на проекта:
Нови методи за получаване на графен и графенов оксид чрез модификация на аморфни и нано-дисперсни въглеродни фази
Базова организация:
Институт по електроника „Акад. Емил Джаков“ - Българска академия на науките
Партньорски организации:
Софийски университет „Св. Климент Охридски“ Институт по обща и неорганична химия- БАН Институт по физикохимия „Ростислав Каишев“ - БАН
Ръководител на научния колектив (академична длъжност, научна степен, име):
Доцент д-р Теодор Иванов Миленов
Общ размер на отпуснатото финансиране за първи етап:
60 000.00 (шестдесет хиляди) лв.
Интернет страница на проекта (ако има такава):
http://www.ie-bas.org/Departments/Multifunc/Projects_New/Proj_DN18-9_11-12-2017-BG.htm
Научни публикации по проекта:
1. <u>S. Kolev, V. Atanasov, H. Aleksandrov, T. Milenov</u> , Band gap modulation of graphene on SiC , Eur. Phys. J. B, 91 , 272, (2018), ИФ 1.465 Q2 https://epjb.epj.org/articles/epjb/abs/2018/11/b180154/b180154
2. Christoph Tyborski, Asmus Vierck, Rohit Narula, <u>Valentin N. Popov</u> and Janina Maultzsch, Double-resonant Raman scattering with optical and acoustic phonons in carbon nanotubes , Physical Review B 97 , 214306 (2018) ИФ 3.831 Q1



<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.97.214306>

3. Valentin N. Popov, **Two-phonon Raman bands of single-walled carbon nanotubes: A case study**, Physical Review B **98**, 085413 (2018) ИФ 3.831 Q1

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.98.085413>

4. S. Kolev, V. Atanasov, V. N. Popov, H. Aleksandrov and T. I. Milenov, **Semiconducting Graphene**, Bulgarian Chemical Communications, 2019, submitted for publication, manuscript Nr. BCC 5054 ИФ 0.239 Q4

5. T. Milenov, A. Dikovska, G. Avdeev, I. Avramova, K. Kirilov, D. Karashanova, P. Terziyska, B. Georgieva, B. Arnaudov, S. Kolev, E. Valcheva, **Pulsed laser deposition of thin carbon films on SiO₂/Si substrates**, Applied Surface Science, 480, 323- 329 (2019) ИФ 4.439 Q1

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219305719>

6. T.I. Milenov, A. Nikolov, G. Avdeev, I. Avramova, S. Russev, D. Karashanova, I.K. Konstadinov, B. Georgieva, J. Mladenoff, I. Balchev, N. Stankova, S. Kolev and E. Valcheva, **Synthesis of Graphene- like Phases in a Water Colloid by Laser Ablation of Graphite**, Materials Science Engineering B, submitted, manuscript Nr. MSB-D-19-0006 R1 (2019) ИФ 3.316 Q1

7. V.N. Popov, **Two-phonon Raman scattering in graphene**, AIP Conference Proceedings, **2075**, 110001 (2019) SJR 0.165

<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5091252>

8. Mladenoff, J.E., Tzonev, L., Kirilov, K., Avramova, I., Avdeev, G., Valcheva, E., Russev, S., Arnaudov, B., Terziiska, P., Kolev, S., Milenov, T., **Study of the Initial Stages of Deposition of Graphene-like Films by Sublimation of Amorphous Carbon**, AIP Conference Proceedings, **2075**, 160029 (2019) SJR 0.165

<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5091356>

9. Dikovska A., L. Tzonev, I. Avramova, P. Terziiska, I. Bineva, G. Avdeev, E. Valcheva, O. Angelov, J. Mladenoff, S. Kolev, T. Milenov, **Ellipsometric study of thin carbon films deposited by pulsed laser deposition**, Proceedings of SPIE, 11047, SPIE, (2019) SJR 0.235

<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/11047/110470N/Ellipsometric-study-of-thin-carbon-films-deposited-by-pulsed-laser/10.1117/12.2516970.short>

10. Avramova I., Dikovska A., Valcheva E., Terziiska P., Mladenoff J., Tzonev L., Kolev S., Milenov T., **X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Amorphous and Nanosized Thin Carbon Films**. Proceedings of SPIE, 11047, (2019) SJR 0.235

<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/11047/110470D/X-ray-photoelectron-spectroscopy-characterization-of-amorphous-and-nanosized-thin/10.1117/12.2516243.short>

11. Pishinkov, D., Tzonev, L., Avramova, I., Avdeev, G., Valcheva, E., Mladenoff, J., Genkov, K., Zypkov, A., Russev, S., Kolev, S., Milenov, T., **Modification of Carbon Black by Thermal Treatment in Air-atmosphere**, AIP Conference series, 2075, 160030 (2019) SJR 0.165

<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5091357>

12. A. Nikolov, I. Balchev, N. Stankova, I. Avramova, E. Valcheva, S. Russev, D. Karashanova, B. Georgieva, I. Kostadinov, J. Mladenoff, S. Kolev, T. Milenov, **Synthesis of submicron-**



dispersed carbon phases in water by Nd:YAG laser ablation of graphite, Proc. of SPIE, **11047**, (2019) SJR 0.235

<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/11047/110470K/Synthesis-of-submicron-dispersed-carbon-phases-in-water-by-Nd/10.1117/12.2516582.short>

13. I. Balchev, T. Milenov, A. Nikolov, N. Stankova, I. Kostadinov, S. Kolev, J. Mladenoff, I. Avramova, E. Valcheva, S. Russev, D. Karashanova, **Ablation of graphite in water by Nd:YAG laser**, Proc. of SPIE, 11047, (2019), SJR 0.235

<https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/11047/110470E/Ablation-of-graphite-in-water-by-NdYAG-laser/10.1117/12.2516368.short>

14. V. Atanasov and R. Dandolov, **Topologically stable states of the geometric quantum potential**, arXiv:1806.07726v1 [quant-ph] 17 Jun 2018,

<https://arxiv.org/pdf/1806.07726.pdf>

15. I. Avramova, **Application of X-ray photoelectron spectroscopy for understanding Graphene and its properties- invited presentation**, International Conference on Advanced Optical Materials and Technologies, ICAOMT – 2018, 27-29 April 2018, Borovetz Bulgaria,

http://www.iomt.bas.bg/projs/marinova_2015/docs/AbstractBook.pdf

16. Георги Авдеев, Анна Диковска, Теодор Миленов. **In-situ рентгено-структурен анализ на процеса на редуциране на графенов оксид**, VII-ми научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, ИФХ-БАН, 25-27 април 2018г., Пловдив

<http://ipc.bas.bg/page/bg/sbitija/seminari/7-mi-nauchen-seminar-po-fizikoximija-za-mladi-ucheni-i-doktoranti.php>



Описание на очакваните резултати по проекта (до 1 стр. в рамките на полето по-долу):

Очакваните резултати могат да бъдат обединени в две основни групи:

1) Теоретични резултати, свързани с получаване на нови знания:

-Определяне на равновесните междуатомни разстояния, плътности на състояния и вибрационни честоти на основните фази, както и на тези с различно съдържание на sp^2 и sp^3 -хибридизиран въглерод в клетката.

-Оценка на влиянието на различните подложки върху рамановия спектър на графена и различни интерфейси с участието на графен: графен/ SiC, графен/ с различни радикали и т.н. Уточняване на Рамановите спектри на подредени въглеродни фази (графен, нано-размерен дефектен (вкл. с повече от един слой) графен, нанотръбички, графенов оксид/ редуциран графенов оксид) с оглед надежно диференциране на материалите по техния Раманов спектър.

-Изясняване на влиянието на температурата върху структурата и състава на неподредени a-C, ta-C, a-C:H, ta-C:H) въглеродни фази с кислород-съдържащи радикали.

-Изясняване на влиянието на облъчването с електро- магнитни излъчвания върху структурата и фазовия състав на неподредени a-C, ta-C, a-C:H, ta-C:H) въглеродни фази.

2) Експериментални резултати, свързани с получаване на нови знания и практическото им потвърждение:

-Изучаване на възможността за синтез на графен с алтернативни на PECVD методи върху Si, Si/SiO₂ или др. подложки.

-Изучаване на възможността за синтез на графен с алтернативни на метан прекурсори върху алтернативни на каталитичните метали и SiC подложки.

-Определяне на позициите на основните моди в Рамановите спектри в зависимост от дължината на вълната на възбуждащата светлина и съдържанието на sp^2 - и sp^3 -хибридизиран въглерод в слоя, с което ще се улесни и оптимизира идентификацията на съотношението sp^2/sp^3 -хибридизиран въглерод в слоя.

- Експериментално изследване на влиянието на йонна бомбардировка с аргонни йони и на облъчването с електромагнитни излъчвания върху структурата и фазовия състав на сажди и графит. Получаване на нано- дисперсни графеноподобни фази (дефектен графен/ редуциран графенов оксид/ графенов оксид).

-Експериментално уточняване на влиянието на облъчването с електромагнитни излъчвания върху структурата и фазовия състав на тънки слоеве от неподредени a-C, ta-C, a-C:H, ta-C:H) въглеродни фази.



Членове на научния колектив

<i>Организации/участници¹</i>	<i>Бележка²</i>
<i>Базова организация:</i>	
Институт по електроника „акад. Емил Джаков”- БАН	
<i>Ръководител на научния колектив</i>	
Доц. д-р Теодор Иванов Миленов	
<i>Участници:</i>	
Доц. д-р Анна Огнемирова Диковска	
Доц. д-р Анастас Савов Николов	
Гл. Ас. д-р Стефан Колев Колев	ПД
Ас. д-р Ивайло Иванов Балчев	ПД
Химик д-р Драгомир Иванов Пишинков	ПД
Проф. Фредерик Теппе, Лаборатория „Шарл Кулон“, Университет Монпелие, Франция	
Проф. Чих-Уей Луо, Факултет Електрофизика, Национален Университет Чао Тънг, Хсин Чу, Таиван, Република Китай	
<i>Партньорска организация 1:</i>	
Софийски университет „Св. Климент Охридски“	
<i>Участници:</i>	
Проф. дфн Евгения Петрова Вълчева	
Проф. дфн Валентин Николов Попов	
Проф. дфн Стоян Христов Русев	
Доц. д-р Виктор Атанасов Атанасов	ДО
Докторант Антон Димитров Зяпков	ДО
Докторант Калоян Владимиров Генков	
<i>Партньорска организация 2:</i>	
Институт по обща и неорганична химия- БАН	
<i>Участници:</i>	

¹ Отбележете академичната длъжност и научната степен на всеки участник

² Отбележете дали участникът в колектива е млад учен (МУ), постдокторант (ПД), докторанти (ДО) или студенти (СТ), пенсионер (ПН) или учен от чужбина (УЧ). В тази графа може да бъде указана местоработата на участника в колектива, който не е в трудово правоотношение в съответната базова/партньорска организация.



Доц. Д-р Ивалина Аврамова Аврамова	
<i>Партньорска организация 3:</i>	
Институт по физикохимия „Ростислав Каишев“ - БАН	
<i>Участници:</i>	
Доц. Д-р Георги Вячеславович Авдеев	



Постигнати резултати от изпълнението на проекта (първи етап) и кратък анализ на тяхната приложимост (до 1 стр. в рамките на полето по-долу)

Теоретични резултати: чрез *ab initio* симулации с молекулна динамика е симулирано поведението на интерфейсите графен/ силициев карбид и графен/ водород, показващо възможностите за формиране на забранена зона в графен, но и за модулиране на нейната ширина. Дву- фононните моди (между 1800 и 2800 cm^{-1}) в Рамановите спектри на еднослойни въглеродни нанотръбички, както и 2D мода на едно- и дву слоен графен са симулирани в tight binding approach. Теоретично са изследвани топологични състояния в топологични изолатори и графен.

Експериментални резултати: отложени са тънки графеноподобни слоеве чрез сублимация на обработени сажди при сравнително ниски температури от около (1070- 1080) $^{\circ}\text{C}$, като слоевете са хомогенни в рамките от прикл. 10 x 10 nm^2 и според измерванията на ВАХ имат екстремно ниско съпротивление ($\rho \approx 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$). Изследвани са възможностите за отлагане на графено-подобни слоеве директно върху изолираща подложка от SiO_2/Si чрез лазерна аблация при дължина на вълната на фотоните от 355 nm и са определени оптималните условия за напълно надеждно и повтаряемо отлагане на хомогенни графено-подобни слоеве с дебелина около 0.5 nm , площ около 10 x 10 nm^2 и много ниско съпротивление ($\rho \approx 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$). Изследвахме две възможности за предварителна обработка на сажди SPHERON 5000 (с ацетон и с концентрирана солна киселина) и следващата им модификация чрез отгряване в отворени кварцови реактори при температури (720- 1150) $^{\circ}\text{C}$. В цикъл от работи са докладвани резултатите от изследване на възможностите за аблация (при $\lambda=266, 355, 532$ и 1064 nm) на мишена от микрокристален графит във водна среда. Получената при оптимални условия суспензия съдържа преобладаващо количество редуциран графенов оксид (rGO) и много по-малко графенов оксид (ГО). Чрез *in situ* рентгено-дифрактометрични изследвания показахме възможността за лесна модификация на ГО с отгряване до rGO и в следствие до дефектен графен.

Резултатите от теоретичните изследвания имат приложение в точното характеризиране на 2D въглеродни материали и тяхното диференциране чрез Рамановите им спектри и ясно очертаване на възможното приложение на технологиите, свързани с отлагане на висококачествен графен върху SiC за целите на микроелектрониката и използването на графенови слоеве, като активна среда в детектори на органични съединения.

Отложените графеноподобни слоеве имат потенциално приложение като активни среди за детектори на органични материали, след допълнителна оптимизация на качествата слоевете и функционализацията им.

Резултатите от модификацията на сажди и графит са много перспективни, защото показват възможността за получаване на дисперсни графеноподобни фази без силно токсични отпадъци от много евтини изходни материали, като е показано и че модификацията на ГО през rGO до дефектен графен се осъществява много лесно чрез отгряване. Приложението на тези материали е като пълнители в различни композитни материали и е единствено реално промишлено приложение на графен и графеноподобните материали.