

ЗАТВЕРДЖУЮ
Ректор
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
член-кор. НАН України, професор



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні, фотовольтаїчні і
сцинтиляційні матеріали
(назва Проєкту)

Назва конкурсу: Конкурс НФДУ “Підтримка досліджень провідних та молодих учених”
Рєєстраційний номер Проєкту: 0120U104913

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер та назва Проєкту) 2020.02/0130 Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні, фотовольтаїчні і сцинтиляційні матеріали:

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу Конкурс НФДУ “Підтримка досліджень провідних та молодих учених” (назва конкурсу) протокол від «16-17» вересня 2020 року № 21;

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Тривалість виконання Проєкту

Початок – 30.10. 2020 року – дата укладання Договору про виконання наукових досліджень і розробок;

Закінчення – 31. 12. 2022 року.

Загальна вартість Проєкту, грн. 4890000

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 890000

2-й рік 2000000

3-й рік 2000000

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту буде залучено 9 виконавців, з них:

доктори наук 1;

кандидати наук 3;

інші працівники 5.

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

Назва організації: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код ЄДРПОУ/ПН: 02070987

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Адреса: вул. Університетська, буд. 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Телефон: 380322616048

E-mail: zag_kan@lnu.edu.ua

WWW: <http://www.lnu.edu.ua>

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

Отримання нових багатофункціональних органічно-неорганічних матеріалів на основі перовскітів і фероїків та аналіз першопринципних методів дослідження їхньої структури і фізичних властивостей.

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

- Аналіз перспективних мультифероїків з родини органічно-неорганічних кристалів з комплексами іонів перехідних металів та споріднених матеріалів. Вирощування монокристалів та синтез мікро- і нанокомпозитів.

- Вибір методу моделювання у межах теорії функціоналу густини для опису фізичних властивостей фероїків. Структурна оптимізація кристалів і розрахунок їхнього електронного спектру.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

Проєкт спрямований на вивчення магнітоелектричних (МЕ) і фотовольтаїчних (ФВ) властивостей ацентричних сполук, насамперед, на розширення переліку відомих мультифероїків і ФВ матеріалів. Фероїки з органічним катіоном у цьому відношенні є перспективними матеріалами, якщо містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів, які можуть відповідати за ефекти магнітного впорядкування.

- Новизна Проєкту (до 400 знаків)

Новизна проєкту полягає у тому, що вибрані для досліджень фероїки і перовскіти поєднують дуже різноманітні і привабливі властивості, наприклад МЕ та ФВ ефект або ФВ і сцинтиляційні властивості, що передбачає їхнє багатофункціональне застосування. Важливою особливістю проєкту є комплексне дослідження згаданих матеріалів із застосуванням експериментальних методів та комп'ютерного моделювання.

- Методологія дослідження (до 400 знаків)

Монокристали фероїків вирощені з водного розчину відповідних солей, а кристали родини перовскітів – методом Бріджмена. Отримані мікрокомпозити на основі кристалів $DEA-CuCl_4$ у полімерній матриці. Для пояснення виявлених ефектів та розрахунку параметрів структурних і електронних властивостей досліджуваних матеріалів використані методи комп'ютерного моделювання у рамках теорії функціоналу густини.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) в поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

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

Проведений аналіз фероїків з родини органічно-неорганічних кристалів з комплексами іонів перехідних металів. Найперспективнішими з них з точки зору багатофункціональності можна вважати кристали $[(CH_3)_3NH]MnCl_3 \cdot 2H_2O$ (TrMA-MnCl₃), $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ (TEACCB-

3) і $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{MeCl}_4$ (DEA-MeCl₄, Me = Cu, Co), оскільки вони з одного боку є потенційними магнітними мультифероїками, а кристали з Me = Cu ще й можуть бути застосовані в термографії завдяки своїм термохромним властивостям.

Встановлено, що одночасно як потенційні криогенні сцинтилятори і фотовольтаїчні матеріали можуть розглядатися перовскіти CsPbBr₃, які володіють високим світловим виходом сцинтиляцій і коротким часом їхнього загасання (порядку 1 нс) при низьких температурах.

Вирощено кристали фероїків TrMA-MnCl₃, TEACCB-3 і DEA-MeCl₄ (Me = Cu, Co) і неорганічних перовскітів CsPbBr₃. Отримані нано- і мікрокомпозити кристалів DEA-CuCl₄ в різних полімерних матрицях, причому технологія отримання згаданих мікрокомпозитів розроблена вперше.

На основі методів теорії функціоналу густини проведено самоузгоджені розрахунки повної енергії, рівноважних структурних параметрів та атомних характеристик кристалічних комплексних сполук алкіламонієвої групи на основі хлориду міді $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ($n = 1-3$) з гібридною шаруватою структурою типу перовскітів. Теоретично отримані рівноважні параметри ґратки та іонні позиції в елементарній комірці задовільно корелюють з експериментальними даними. Обчислено енергії напруження для дев'ятох деформацій ґратки кристалів, на основі яких отримано компоненти тензора пружних констант, пружної податливості, модулі Юнга.

На основі першопринципних розрахунків отримано спектри комбінаційного розсіювання світла та ІЧ-поглинання досліджуваних систем. Проаналізовано моди нормальних коливань, що відповідають пікам в отриманих спектрах. Розраховані дані можуть бути використані для інтерпретації експериментальних спектрів синтезованих наноструктур.

Використовуючи рівноважні параметри ґратки, визначено зонно-енергетичні діаграми кристалів досліджуваних сполук. На основі вивчення розподілів густини електронних станів і парціальних внесків окремих в'язок зон у розподіл зарядової густини визначено їхнє генетичне походження.

Проведено дослідження структурних та електронних властивостей кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз кристала CsPbBr₃ в межах теорії функціонала густини. Структурні параметри та електронний спектр перовскіта CsPbBr₃ розраховано з використанням різних обмінно-кореляційних функціоналів: LDA, GGA(PBE), GGA(EV), GGA(PBEsol), GGA(mBJ), GGA(nmBJ), GGA(umBJ), без і з врахуванням спін-орбітальної взаємодії (SOC).

Аналіз результатів розрахунків параметрів ґратки показує, що використання наближення GGA(PBEsol) є найоптимальнішим для розрахунку структури кристалів CsPbBr₃. Встановлено, що при врахуванні ефекту SOC у розрахунках зонно-енергетичні діаграми, обчислені методами GGA(mBJ) та GGA(nmBJ), добре узгоджуються з експериментальними результатами. Усі кристалічні фази CsPbBr₃ володіють прямими забороненими зонами в точках *R*, *A* та *Г*. Електронні стани іона Cs не впливають істотно на формування дна зони провідності або «стелі» валентної зони, але впливають на параметри ґратки, і відповідно, на ширину забороненої зони. Результати наших розрахунків показують, що три кристалічні фази CsPbBr₃ мають подібні властивості, що вказує на широкий діапазон температурних режимів роботи цього матеріалу.

Протягом звітного періоду опубліковано 3 тез доповідей на міжнародній конференції.

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

Отримані нано- і мікрокомпозити на основі кристалів DEA-CuCl₄ у полімерній матриці. Завдяки притаманному їм термохромному фазовому переходу при температурі, близькій до кімнатної, ці монокристали могли б бути перспективними для застосувань у сенсорній техніці, насамперед, для термографії. Однак їхнє застосування має значні обмеження через невисоку механічну і термічну стійкість і доволі значну гігроскопічність. Розроблені у цьому проекті методики створення нано- і мікрокомпозитів на основі цих кристалів вирішують усі перелічені проблеми і відкривають шлях до їхнього реального застосування у термографії та інших сенсорних пристроях. Необхідно відзначити, що технологія створення термохромних мікрокомпозитів розроблена виконавцями проекту вперше. Важливо відзначити, що вказана технологія дає змогу виготовляти термохромні композити будь-якої форми і розміру.

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

В рамках проєкту запропоновані сучасні технології отримання мікрокомполімерів на основі кристалічних фероїків, частина з яких є потенційними магнітними мультифероїками. Передбачається, що монокристали і мікрокомполімери будуть використані у сенсорній техніці, а також для створення енергоефективних пристроїв запису інформації. Вирощені монокристали CsPbBr_3 можна вважати ефективними швидкими сцинтиляторами, використання яких прямо пов'язане з проблемами екології та оборонної галузі, а саме – зі створенням детекторів іонізаційного випромінювання. Проведений відбір та обґрунтування найбільш ефективних методів комп'ютерного моделювання характеристик отриманих мультифероїків і сцинтиляційних матеріалів дозволить реалізувати ефективну оптимізацію їхніх характеристик.

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

Більшість з отриманих результатів є оригінальними. Проведений аналіз мультифероїків з родини органічно-неорганічних кристалів з комплексами іонів перехідних металів засвідчив, що найперспективнішими з них з точки зору багатофункціональності є потенційні магнітні мультифероїки: TrMA-MnCl_3 , $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{MeCl}_4$ (DEA- MeCl_4 , $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}$), а кристали з $\text{Me} = \text{Cu}$ і мікрокомполімери на їхній основі ще й можуть бути застосовані в термографії завдяки своїм термохромним властивостям. Доцільною є розробка сенсорів магнітного поля на основі кристалів TEACCB-3 з великим магнітодіелектричним ефектом. Потенційними сцинтиляторами для криогенного застосування і фотовольтаїчними матеріалами можна вважати перовскіти CsPbBr_3 . В рамках реалізації проєкту з використанням методів комп'ютерного моделювання будуть отримані нові знання про магнітоелектричні ефекти у мультифероїках і природу сцинтиляційних процесів у перовскітах.

Заплановане патентування отриманих ефективних магнітоелектричних і сцинтиляційних матеріалів і відповідних технологій. Практичні розробки і технології будуть передані для впровадження відповідно до вітчизняного законодавства на українських і спільних підприємствах, зокрема, в НВП «Електрон-Карат».

Анотований звіт не містить відомостей, заборонених до відкритого опублікування.

Науковий керівник Проєкту

завідувач кафедри фізики твердого тіла
фізичного факультету Львівського національного
університету імені Івана Франка
Капустяник Володимир Богданович



(підпис)