



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

І.В. Демидов
(підпис)

М.П.

АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
Інженерія кристалофосфорів для біомедичних застосувань,
енергоощадного освітлення та безконтактної термометрії
(назва Проєкту)

Назва конкурсу: «Підтримка досліджень провідних та молодих учених»
Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0373

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер 2020.02/0373, назва Проєкту «Інженерія кристалофосфорів для біомедичних застосувань, енергоощадного освітлення та безконтактної термометрії»)

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу «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 – 3.11.2020р. – дата укладання Договору про виконання наукових досліджень і розробок;
Закінчення – 2022 рік.

Загальна вартість Проєкту, грн.

7 190 500,00 грн (сім мільйонів сто дев'яносто тисяч п'ятсот гривень 00 копійок)

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 519 200,00 грн (п'ятсот дев'ятнадцять тисяч двісті гривень 00 копійок)

2-й рік 3 874 400,00 грн (три мільйони вісімсот сімдесят чотири тисячі чотириста гривень 00 копійок)

3-й рік 2 796 900,00 грн (два мільйони сімсот дев'яносто шість тисяч дев'ятсот гривень 00 копійок)

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту буде залучено 7 виконавців, з них:

доктори наук 2;

кандидати наук 2;

інші працівники 3.

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

Грантоотримувач – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

Залучення до проєкту організацій-субвиконавців не передбачається.

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

Створення засад управління властивостями люмінофорів на основі складних оксидів, активованих перехідними та рідкісноземельними елементами для застосувань у біомедичних та аграрних технологіях і безконтактній термометрії.

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

Оптимізація методів синтезу мікро- та нанодисперсних порошків люмінофорів, активованих іонами перехідних та/або рідкісноземельних елементів; прецизійне визначення параметрів кристалічної структури; вплив хімічного тиску на кристалічну, зонну структуру та люмінесцентні властивості люмінофорів; вплив заміщення та спів-легування на глибину залягання пасток носіїв заряду; вплив дисперсності порошків на люмінесцентні властивості.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

В останні роки значно зріс інтерес до пошуку нових матеріалів із тривалим свіченням у червоній та ближній ІЧ області спектра, люмінофорів для конвертування УФ світла у видимий діапазон, а також матеріалів для безконтактної люмінесцентної термометрії. Проте картина взаємозв'язків склад – структура – властивості для цілеспрямованого створення люмінофорів із заданими властивостями є неповною і «пишеться» здебільшого на основі фрагментарних знань.

- Новизна Проєкту (до 400 знаків)

Новизна проєкту полягає у створенні засад інженерії люмінофорів для застосувань у біомедичних та аграрних технологіях та для високоточних люмінесцентних термометрів із вбудованим репером абсолютної температури, через встановлення закономірностей впливу складу, структури, локальної симетрії та взаємодії спів-активаторів на люмінесцентні властивості фосфорів на основі вивчення широкого класу матеріалів, технологій синтезу і методів модифікації властивостей.

- Методологія дослідження (до 400 знаків)

Методологія дослідження включає вивчення впливу умов синтезу на структуру та люмінесцентні властивості люмінофорів; інженерію ширини забороненої зони та глибини залягання пасток; вивчення процесів передавання енергії між спів-активаторами та пошук оптимальних їхніх концентрацій; інженерію температури структурних ФП для люмінесцентних термометрів із внутрішнім репером температури.

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)

На основі критичного аналізу численних літературних даних та власного досвіду авторів проєкту, показано, що пошук принципово нових люмінофорів, легуваних іонами Cr^{3+} та Mn^{4+} , здатних випромінювати у видимій червоній та ближній ІЧ області спектра, можливий у першу чергу серед кристалічних матриць, які містять у собі октаедри MO_6 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$) і, відповідно, можуть бути придатними для легування іонами Cr^{3+} або Mn^{4+} для отримання

відповідних люмінесцентних властивостей. Сформовано перелік із 75 найменувань таких нових матриць, для яких до цього часу немає даних про їхні люмінесцентні властивості при легуванні іонами Cr^{3+} чи Mn^{4+} , а також потенційних кристалічних матриць для люмінесцентних термометрів із вбудованим репером абсолютної температури.

Показано, що оптимальним методом синтезу кристалічних люмінофорів із високою яскравістю (квантовою ефективністю) випромінювання є високотемпературний твердофазний синтез. Методи спалювання розчину застосовують у випадках, коли важливим є збереження високої яскравості випромінювання та/або збільшення ефективності накопичення енергії оптичного збудження із одночасним зменшенням розміру частинок. Для біомедичних задач, включаючи *in vivo* візуалізацію у біологічних об'єктах, де на першому місці стоїть вимога одержання нанорозмірних частинок діаметром <100 нм, домінують мокрі методи хімічного синтезу, такі як гідротермальний, золь-гель та метод співосадження. Важливими технологічними задачами при цьому залишаються не лише питання функціоналізації поверхні таких люмінофорів, а й можливості збільшення інтенсивності люмінесцентного відгуку, оскільки при переході від об'ємного чи мікрокристалічного матеріалу до нанорозмірних частинок інтенсивність люмінесценції суттєво знижується.

Методом високотемпературного твердофазного синтезу на повітрі при температурах 1500-1650 °C були синтезовані три серії активованих іонами Mn^{4+} мікрокристалічних порошоків твердих розчинів змішаних алюмінатів РЗЕ зі структурою перовскиту, зокрема $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{AlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0$); $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{AlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ ($x = 0.2; 0.3; 0.4$) та $\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x\text{AlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ ($x = 0.2; 0.4; 0.6$). Методами кількісного рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу встановлено фазовий склад усіх синтезованих зразків та прецизійні значення параметрів елементарної комірки основних фаз зі структурою перовскиту, а також домішкових фаз з моноклінною та гранатовою структурою ($\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x$) $_4\text{Al}_2\text{O}_9$ та ($\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x$) $_5\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Повнопрофільним методом Рітвельда визначені координати та параметри зміщення атомів в структурі $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, на основі чого були розраховані значення міжатомних віддалей та кутів в координаційних полідрах структури гранату, а також встановлена структурна формула цього легованого іонами Cr^{3+} матеріалу $\text{Gd}_{2.99(1)}[\text{Ga}_{3.00(1)}]^{IV}[\text{Ga}_{1.94(4)}\text{Cr}_{0.06(4)}]^{VI}\text{O}_{12.08(12)}$.

Проведені люмінесцентні та оптичні дослідження кристалофосфорів, легованих іонами Cr^{3+} та Mn^{4+} , показали, що енергетична глибина власних точкових дефектів рідкісноземельних алюмінатів зі структурою перовскиту, зумовлених дефектами заміщення типу R_{Al} ($R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$), визначається шириною забороненої зони кристалічної матриці і зменшується при заміщенні $\text{Y} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{La}$, що дає можливість керування тривалістю післясвічення цих матеріалів при заданій температурі. Присутність у кристалах $R\text{AlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) іонів Yb зумовлює додатковий механізм гасіння інтенсивності та скрочення часу загасання фотолюмінесценції іонів Mn^{4+} (перехід ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$), що може бути використане для підвищення власної чутливості люмінесцентних термометрів (на основі температурної залежності часу життя фотолюмінесценції) на базі цих кристалів. Висока температурна стабільність свічення досліджених кристалофосфорів у червоній ділянці спектра може бути використана для створення ідентифікаційних міток та оптичних зондів зокрема, у біомедичних зображеннях. Температурна залежність часу загасання люмінесценції R_1 -лінії в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ показує перспективу застосування цього кристалофосфора для флуоресцентної безконтактної термометрії в діапазоні низьких температур.

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

У результаті виконання першого етапу проекту отримані наукові знання, які складають засади для дієвих технологічних підходів до одержання нових та оптимізації характеристик відомих люмінесцентних матеріалів у вигляді мікро-/нано-озмірних кристалів, придатних для практичного використання в інноваційних біомедичних та аграрних технологіях та в безконтактній термометрії.

Науково-прикладним результатом реалізації 1-го етапу проєкту є науковий звіт, в якому узагальнено отримані наукові результати, які в свою чергу слугуватимуть методологічною основою для досліджень на наступних етапах проєкту.

Науково-технічна продукція у вигляді запропонованих підходів для оптимізації функціональних властивостей кристалофосфорів шляхом зміни їх основного складу та (спів)легування оптично активними домішками, а також синтезованих зразків, що за своїми властивостями перевершуватимуть характеристики відомих аналогів, буде реалізована у наступних етапах виконання даного проєкту.

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

Практична цінність отриманих результатів виконання першого етапу проєкту є важливою і невід'ємною складовою цінності проєкту у цілому. Зокрема, сформований перелік нових кристалічних матриць, які містять у собі октаедри MO_6 ($M = Al, Ga, Ge, Sn, Ti$) та можуть бути придатними для легування іонами Cr^{3+} та Mn^{4+} для отримання люмінофорів, здатних випромінювати у видимій червоній та ближній ІЧ області спектра, а також критичний аналіз оптимальних методів їх синтезу дозволить на наступних етапах отримати кристалічні люмінофори із високою квантовою ефективністю випромінювання та конкурентні кристалофосфори для біомедичних застосувань та безконтактної люмінесцентної термометрії.

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

Шляхами використання результатів виконання проєкту є, з одного боку, використання знань та досвіду, набутого у ході його виконання на наступних етапах дослідження, а з іншого – безпосереднє тестування створених люмінофорів для практичного застосування та проведенні випробувань спільно із відповідними фахівцями. За результатами таких випробувань на наступних етапах дослідження, якими передбачається розроблення люмінесцентних матеріалів для конкретних застосувань, будуть уточнені вимоги до них, розроблені технології їх виготовлення та рекомендації з впровадження. Створені у процесі виконання проєкту об'єкти інтелектуальної власності будуть захищатися за потреби патентами на етапі, коли визначаться виробники розроблених матеріалів.

Наукові результати виконання проєкту будуть публікуватися у науковій періодиці, представлятися на міжнародних наукових конференціях, та увійдуть до дисертацій здобувачів наукових ступенів PhD, аспірантів В.М. Грєба та А.І. Загряя. Визнанням актуальності та значимості для наукової спільноти результатів, отриманих за темою проєкту, є успішний захист 11.11.2020 р. докторської дисертації одним із безпосередніх виконавців цих досліджень – А.П. Лучечком.

Передбачається, що отримані результати також будуть використані для оновлення навчальних курсів здобувачів вищої освіти на кафедрі напівпровідникової електроніки, кафедрі прикладної фізики та наноматеріалознавства, кафедрі хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка» та кафедрі сенсорної та напівпровідникової електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

Примітка: Анотований звіт не повинен містити відомостей, заборонених до відкритого опублікування

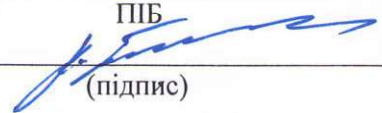
Науковий керівник Проєкту

Професор кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка»

(посада)

Василечко Леонід Орестович

ПІБ


(підпис)