

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



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2021 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”
Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0130

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

Загальна тривалість виконання проєкту 2020 рік – 2022 рік

Тривалість виконання Проєкту у 2021 році

Початок – 19.05.2021 р.

(дата укладання Договору про виконання наукового дослідження і розробки)

Закінчення – 15.12.2021 р.

Загальна вартість Проєкту, грн. 4 789 800, 00 грн.

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 890 000,00 грн.

2-й рік 1 899 800,00 грн.

3-й рік 2 000 000, 00 грн.

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту залучено 9 виконавців, з них:

доктори наук 1 ;

кандидати наук 4 ;

інші працівники 4 .

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ СУБВИКОНАВЦЯ 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)

Визначення параметрів електронного спектра фероїків, їхніх оптичних функцій та сцинтиляційних параметрів перовскітів. Дослідження структури, послідовності фаз і базових властивостей досліджуваних фероїків і перовскітів. Оцінка узгодження результатів комп'ютерного моделювання з експериментальними даними щодо магнітних властивостей і магнітоелектричних взаємодій та природи різних типів впорядкування у досліджуваних фероїках.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

Проєкт спрямований на вивчення магнітоелектричних (МЕ), фотовольтаїчних (ФВ) і сцинтиляційних властивостей ацентричних сполук і на розширення переліку відомих мультифероїків і ФВ матеріалів. Фероїки з органічним катіоном у цьому відношенні є перспективними матеріалами, оскільки 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 різні 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)

Структуру кристалів визначали рентгенівським дифрактометром "STOE Stady". Магнітні властивості досліджували SQUID магнетометром, а електрофізичні – з використанням комп'ютеризованої установки на основі RLC-метра і прецизійного електромметра. Для розрахунку параметрів структурних і електронних властивостей матеріалів використали комп'ютерне 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)

Методом АСМ показано, що кристали $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ (ІРАСС) володіють сегнетоеластоелектричною доменною структурою, подібною до тієї, яку спостерігали у цих же кристалах, легованих міддю (ІРАССС). Водночас, кристали ІРАССС істотно поглинають у світло у видимій ділянці спектра, що може бути важливим для спостереження фотовольтаїчного ефекту.

Проведено першопринципні дослідження структурних, пружних, вібраційних, електронних та оптичних властивостей кубічної, тетрагональної та орторомбічної фази перовскітів CsPbBr_3 та

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ з використанням різних наближень для обмінно-кореляційного потенціалу, зокрема, з врахування впливу спіно-орбітальної взаємодії. На їхній основі отримано спектри КРС та ІЧ-поглинання досліджуваних перовскітів. Проаналізовано моди нормальних коливань. Встановлено, що ці кристали є напівпровідниками з прямими забороненими зонами в усіх фазах. Отримані значення ширини забороненої зони для усіх фаз добре корелюють з нашими експериментальними результатами щодо положення екситонних піків. Найкраще узгодження з експериментом досягнуто при використанні наближення GGA (PBEsol)+U. Проведений аналіз вказує на широкий температурний діапазон можливого застосування досліджуваних перовскітів в елементах сонячних батарей і сцинтиляційних детекторах іонізаційного випромінювання.

Рентгеноструктурним методом підтверджено хімічний склад кристалів $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (TrMAMnCl) і уточнені параметри ґратки. Підтверджено існуванням антиферомагнітного (АФМ) впорядкування нижче від температури Нееля $T_N = 0,98$ К. Широкий максимум на температурній залежності намагнічення при $T = 2,5$ К зумовлений проявом екстенсивних взаємодій ближнього порядку. Показано, що TrMAMnCl є одновимірним антиферомагнетиком з прихованим нахилом спінів вздовж осі b , а його магнітні властивості зумовлені присутністю одновимірних лінійних ланцюгів комплексів метал-хлорид зі слабким АФМ зв'язком як вздовж ланцюгів, так і між ними. Методом DFT+U проведено моделювання структури та досліджено електронні та магнітні властивості сполуки TrMAMnCl. Для адекватного опису спіно-поляризованого електронного спектру та оцінки обмінної взаємодії здійснено підбір параметра Габбарда U . Розрахунки енергії основного стану для всіх варіантів магнітного впорядкування показали, що найбільш енергетично вигідним є АФМ стан з впорядкуванням спінів, що відповідає АФМ-С-типу з внутрішньоланцюговою і міжланцюговою обмінною взаємодією, що підтверджує експериментальні дані. Обчислене на основі параметра обмінної взаємодії значення температури Нееля ($T_N = 0,99$ К) відповідає експериментальному.

Встановлено існування сегнетоелектричної (СЕ) фази у кристалах $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ (TEACSB-2) при $T_2 < 232$ К. Наявність аномалії оберненої магнітної сприйнятливості при T_2 підтверджує як феромагнітні взаємодії в околі цієї точки, так і спонтанний магнітоелектричний (МЕ) ефект в одночасно невласній СЕ та парамагнітній фазі. Це свідчить про взаємозв'язок СЕ впорядкування з магнітною взаємодією між іонами Co^{2+} . Розрахунки повної енергії для TEACSB-2 показали, що енергетично найвигіднішим є парамагнітний стан. Для нього розраховано спіно-поляризовані зонно-енергетичну структуру та розподіли парціальної густини станів. Отримані дані узгоджуються з енергіями усіх переходів, які спостерігали у спектрах поглинання. Проведені розрахунки тензорів ефективного заряду Борна та на його основі оцінено значення спонтанної поляризації, які корелюють з даними експерименту. На основі розгляду впливу електричного поля на магнітні моменти іонів Co^{2+} та гібридизацію їхніх $3d$ -орбіталей з p -орбіталами галогенів, обчислено складові тензора МЕ взаємодії. Зміна магнітних моментів іонів Co^{2+} вздовж напрямку прикладеного електричного поля вказує на можливість реалізації контролю намагніченості у цих сполуках. Підтверджено, що кристал $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ є магнітним мультифероїком, оскільки володіє феромагнітною фазою за $T < 0,7$ К і сегнетоеластоелектричною фазою за $T < 200,5$ К.

В рамках наближення GGA+U проведено розрахунки спіно-поляризованої електронної структури, повної та парціальних густин станів і оптичних функцій фероїків типу перовскітів $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ($n = 1-3$). Вершина валентної зони побудована октаедричними комплексами CuCl_4 , а дно зони провідності формують s - p стани алкільних груп. Розраховані спектри поглинання вказаних сполук підтверджують, що максимуми в спектрах оптичних функцій в області до 4 еВ є смугами перенесення заряду, пов'язаними з переходами $p\text{-Cl} \rightarrow d\text{-Cu}$. Смуги малої інтенсивності в області 700–900 нм пов'язані з d - d переходами в іоні Cu^{2+} . Результати розрахунків магнітних властивостей показують залежність магнітної обмінної взаємодії від параметра Габбарда U , внутрішньосферові магнітні взаємодії пов'язані з впливом ефекту Яна-Теллера на деформації октаедрів CuCl_6 . Слабкий внесок від взаємодії наступного найближчого сусіда приводить до домінування суперобмінної взаємодії всередині шарів.

Продемонстровано успішне створення парамагнітного порядку у діамагнітному кристалі DMAGaS шляхом ізоморфного заміщення галію хромом. Показано, що кристал $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ володіє значним магнітодіелектричним ефектом. Відносна зміна діелектричної проникності у вузькому околі точки Кюрі виявилась вищою від відповідної для

кристалів ТЕАССВ-3, які також є об'єктом досліджень в рамках цього проекту, і володіють максимальним магнітодіелектричним ефектом серед усіх відомих на сьогодні матеріалів.

Виявлено помітний вплив полімерної матриці на температури фазових переходів у мікрокристалах $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuCl}_4$ (DEACC). В композиті на основі полістиролу зміщення температури термохромного фазового переходу проявляється набагато істотніше, ніж у мікрокомпозитах на основі латексу, оскільки жорсткіший полістирол істотніше впливає на аніонну геометрію кристалів завдяки п'єзохромному ефекту.

За звітний період опубліковано 5 тез доповідей на міжнародних конференціях, 6 статей у виданнях з переліку Web of Science і Scopus, 1 стаття у фаховому виданні, 1 рішення про державну реєстрацію корисної моделі щодо заявки на патент.

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

Запропоновано спосіб отримання термохромного мікрокомпозита для термографії на основі кристалів DEACC з різкою зміною забарвлення. Цей матеріал має термохромні властивості в зручнішій області температур (326 – 337 К) порівняно з прототипами. Для застосування в елементах сонячних батарей важливим є те, що завдяки внутрішньоіонним переходам і переходам перенесення заряду кристали $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ істотно поглинають видиме світло, що є важливим для фотозбудження носіїв. Водночас існування сегнетоеластоелектричної фази в цих кристалах може бути важливим для розділення генерованих світлом зарядів обох знаків за схемою об'ємного фотовольтаїчного ефекту, притаманного сегнетоелектрикам.

Показано, що при низьких температурах кристал CsPbBr_3 є ефективним сцинтилятором зі швидким відгуком (зі сталою часу загасання 1 нс при 7 К) та світловиходом 109 000 фот/MeV при збудженні α -частинками, істотно вищим, ніж у кращих комерційних аналогів типу LYSO-Ce. Тому він є найперспективнішим серед усіх аналогів сцинтилятором для криогенних застосувань.

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

Кристали CsPbBr_3 як криогенні сцинтилятори є перспективними для застосування у фізиці ядерних частинок, а також у космічних місіях та ядерній медицині, у яких криогенні температури є доступними, що дає змогу використати переваги такого сцинтилятора. Водночас, кристали Ga_2O_3 перспективні для реєстрації іонізаційного випромінювання при кімнатній температурі.

Результати досліджень використані в навчальному процесі при підготовці фахівців за спеціальністю 105 «Прикладна фізика і наноматеріали» при вивченні навчальних дисциплін: «Наноматеріали і нанотехнології», «Фізика фероїків» та при підготовці 4-ох магістерських робіт.

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

Отримані результати є оригінальними. Проведені дослідження засвідчили, що найперспективнішими з точки зору багатофункціональності є магнітні мультифероїки ТЕАССВ-2. Отримано рішення про державну реєстрацію корисної моделі на спосіб отримання термохромних мікрокомпозитів. Практичні розробки і технології будуть передані для впровадження відповідно до вітчизняного законодавства на українських і спільних підприємствах, зокрема, в НВП «Електрон-Карат».

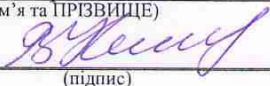
Анотований звіт не містить відомостей, заборонених до відкритого опублікування.

Науковий керівник Проекту

завідувач кафедри фізики твердого тіла
фізичного факультету Львівського національного
університету імені Івана Франка
(посада)

Володимир КАПУСТЯНИК

(Власне ім'я та ПРІЗВИЩЕ)



(підпис)

