

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
НУ «Львівська політехніка»
Іван ДЕМІДОВ



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2021 році в рамках реалізації проекту
із виконання наукових досліджень і розробок
Інженерія кристалофосфорів для біомедичних застосувань,
енергоощадного освітлення та безконтактної термометрії
(назва Проекту)

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

Підстава для реалізації Проекту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер 2020.02/0373, назва Проекту «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 Проекту
Початок – 3.11.2020 р. – дата укладання Договору про виконання наукових досліджень і розробок;
Закінчення – 2022 рік.

Загальна вартість Проекту, грн.
6 992 600,00 грн (шість мільйонів дев'яносто дві тисячі шістсот гривень 00 копійок)

Вартість Проекту по роках, грн.:

1-й рік 519 200,00 грн (п'ятсот дев'ятнадцять тисяч двісті гривень 00 копійок)
2-й рік 3 676 500,00 грн (три мільйони шістсот сімдесят шість тисяч 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 Проекту буде залучено 7 виконавців, з них:
доктори наук 3;
кандидати наук 1;
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 спів-активаторів на люмінесцентні властивості кристалофосфорів 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 фазових переходів 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)

Арбітражними методами твердофазного синтезу, дугової плавки, золь-гель та спалюванням розчину отримано серії мікро- та нанокристалічних кристалофосфорів на основі алюмінатів та галатів зі структурами гробіту AM_4O_7 ($A = Ca, Sr$; $M = Al, Ga$), шпінелі $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ та $LiGa_5O_8$, гранату $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ та корунду Al_2O_3 , легованих іонами Cr^{3+}/Mn^{4+} та спів-

легованих Er/Yb та Bi. Гідротермальний синтез був використаний для одержання дрібнокристалічних порошоків станатів $\text{Li}_2\text{SnO}_3:\text{Cr}$ та $\text{Na}_2\text{SnO}_3:\text{Cr}$. Показано, що оптимальним методом синтезу кристалічних люмінофорів із високою квантовою ефективністю випромінювання є твердофазний синтез, тоді як для біомедичних застосувань слід застосовувати мокрі методи синтезу. Встановлено вплив методів та умов синтезу на фазовий склад, структуру, морфологію та дисперсність порошоків люмінофорів на основі різних кристалічних матриць, а також на люмінесцентні властивості кристалофосфорів. Показано, що спектри фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції відповідають внутрішньоцентровим переходам в іонах Cr^{3+} та Mn^{4+} . Встановлено, що оптимальна концентрація іонів хрому, при якій спостерігається максимальний вихід люмінесценції $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Cr}$ в ділянці 600-800 нм, становить 0.01-0.02. Залежність випромінювання від довжини хвилі збудження люмінесценції спільно-легованих люмінофорів вказує на можливість керувати кольором їх свічення. Порошки $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Cr}$ та $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Cr}$, легovanі Cr^{3+} та Mn^{4+} , потенційно можуть бути використані для біовізуалізації та створення світлодіодів глибокого червоного свічення.

Детально вивчено ап-конверсійну люмінесценцію потрійно легованих Cr^{3+} , Er^{3+} та Yb^{3+} матеріалів на основі шпінелі ZnAl_2O_4 , MgGa_2O_4 та LiGa_5O_8 . Встановлено, що на інтенсивність та форму спектрів ап-конверсійної люмінесценції іонів Er^{3+} впливає тип ґратки, метод синтезу та концентрація легуючих домішок. Встановлено, що при співвідношенні концентрації легуючих домішок $\text{Cr}:\text{Er}:\text{Yb}$ 1:1:7 найбільший вихід ап-конверсійної люмінесценції у червоній ділянці спектра спостерігається для кристалофосфорів, синтезованих золь-гель методом, оскільки генерується ефективніша ап-конверсійна люмінесценція, порівняно із кристалофосфорами, отриманими методами твердофазного синтезу та дугової плавки.

Проведені розрахункові дослідження зонної структури кристалів $R\text{M}^{\text{III}}\text{O}_3$ зі структурою перовскиту показують, що залежно від катіонів R і M^{III} ці кристали можуть бути прямозонними (LuAlO_3 , GdAlO_3 , LaAlO_3 , YbAlO_3 і YGaO_3) або непрямозонними (YAlO_3 , LaAlO_3 та YInO_3). Експериментально показано систематичне зменшення ширини забороненої зони E_g кристалів $R\text{AlO}_3$ від $\sim 8,5$ до $\sim 5,5$ еВ із збільшенням іонного радіусу рідкісноземельного катіона в послідовності $\text{Lu} \rightarrow \text{Yb} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{La}$. Така суттєва зміна ширини забороненої зони забезпечує широкі можливості для керованої зміни оптичних та люмінесцентних властивостей матеріалів, пов'язаних із положенням дефектних та домішкових енергетичних рівнів у забороненій зоні. Експериментальні результати стосовно інженерії ширини забороненої зони шляхом часткової або повної заміни катіонів підтверджуються розрахунками зонної електронної структури на основі теорії функціоналу густини. Зокрема, величина E_g у структурах $R\text{M}^{\text{III}}\text{O}_3$ систематично зменшується у послідовності R -катіонів $\text{Lu}-\text{Y}-\text{La}$ та M^{III} -катіонів $\text{Al}-\text{Ga}-\text{In}$.

На прикладі люмінофорів $(\text{Y},\text{Gd},\text{La})\text{AlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ експериментально показано, що поступове заміщення R -катіонів із Y на Gd і далі на La веде до систематичного зменшення глибини пасток, зумовлених власними точковими дефектами кристала. Так, при зміні вмісту катіонів R від Lu до $\text{Gd}_{0,6}\text{La}_{0,4}$ глибина більш мілкої пастки I зменшується з 1.46 до 1.03 еВ, а глибина глибшої пастки II зменшується з 1.74 до 1.14 еВ. Проведені розрахунки дозволяють зробити припущення, що експериментально спостережувана пастка II (глибина 1.43 еВ в YAlO_3) утворена енергетичним рівнем вакансії V_{O} у складі комплексного дефекту ($\text{Y}_{\text{Al}} + V_{\text{O}} + V_{\text{Y}}$), який може бути пасткою для електрона. Більш мілка електронна пастка I (1.33 еВ в YAlO_3) імовірно може бути також утворена енергетичним рівнем кисневої вакансії в тому ж комплексному дефекті, але з дещо іншим розташуванням сусідніх Y_{Al} і V_{Y} . Проведені на прикладі Y і La розрахунки дають прямі обчислювальні докази можливості керованої модифікації глибини пасток у перовскитах $R\text{AlO}_3$ за рахунок інженерії ширини забороненої зони. Зокрема, було показано, що енергетичний рівень вакансії V_{O} комплексного дефекту ($\text{Y}_{\text{Al}} + V_{\text{O}} + V_{\text{Y}}$) в $\text{Y}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{AlO}_3$ має глибину для електрона 1.24 еВ, що на 0.17 еВ менше ніж глибина відповідного рівня в YAlO_3 (1.41 еВ). Такий зсув глибини пастки на ~ 0.2 еВ добре узгоджується із експериментальними результатами глибини пасток, отриманих за даними термічно-стимульованої люмінесценції (ТСЛ) для відповідних люмінофорів, активованих іонами Mn^{4+} . Методом золь-гель спалювання розчину вперше отримано бакатокомпонентний кристалофосфор $(\text{La},\text{Gd})\text{AlO}_3:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$. Виявлено інтенсивну апконверсійну люмінесценцію іонів Er^{3+} у видимій ділянці спектра при ІЧ збудженні. Вперше

досягнуто перенесення енергії за механізмом $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, яке при подальшій оптимізації кристалофосфорів може бути використане для біомедичної візуалізації.

Дослідження кристалічної структури та фотолюмінесцентних властивостей синтезованих подвійно легованих кристалофосфорів на основі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr},\text{Mn}$, а також твердих розчинів $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_3:\text{Mn}/\text{Mg}$, вказують на те, що модифікація структури Al_2O_3 шляхом ізовалентного (ізоструктурного при вмісті Ga до 15%) заміщення іонів Al на Ga, через зміну міжатомних віддалей а також зміну ширини забороненої зони кристалічної матриці, дає змогу суттєво змінювати люмінесцентні властивості матеріалу по відношенню до відомого $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}/\text{Mg}$. При цьому люмінесцентні властивості іонів Mn^{4+} , такі як інтенсивність, час загасання ФЛ, а також їхні температурні залежності, зазнають значних змін, що дає змогу покращити ряд функціональних властивостей цього класу люмінофорів та пропонувати їх для систем енергоощадного освітлення у глибокій червоній та ближній ІЧ ділянках спектру. Встановлено, що випромінювання іонів хрому та марганцю в $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr},\text{Mn}$ та $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_3:\text{Mn}/\text{Mg}$ значною мірою залежить від кристалічного поля середовища та є чутливим до змін температури, що вказує на перспективу використання цих матеріалів для безконтактної люмінесцентної термометрії в околі та нижче кімнатної температури. На наступних етапах виконання проекту у 2022 році заплановано дослідження температурних залежностей характеристик люмінесценції та термометричних характеристик люмінофорів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr},\text{Mn}$ та $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_3:\text{Mn}/\text{Mg}$ з метою створення конкурентного матеріалу для безконтактного вимірювання температури.

Досліджено термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ) нелегованих та легованих іонами Bi^{3+} мікрокристалічних порошоків гранатів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в діапазоні температур 80 - 510 К, після селективного опромінення в діапазоні енергій 4,1 - 5,7 еВ. Отримано залежності характеристик ТСЛ від енергії опромінення і температури, а також від енергії випромінювання. З'ясовано природу електронних і діркових центрів різних типів, що відповідають за спостережувані піки ТСЛ, визначено глибину відповідних електронних пасток. Досліджено процеси електронно-діркової рекомбінації, в результаті яких виникає власна і пов'язана з іонами Bi^{3+} люмінесценція. Запропоновано механізми процесів, що відповідають за фотостимульоване створення різних електронних і діркових центрів при опроміненні нелегованих і легованих іонами Bi^{3+} гранатів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в області міжзонних переходів та в енергетичних діапазонах пов'язаних з власним та домішковим поглинанням.

З метою вивчення впливу ізоморфного заміщення на кристалічну та зонну структуру кристалофосфорів та їх люмінесцентні характеристики були синтезовані серії нових легованих хромом кристалофосфорів на основі твердих розчинів, що утворюються у перовскитних системах $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ та $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3\text{-CaTiO}_3$. Вибір цих систем зумовлений можливістю керування температурою фазових переходів, що відбуваються у них під дією внутрішнього (хімічного) тиску та/або температури. Отримані золь-гель та твердофазним синтезом серії мікро- та нанокристалічних порошоків були охарактеризовані за допомогою дифракції рентгенівських променів та люмінесцентної спектроскопії. Спектри люмінесценції демонструють вплив заміщення іонів (La \rightarrow Ca) на загальну інтенсивність та положення випромінювальних переходів ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ у сполуках $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$. Зменшення інтенсивності люмінесценції у $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ при збільшенні вмісту Стронцію та Титану, пов'язано зі створенням додаткових каналів релаксації енергії збудження іонів Cr^{3+} в різних типах люмінесцентних центрів. Спостережувані смуги збудження досліджених твердих розчинів придатні для ефективного накачування комерційними світлодіодами. Випромінювання в ближній ІЧ ділянці досліджених кристалофосфорів на основі твердих розчинів на основі $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{-}x\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ може бути використане для біомедичної візуалізації.

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

У результаті виконання двох етапів проекту у 2021 році отримані наукові знання, які складають засади для дієвих технологічних підходів до одержання нових та оптимізації характеристик відомих люмінесцентних матеріалів у вигляді мікро- та нанорозмірних кристалів, придатних для практичного використання в інноваційних біомедичних та аграрних технологіях та в

безконтактній термометрії. Науково-прикладні результати реалізації звітних етапів проєкту відображені у двох проміжних наукових звітах за 2021 р., в яких висвітлено та узагальнено отримані наукові результати, які в свою чергу слугуватимуть методологічною основою для досліджень на наступних етапах проєкту. За результатами виконання проєкту у 2021 році опубліковано або прийнято до друку 6 наукових статей, реферованих у наукометричних базах Scopus та Web of Sciences, із яких 3 статті у журналах, що належать до квартилю Q1 та 2 статті – до квартилю Q2, а також зроблено 10 доповідей на профільних міжнародних наукових конференціях.

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 звітних етапів проєкту є важливою і невід’ємною складовою цінності проєкту у цілому. Зокрема, на основі сформованого на першому етапі виконання проєкту у 2020 році переліку перспективних кристалічних матриць, що містять у собі октаедри MO_6 ($M = Al, Ga, Ge, Sn, Ti$) та можуть бути придатними для легування іонами перехідних та рідкісноземельних елементів, були отримані серії нових нано- та мікрокристалічних кристалофосфорів на основі сполук AM_4O_7 ($A = Ca, Sr; M = Al, Ga$), $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $LiGa_5O_8$, $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, Al_2O_3 , Li_2SnO_3 , Na_2SnO_3 , а також твердих розчинів $LaAlO_3$ - $SrTiO_3$ та $La_{2/3}TiO_3$ - $CaTiO_3$, здатних випромінювати у видимій червоній та ближній ІЧ областях спектра із високою ефективністю випромінювання, для потенційних біомедичних застосувань, енергоощадного освітлення та безконтактної люмінесцентної термометрії. Отримані значення прецизійних структурних параметрів нових синтезованих кристалофосфорів, що належать до різних типів кристалічних структур (розміри елементарних комірок, координати та теплові параметри атомів, міжатомні віддалі та кути між зв’язками), є цінним підґрунтям для прогнозування структурних та люмінесцентних характеристик матеріалів, зокрема інженерії кристалічної та зонної структури, ширини забороненої зони та глибини залягання пасток.

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

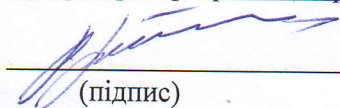
Шляхами використання результатів виконання проєкту є, з одного боку, використання знань та досвіду, набутого у ході його виконання на наступних етапах дослідження, а з іншого – безпосереднє тестування створених люмінофорів для практичного застосування та проведенні випробувань спільно із відповідними фахівцями. За результатами таких випробувань на завершальних 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 за потреби будуть захищатися патентами на етапі, коли визначатся виробники розроблених матеріалів.

Наукові результати виконання проєкту будуть публікуватися у науковій періодиці, та представлятися на міжнародних наукових конференціях. Передбачається, що вони також будуть використані для оновлення навчальних курсів здобувачів вищої освіти на кафедрах напівпровідникової електроніки, прикладної фізики та наноматеріалознавства, хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка» та кафедрі сенсорної та напівпровідникової електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

Примітка: Анотований звіт не містить відомостей, заборонених до відкритого опублікування

Науковий керівник Проєкту

Професор кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка»



Леонід ВАСИЛЕЧКО

(підпис)