



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-19-0410

Polovodičové ternárne chalkogenidy z úzkym zakázaným pásom

Zodpovedný riešiteľ **RNDr. Milan Sýkora, PhD., MBA**

Príjemca

Univerzita Komenského v Bratislave - Prírodovedecká fakulta

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Prírodovedecká Fakulta, Univerzita Komenského, Bratislava

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Názov: Method of Preparation of Ternary Chalcogenide Perovskites, Ternary Chalcogenide Perovskites and thier use

Prihlasovateľ: Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Bratislava 4, SK

Číslo prihlášky: PCT/IB2023/061316

Typ prihlášky: Medzinárodná patentová prihláška

Pôvodca: M. Sýkora, R. Bystrický

Názov: Spôsob prípravy ternárnych chalkogenidových perovskitov, ternárne chalkogenidové perovskity a ich použitie.

Prihlasovateľ: Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Bratislava 4, SK

Číslo prihlášky: PP 50054-2022

Typ prihlášky: Slovenská patentová prihláška

Pôvodca: M. Sýkora, R. Bystrický

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. Synthesis of Sulfide Perovskites by Sulfurization with Boron Sulfides. R. Bystrický, S. K. Tiwari, P. Hutár, L. Vančo, M. Sýkora. Inorg. Chem. 2022, 61, 18823–18827. (Článok vybraný ako “cover article” pre novembrové číslo časopisu. Jeden z troch najčítanejších článkov v časopise Inorganic Chemistry v decembri 2022)

2. Thermal Stability of Chalcogenide Perovskites. R. Bystrický, S. K. Tiwari, P. Hutár, M. Sýkora. Inorg. Chem. 2024, 63, 28, 12826–12838

3. Investigating the role of dispersion corrections and anharmonic effects on the phase transition in SrZrS₃: A systematic analysis from AIMD free energy calculations. N. Jaykhedkar, R. Bystrický, M. Sýkora, T. Bučko. J. Chem. Phys. 2024, 160, 014710.

4. How the Temperature and Composition Govern the Structure and Band Gap of Zr-Based Chalcogenide Perovskites: Insights from ML Accelerated AIMD. N. Jaykhedkar, R.

Bystrický, M. Sýkora, T. Bučko. Inorg. Chem. 2023, 62, 31, 12480–12492.

5. Understanding the structure-band gap relationship in SrZrS₃ at elevated temperatures: A detailed NPT MD study. N. Jaykhedkar, R. Bystrický, M. Sýkora, T. Bučko. J. Mater. Chem. C. 2022, 10, 12032-12042.

6. Chemical Aspects of Halide Perovskite Nanocrystals. M. Roy, M. Sýkora, M. Aslam., Topics in Current Chem. 2024, 382, 9, 1-46. (Review článok)

Uplatnenie výsledkov projektu

Uplatnenie výsledkov projektu je možné rozdeliť do dvoch oblastí: uplatnenie v základnom výskume a uplatnenie v praxi. Z hľadiska základného výskumu výsledky projektu, hlavne v teoretickej časti, odhalili dôležité závislosti fázovej stability chalkogenidových perovskitov na teplote a chemickom zložení a dopad týchto fázových zmien na optické vlastnosti týchto materiálov. Výsledky tiež ukázali, ktoré chalkogenidové perovskity majú najväčší potenciál praktického využitia, zvlášť v oblasti fotovoltiky. Jeden z najdôležitejších výsledkov experimentálnej časti výskumu je vývoj novej metódy prípravy chalkogenidových perovskitov, ktorá po viac než šesťdesiatich rokoch od popisu prvej syntézy týchto materiálov, poprvýkrát ukázala spôsob, akým je možné pripraviť tieto materiály pri teplotách nižších než 600°C. To otvorilo možnosť využitia chalkogenidových perovskitov pri vývoji novej generácie solárnych článkov. Metóda bola tiež adaptovaná na prípravu chalkogenidových perovskitov vo forme tenkých filmov, ktoré sú medziproduktom pri výrobe solárnych článkov a iných optoelektronických aplikácií. Vzhľadom na praktický potenciál, vyvinuté postupy boli nielen publikované v odbornej literatúre, ale tiež ochránené vo forme patentových prihlášok (slovenskej a medzinárodnej). O vytvorené duševné vlastníctvo bol prejavovaný komerčný záujem. Experimentálne výsledky tiež kvantitatívne ukázali rozmedzie tepelnej a chemickej stability pripravených materiálov. Tieto informácie sú kritické pre ich praktické využitie v optoelektronických zariadeniach.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Hlavným cieľom projektu bolo navrhnúť, syntetizovať, charakterizovať a vyhodnotiť praktický potenciál ternárnych chalkogenidov s úzkym zakázaným pásmom (<2 eV) so všeobecným zložením ABX₃ (A, B = ióny kovov a X=S, Se) s potenciálom pre využitie v konverzii a/alebo uskladnení slnečnej energie. Tento všeobecný cieľ sa nám podarilo úspešne dosiahnuť ako je podložené výsledkami zhrnutými v odborných publikáciách a podaných patentových prihláškach.

Na dosiahnutie tohto hlavného cieľa sme si vytýčili nasledovné čiastkové ciele:

1) Systematické výpočtové štúdie ternárnych chalkogenidových zlúčenín s cieľom identifikovať materiály, ktoré majú najvyšší praktický potenciál, a získať poznatky potrebné na efektívnu experimentálnu prípravu týchto materiálov. Tento čiastkový cieľ bol splnený, ako je podložené predovšetkým výsledkami zhrnutými v publikovaných teoretických prácach (3 až 5).

2) Pomocou vysokoteplotných syntetických metód pripraviť sériu nových ternárnych chalkogenidov s PS a príbuznými štruktúrami, ktoré boli na základe výpočtového skríningu identifikované ako najlepší kandidáti, a plne charakterizujeme ich zloženie, štruktúru, morfológiu, optické a elektronické vlastnosti

3) Vyvinúť nízкотеплотné syntetické prístupy na prípravu ternárnych chalkogenidov, ktoré umožnia jednoduché využitie týchto materiálov v aplikáciách

Čiastkové ciele 2 a 3 úspešne splnené, ako je podložené predovšetkým výsledkami zhrnutými v publikáciách 1 a 2 a v dvoch patentových prihláškach.

4) Vykonať experimentálne testovanie s cieľom kvantitatívne vyhodnotiť potenciál novo pripravených materiálov pre využitie vo fotokatalýze viditeľným svetlom, alebo v iných optoelektronických aplikáciách.

Čiastkový cieľ 4 bol úspešne splnený. Naše výsledky kvantitatívne ukázali, že chalkogenidové perovskitové materiály nie sú dostatočne chemicky stabilné pre fotokatalytické využitie vo vodnom prostredí. Avšak majú výrazný praktický potenciál vo fotovoltike a optoelektronike. Ako podstatný krok k využitiu chalkogenidových perovskitov v týchto aplikáciách sme v rámci projektu vyvinuli novú metódu prípravy tenkých filmov týchto materiálov. Tieto výsledky sú zahrnuté v patentových prihláškach, o ktoré bol prejavovaný

komerčný záujem. Spolupráca s komerčnými partnermi na vývoji aplikácií bude pokračovať po skončení projektu.

Sledované výstupy riešeného projektu (plán/skutočnosť): 1.02 Počet publikácií v zahraničných karentovaných časopisoch (7/9), 1.04 Počet citácií v karentovaných časopisoch podľa SCI na publikácie v rámci projektu (bez autocitácií) v zahraničí (0/12), 1.08 Počet vedeckých prác publikovaných v nerefenzovaných odborných časopisoch a zborníkoch v SR (0/19), 1.09 Počet vedeckých prác publikovaných v nerefenzovaných odborných časopisoch a zborníkoch v zahraničí (0/5), 1.11 Počet vedeckých monografií (rozsah publikácie min. 3 autorské hárky) v zahraničí (0/1), 2.1.01 Počet patentových prihlášok v SR (0/2), 2.1.05 Počet medzinárodných prihlášok patentov v PCT (0/2), 4.4 Počet PhD študentov, ktorých témy doktorandských prác súvisia s riešeným projektom (3/5), 4.5. Počet obhájených doktorandských prác súvisiacich s riešeným projektom (1/2), 4.6 Počet popularizačných aktivít (5/23), 5.4 Počet usporiadaných/zorganizovaných konferencií (1/2).

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The main objective of the project was to design, synthesize, characterize and evaluate the practical potential of ternary chalcogenides with a narrow electronic band gap (<2 eV) with a general chemical composition ABX_3 (A, B = metal ions and X = S, Se) with the potential for use in solar energy conversion and/or storage. We have successfully achieved this general goal as supported by results summarized in peer-reviewed publications and filed patent applications.

In order to achieve this general objective, we have set the following sub-objectives:

- 1) Systematic computational studies of ternary chalcogenide compounds with the goal to identify materials that have the highest practical potential and to gain the knowledge needed for efficient experimental preparation of these materials. This sub-objective has been met, as supported primarily by the results summarized in theoretical publications (3-5).
 - 2) Using high-temperature synthetic methods to prepare a series of new ternary chalcogenides with PS and related structures that have been identified as the best candidates based on computational screening, and fully characterize their composition, structure, morphology, optical and electronic properties
 - 3) Develop low-temperature synthetic approaches for the preparation of ternary chalcogenides that will enable the facile use of these materials in applications
- Sub-objectives 2 and 3 have been successfully met, as supported primarily by the results summarized in publications 1 and 2 and in two patent applications.
- 4) Perform experimental testing to quantitatively evaluate the potential of the newly prepared materials for use in visible light photocatalysis or other optoelectronic applications. Sub-objective 4 has been successfully met. Our results quantitatively showed that chalcogenide perovskite materials are not chemically stable enough for photocatalytic use in aqueous environments. However, they have significant practical potential in photovoltaics and optoelectronics. As an essential step towards the use of chalcogenide perovskites in these applications, we have developed a new method for the preparation of thin films of these materials. These results are included in patent applications that have received commercial interest. Collaboration with commercial partners to develop applications will continue after the conclusion of the project.

Followed measurable output of the project includes (plan/actual): 1.02 Number of publications in foreign peer-reviewed journals (7/9), 1.04 Number of citations in peer-reviewed journals according to SCI for publications within the project (without self-citations) abroad (0/12), 1.08 Number of scientific papers published in non-peer-reviewed journals and proceedings in the Slovak Republic (0/19), 1.09 Number of scientific papers published in non-peer-reviewed journals and proceedings abroad (0/5), 1.11 Number of scientific monographs (scope of publication min. 3 author sheets) abroad (0/1), 2.1.01 Number of patent applications in SR (0/2), 2.1.05 Number of international patent applications in PCT (0/2), 4.4 Number of PhD students whose PhD thesis topics are related to the project (3/5), 4.5 Number of defended PhD theses related to the project (1/2), 4.6 Number of popularization activities (5/23), 5.4 Number of organized/organized conferences (1/2).