

## ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію Клиска Юрія Володимировича  
«Електронні, оптичні та магнітні властивості металоорганічних комплексів  
як перспективних матеріалів наноелектроніки та наноспінтроніки»  
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка

### 1. Актуальність теми дисертації

Пористі металоорганічні каркаси (МОК, MOF) – це високовпорядковані кристалічні матеріали, отримані утворенням зв'язків іонів металу з органічними лінкерами для отримання структур низької щільності та різної топології. Протягом останнього десятиліття МОК привернули значну увагу завдяки простоті їхнього отримання, настроюваній матриці пор і функціоналізації внутрішніх поверхонь. Такі матеріали також стали об'єктом дослідження завдяки потенціалу їхнього застосування у нано- та біотехнологіях, гетерогенному каталізі тощо.

Крім того, в галузі електроніки спостерігається зростання інтересу до органічних матеріалів. Наприклад, фталоціаніни використовуються при розробці органічних сонячних елементів, оптичних сенсорів тощо. Пористі матеріали вивчаються як сенсори газів, каталізатори та елементи суперконденсаторів і акумуляторів. Металоорганічні комплекси з високою електронною провідністю активно досліджують як матеріали для польових транзисторів.

Ключовим моментом можливого практичного застосування таких матеріалів в галузі електроніки є детальна інформація про їхню атомну структуру, електронні, магнітні та оптичні властивості. Дисертація Клиска Ю.В. саме присвячена розрахункам електронної структури, магнітних та оптичних властивостей чотирьох груп металоорганічних матеріалів. Автор виконав розрахунки у лабораторії високопродуктивних обчислень Національного університету «Львівська політехніка» за допомогою сучасних ліцензованих програм ABINIT, AtomPAW, TB2J та Wannier 90.

Актуальність дисертації підтверджується також участю автора в науково-дослідній темі «Електронна будова та кінетичні коефіцієнти напівметалів, напівпровідників і діелектриків», в рамках наукової тематики «Сенсори та перетворювальні прилади на основі напівпровідникових та діелектричних матеріалів і гетероструктур» кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка», а також в держбюджетній НДР «Керування властивостями халькогенідних і оксидних сенсорних матеріалів шляхом термохімічної наноструктурної модифікації».

Враховуючи великий науковий інтерес до досліджуваних матеріалів та комплексний теоретичний підхід автора, тема дисертації Клиска Ю.В. є **актуальною**.

**Метою** дисертації є отримання електронних, оптичних та магнітних властивостей ряду металорганічних сполук, порівняльний аналіз результатів та

встановлення перспективи використання даних матеріалів в галузі функціональної електроніки.

Для досягнення поставленої мети було виконано комплексний підхід та використано сучасні методи теоретичних досліджень, а саме, теорію функціоналу густини і гібридних функціоналів, метод проєкційно-приєднаних хвиль, квазічастинкових наближень на основі функції Гріна, метод функцій Ваньє, моделі Гейзенберга та ряду інших.

### **1. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна**

До найважливіших наукових результатів дисертації Кліска Ю. В. слід віднести наступні:

1. Вивчено електронні властивості досліджуваних об'єктів у одночастинкових наближеннях та з використанням гібридних функціоналів. Всі розрахунки виконані на основі самоузгодженого розв'язання рівняння Шредингера у формалізмі теорії функціонала повної електронної густини (ТФГ, DFT). Однак для кожного конкретного складу досліджуваного матеріалу обирався належний варіант реалізації підходу ТФГ. Так, для матеріалів, які не містять атомів перехідних  $3d$  елементів, застосовувались обмінно-кореляційні функціонали GGA-PBE, а за наявності останніх у складі – гібридний функціонал PBE0, який дозволив отримати кращі положення енергій рівнів  $3d$  електронів. Визначено вплив сильноскорельованих  $d$ -електронів на електронні властивості даних матеріалів.

2. Проведено дослідження металорганічних комплексів квазічастинковими методами. Для отримання квазічастинкових поправок до енергетичних рівнів всіх валентних електронів був застосований метод функції Гріна у першому порядку теорії збурення, яке є реалізованим у комплексі програм ABINIT. Для виявлення впливу екситонних збуджень було застосоване рівняння, у якому електрон і дірка є динамічними. Така задача була розв'язана за допомогою рівняння Бете-Солпітера. Було виявлено, що останнє вкрай доцільно застосовувати у матеріалах з показником заломлення, меншим за 2.

3. Досліджено електронну будову фталоціанінів перехідних металів. Проаналізовано вплив легування перехідними елементами та поведінку сильноскорельованих  $d$ -електронів. Отримано спектр поглинання у інфрачервоному, видимому та ультрафіолетовому частинах спектра електромагнітного випромінювання. Встановлено оптичні властивості даних матеріалів із урахуванням екситонних ефектів.

4. Розраховано електронні властивості металорганічних структур на основі піразиндитіолату, гексаамінобензену та гексаамілотрифенілену міді та нікелю. Визначено, що гексаамінобензени нікелю та міді є металами, а структури на основі піразиндитіолату і гексаамілотрифенілену міді та нікелю – виродженими напівпровідниками  $p$ -типу і отримано частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції.

5. На основі аналізу результатів електронного енергетичного спектру отримано функції Ваньє за якими розраховано параметри моделі Гейзенберга, які були використані для побудови температурних залежностей магнітної

сприйнятливості для антиферромагнітної і ферромагнітної фаз матеріалу. Отримано температури фазового переходу антиферромагнетик-ферромагнетик (температура Нееля  $T_N$ ) та переходу ферромагнетик-парамагнетик (температура Кюрі  $T_C$ ).

6. Розраховано властивості пара-, феро- та антиферромагнітних станів у металорганічному комплексі MOF-74, спрогнозовано температурні залежності їх намагніченості та магнітної сприйнятливості та отримано електронний енергетичний спектр з урахування сильних кореляції  $d$ -електронів, а також частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції.

### **3. Практичне значення результатів роботи**

Отримані електронні властивості металорганічних комплексів можуть бути використані при виготовленні елементів та пристроїв мікро- та наносистемної техніки, зокрема приладів функціональної електроніки, наноелектроніки, наноспінтроніки.

Розраховані електронні та оптичні властивості фталоціанінів перехідних елементів, а саме енергетична структура електронних рівнів, уявна частина діелектричної проникності та екситонні характеристики, є першочерговими параметрами, які необхідні при розробленні елементів органічної фотовольтаїки та органічних світлодіодів на основі даних молекулярних напівпровідників.

Результати проведених досліджень показують зміну електронних та оптичних властивостей матеріалів залежно від перехідного металу в металорганічному комплексі. Проаналізовано роль сильноскорельованих  $d$ -електронів металів та електронної структури органічної складової.

На основі отриманих електронних енергетичних спектрів досліджуваних періодичних координаційних полімерів можна розрахувати кінетичні параметри, що необхідні при дослідженні даних комплексів в якості електродів, каналів транзисторів, термоелементів.

Металорганічний комплекс MOF-74 містить у собі метал-оксидні ланцюжки. Такі структури можна розглядати як одновимірні магнітні наноб'єкти. У свою чергу, двовимірні фталоціанінові комплекси можна розглядати як магнітні комірки. Отримані результати дослідження магнетизму можуть бути у подальшому використані для вивчення даних матеріалів як магнітних елементів у галузі спінтроніки, а також наноб'єктів, чий електронні та оптичні властивості залежать від магнітного поля.

### **4. Загальна оцінка роботи**

Дисертація Кліска Ю. В. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково-обґрунтовані результати досліджень. Дисертація складається зі вступу, двох розділів, висновків та списку використаної літератури із 119 найменувань. Загальний обсяг дисертації становить 126 сторінок, із них 98 сторінок основного тексту, 57 рисунків та 9 таблиць.

У першому розділі дисертації *«Квантово-механічні методи досліджень матеріалів»* подано опис квантово-механічних методів дослідження

електронної структури матеріалів. Проаналізовано наближення обмінно-кореляційного функціоналу, а також гібридні функціонали. Описано фізичні основи та математичний апарат даних методів, а також вказано на переваги та недоліки кожного з підходів. Проведено аналіз квазічастинкових методів, що базуються на використанні функції Гріна - метод GWA та рівняння Бете-Солпітера.

Подано опис теорії функціоналу густини, ідея якої полягає у вираженні всіх видів взаємодії як функціоналу від електронної густини. Вказано недоліки даного підходу, пов'язані з описом сильноскорельованих  $d$ -електронів та збуджених станів і запропоновано шляхи їх подолання, зокрема, за допомогою використання гібридного функціоналу та квазічастинкових методів на основі функції-пропагатора (функції Гріна).

Подано фізичні основи та математичний апарат методу проекційно-приєднаних хвиль, ідея якого полягає у заміні хвильової функції валентних електронів на псевдохвильову гладку функцію, що дозволяє зменшити базис плоских хвиль при розрахунках.

Описано метод отримання максимально локалізованих функцій Ваньє та показано спосіб отримання параметрів обмінної взаємодії у моделі Гейзенберга.

**Другий розділ роботи «Електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів»** містить опис отриманих електронних, оптичних та магнітних властивостей металорганічних комплексів – фталоціанінів перехідних металів, двовимірних комплексів на основі гексаамінобензену та гексаамінотрифенилену, координаційного полімеру на основі піразиндитіолату міді і нікелю, металорганічного комплексу MOF-74 із перехідними елементами.

Для кожного матеріалу проведено порівняння результатів з літературними даними, щодо фізичних властивостей, методів отримання та галузей застосування досліджуваних об'єктів. Детально описано методіку дослідження – послідовність використання методів, дослідження збіжності результатів тощо.

Отримано електронну енергетичну структуру у фталоціанінах марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді та цинку. У фталоціанінах марганцю, заліза та кобальту досліджено парамагнітний та феромагнітний стани. Проведено аналіз впливу сильноскорельованих  $d$ -електронів перехідних металів з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу. Отримано діелектричну функцію для даного ряду металорганічних сполук. Встановлено, що введення перехідного металу у молекулу фталоціаніну дозволяє суттєво знизити енергію зв'язку екситона.

Отримано закони дисперсії електронів у двовимірних металорганічних комплексах гексаамінобензені нікелю та міді і гексаамінотрифенилені нікелю та міді, також у тривимірних періодичних полімерах на основі піразиндитіолату міді та нікелю. Для даних сполук вивчений і проаналізований вплив сильних кореляцій  $d$ -електронів перехідних елементів з використанням гібридних обмінно-кореляційних функціоналів PBE0 та HSE06. Знайдені частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної функції.

Проведено аналіз магнітних властивостей металорганічного комплексу MOF-74, виявлено температурні інтервали існування парамагнітної,

ферромагнітної та антиферромагнітної фаз даного матеріалу. Для кожної фази отримано електронні та оптичні властивості. На основі моделі Гейзенберга проаналізовано магнітні властивості зазначених матеріалів, розраховано температурні залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості.

## **5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації**

Для проведення дослідження автор використав сучасні комплексні та прецизійні методи розрахунку електронної структури матеріалів. Опрацювання та аналіз одержаних результатів здійснено з використанням сучасних програмних засобів. **Апробація роботи** проходила на профільних міжнародних наукових конференціях та семінарах. Основні результати дисертації опубліковано у провідних закордонних періодичних виданнях та фахових наукових виданнях України, що включені до наукометричних баз SCOPUS та Web of Science. Публікації відображають суть виконаних досліджень, представлені в дисертації результати та висновки.

Все вищесказане забезпечує **обґрунтованість** та **достовірність** одержаних результатів та сформульованих на їхній основі висновків дисертації.

**Анотація** дисертації повністю відповідає змісту дисертації та передає основні наукові результати.

## **6. Зауваження щодо дисертації**


У дисертації Кліско Ю. В. отримав оригінальні наукові результати стосовно важливих для практичного застосування в нано- та мікроелектроніці нових матеріалів. Поряд з цим, можна зробити наступні **зауваження**:

1. Актуальність теми не доцільно розпочинати зі зображення періодичної структури металоорганічних комплексів. Параграф 2.1.2 варто було б викласти ширше, включивши аргументацію щодо застосування для розрахунку кожного конкретного методу.
2. Параметри розрахунку електронної структури обирались у процесі тестових розрахунків для досягнення збіжності самоузгоджених хвильових функцій та потенціалів кристала. Для обґрунтування збіжності результатів варто було б включити хоча б один проміжний результат.
3. Не описано тестування псевдопотенціалів, згенерованих програмою AtomPAW.
4. В роботі зустрічаються незначні стилістичні та граматичні помилки і описки. Крім того, посилання на літературні джерела варто було б навести у компактному записі (наприклад, [29, 30, 31, 32, 33] – [29-33], [50, 51, 52, 53, 54] – [50-54], і т.д.). Трапляються також невдалі словесні формулювання, а саме: “отримана на основі результатів функціоналу PBE0”; “отримана на основі результатів функціоналу HSE06”.

Однак зазначені зауваження не впливають на позитивну оцінку дисертації в цілому, а також не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків роботи.

Вважаю, що дисертація «Електронні, оптичні та магнітні властивості металоорганічних комплексів як перспективних матеріалів наноелектроніки та наноспінтроніки» є завершеним науковим дослідженням, виконаним на високому науковому рівні із застосуванням сучасних методик та підходів. Дисертація повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а її автор, **Клиско Юрій Володимирович**, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка.

Офіційний опонент,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор кафедри сенсорної та  
напівпровідникової електроніки  
Львівського національного  
університету імені Івана Франка



А.П. Лучечко

Підпис Андрія Петровича Лучечка засвідчую:

Вчений секретар  
Львівського національного  
університету імені Івана Франка



О.С. Грабовецька