

АНОТАЦІЯ

Чорний Ю. В. Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в органічно-неорганічних фероїках. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2022.

Робота присвячена дослідженню впливу модифікації неорганічних аніонів та ізоморфного заміщення алкіламонієвих катіонів на структуру, фазові переходи, оптико-фізичні і магнітні властивості кристалічних фероїків, які містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів.

На основі рентгеноструктурних досліджень підтверджено хімічний склад монокристалів $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (TrMAMnCl) і уточнені параметри їхньої кристалічної ґратки. Вимірювання температурної та польової залежності магнітних параметрів показали, що TrMAMnCl є одновимірним антиферромагнетиком з прихованим нахилом спінів вздовж осі b . Структура TrMAMnCl формується сукупністю одновимірних лінійних ланцюгів комплексів хлориду марганцю зі слабким антиферромагнітним зв'язком вздовж ланцюга, а також між ланцюгами. Широкий максимум на температурній залежності намагніченості кристала TrMAMnCl при $T = 2,5$ К пояснений проявом екстенсивних взаємодій ближнього порядку.

На основі дослідження температурної залежності спонтанної поляризації встановлено існування невласної сегнетоелектричної фази в кристалі $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ (TEACCB-2) нижче температури T_2 . Аномалії, що відповідають цьому фазовому переходу, також спостерігалися в температурних залежностях оберненої магнітної сприйнятливості – відповідно при 227,7 К та 226,4 К залежно від орієнтації магнітного поля. Наявність аномалій магнітної сприйнятливості при T_2 підтверджує як

феромагнітні взаємодії у дуже вузькому діапазоні температур в околі цієї точки, так і спонтанний магнітоелектричний ефект, що виникає у фазі, яка одночасно є невласною сегнетоелектричною та парамагнітною. Це свідчить про те, що сегнетоелектричне впорядкування тісно пов'язане з магнітною взаємодією між іонами Co^{2+} .

Визначені ефективні значення магнітних моментів для кристалів ТЕАССВ-2 є вищими, ніж значення розраховані тільки з врахуванням спінів, що є результатом спин-орбітальної взаємодії. Значення μ_{eff} , розраховані для іона $\text{Co}(\text{II})$, з використанням значень L , S та J основного терма вільного іона ($^4\text{F}_{9/2}$) вказують на те, що відповідний комплекс є ізольованим і володіє тетраедричною формою, що узгоджується з даними попередніх спектроскопічних досліджень. Комплекси $\text{Co}(\text{II})$ характеризуються антиферомагнітною взаємодією ($\theta < 0 \text{ K}$) навколо центрального іона.

Запропоновано модель ємнісного датчика магнітного поля на основі кристала $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$, який володіє магнітодіелектричним ефектом.

Методом атомно-силової мікроскопії продемонстровано, що кристали $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ (ІРАСС) характеризуються сегнетоеластоелектричною (СЕЕ) доменною структурою, подібною до відповідної у тому ж кристалі, легovanому міддю (ІРАССС). Водночас, виявлена істотна відмінність між двома кристалами. В ІРАССС на регулярну картину паралельних смуг із середньою товщиною порядку 4 мкм накладалася система доменів у вигляді тонших смуг (порядку 1 мкм). Стінки цих менших доменів розвернуті, по відношенню до стінок більших доменів, на кут, дещо менший за 100° . На основі проведених досліджень різних зразків кристалів ІРАСС можна зробити висновок, що їм притаманний тільки один тип доменів. Це свідчить про те, що легування міддю приводить до істотної зміни параметрів СЕЕ доменної структури. Виявлено специфічне травлення зразка ІРАСС з різною швидкістю для сусідніх СЕЕ доменів, зумовлене вологою, яка конденсується з атмосфери на поверхні кристала. Швидкість цього процесу залежить від знаку

відповідного п'єзоелектричного коефіцієнта або знаку поляризації, викликаній механічним напруженням зсуву, що виникає в процесі сколювання кристала.

Встановлено, що морфологія поверхні кристалів ІРАСС, які зберігаються протягом тривалого часу (від одного до дванадцяти місяців) на відкритому повітрі, зазнає значних змін порівняно зі свіжосколотими зразками. Зокрема, на першому етапі спостерігається ріст нанокристалів, які перетворюються у мікрокристали на наступних стадіях старіння зразка. Така поведінка пов'язана з певною гігроскопічністю ІРАСС. При достатньо високій вологості навколишнього середовища вода, яка конденсується на поверхні об'ємного зразка, викликає почергові процеси розчинення монокристала та росту на його поверхні нано- або мікрокристалів, які мають габітус, схожий на габітус вихідного монокристала. Інший тип елементів, які ростуть на поверхні монокристала – це нано- або мікростержні. За якісними даними енергодисперсійного аналізу вони містять кисень, що може бути пов'язано з утворенням кристалогідрату.

На основі дослідження коливних спектрів кристала ІРАССС зроблено висновок, що його структура близька до структури вихідного кристала ІРАСС. В обох випадках аніонний комплекс має однакову симетрію і складається з трьох метал-галогенних октаєдрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів. Іон Cu^{2+} у кристалі ІРАССС статистично заміщує іон Cd^{2+} . У спектрі поглинання кристала ІРАССС виявлено широку асиметричну смугу з максимумом при 3464 см^{-1} , яка не спостерігалася у вихідному кристалі. Вона пов'язана з внутрішньоіонними переходами в іоні Cu^{2+} . Температурна еволюція її інтенсивності та положення відображає зміну ступеня спотворення метал-галогенних полієдрів та корелює з висновками, зробленими раніше на основі аналізу спектрів кристалічного поля. Аналіз частот та інтенсивності коливних мод при різних температурах підтвердив наявність фазових переходів в ІРАССС при $T_1 = 358 \text{ К}$, $T_2 = 293 \text{ К}$ і $T_3 = 253 \text{ К}$. Високотемпературний фазовий перехід (ФП) типу зміщення при T_1 чітко проявляється в ІЧ спектрах

поглинання виникненням додаткових мод, які відповідають внутрішнім коливанням катіонів та їхнім обертонам. Низькотемпературні фазові переходи супроводжуються суттєвою зміною параметрів коливних мод органічних комплексів, що відображає їхнє впорядкування.

Проведений аналіз молекулярних спектрів як вихідних кристалів ІРАСС, так і кристалів, легованих міддю. Це дозволило однозначно ідентифікувати реальні фонони, переважно залучені у формування краю поглинання. Встановлено, що ефективні значення енергій фононів, які беруть участь в електрон-фононній взаємодії (ЕФВ), дуже близькі до енергій внутрішніх коливань метал-галогенних октаедрів та скелетних коливань катіона ІРА.

Проведені спектральні дослідження засвідчили істотний вплив електрон-фононної взаємодії на положення та форму краю поглинання в кристалах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ та підтвердили існування сегнетоеластоелектричного фазового переходу при температурі $T_c = 200,5$ К. В результаті для фази, що лежить вище від T_c , і температурної області нижче 100 К, низькоенергетичний «хвіст» крайової смуги описується емпіричним правилом Урбаха. В точці T_c виявлені аномалії на температурних залежностях параметрів правила Урбаха, зокрема σ і E' , характерні для ФП II роду. Значення σ_0 виявились істотно вищими порівняно з відповідними для випадку крайової смуги локалізованих екситонів, яка спостерігалася у споріднених фероїках родини A_2BX_4 з алкіламонієвим катіоном. Це свідчить про меншу силу ЕФВ у кристалах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, що характерно для крайових смуг типу перенесення заряду. Встановлено, що розрахована ефективна енергія (хвильове число) фононів, які беруть участь у формуванні краю поглинання у СЕЕ фазі, відповідає деформаційним коливанням $\delta(\text{Cl(II)-Cu-OH}_2)$ метал-галоген-гідратного комплексу (242 cm^{-1}), що спостерігалися у спектрах комбінаційного розсіювання світла кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. У високотемпературній фазі декілька фононів, пов'язаних з коливаннями

кристалізаційної води, беруть участь у формуванні низькоенергетичної частини краю смуги перенесення заряду.

На основі дослідження абсорбційних спектрів з використанням теорії кристалічного поля проаналізовані температурні зміни форми і симетрії октаедра, сформованого навколо іона Cu^{2+} в кристалах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Показано, що сегнетоеластоелектричний фазовий перехід супроводжується аномальною зміною ступеня тетрагонального і ромбічного спотворення октаедрів. Теоретичні розрахунки *ab initio* в рамках теорії функціоналу густини методом GGA+U ($U = 7,5$ eV) забезпечили адекватну ідентифікацію смуг поглинання та відповідних електронних переходів. Показано, що інтенсивні смуги поглинання, край яких спостерігався в ближній УФ ділянці спектра, для світла, поляризованого вздовж осі z , відноситься до переходів перенесення заряду з d -орбіталей Cu^{2+} на s - p -гібридизовані орбіталі Cl^- та O^{2-} у нижній частині зони провідності, а для світла, поляризованого перпендикулярно до осі z – до переходів перенесення заряду з p орбіталей Cl^- на d орбіталі Cu^{2+} , тоді як фундаментальний край поглинання лежить вище від 50000 cm^{-1} .

Проведено детальне дослідження прояву розмірних ефектів у спектральних властивостях нано- та мікрокристалів $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ (DEACC), впроваджених у полімерні матриці. Встановлено, що композит з середніми розмірами нанокристалів 160 нм зазнає неперервного термохромного ФП, який, насамперед, впливає на параметри смуги перенесення заряду, але не впливає суттєво на координацію іонів Cu^{2+} .

Продемонстровано, що мікрокомпозити на основі кристалів DEACC мають термохромні властивості, дуже подібні до властивостей монокристала. Вони зазнають дещо розмитого термохромного ФП першого роду в околі 316 К (при нагріванні) у випадку латексної матриці. Мікрокомпозити з полістирольною матрицею демонструють дуже різкий термохромний ФП при значно вищій температурі – 337 К. Виявлено помітний вплив полімерної матриці на фізико-хімічні властивості і температури фазових переходів у

мікрокристалах DEACC. В композиті на основі полістиролу зміщення температури ФП проявляється набагато істотніше, ніж у мікрокомпозитах на основі латексу. Оскільки полістирол є жорсткішим полімером, ніж латекс, він суттєвіше впливає на аніонну геометрію кристалів завдяки п'єзохромному ефекту, тим самим істотніше зміщуючи температуру фазового переходу.

Запропоновано спосіб отримання термохромного мікрокомпозита на основі кристалів DEACC. Він характеризується чіткою і різкою зміною забарвлення, яка проявляється у спостереженні прямокутної петлі гістерезису на температурній залежності оптичної густини. Цей спосіб дозволяє отримати матеріал з термохромними властивостями в зручній області температур 326 - 337 К (залежно від напрямку зміни температури).

Ключові слова: Мультифероїки, фазові переходи, магнітні властивості, магнітоелектричний ефект, абсорбційні спектри, спектри КРС, ІЧ спектри, сегнетоеластоелектрики, сегнетоелектрики, нанокомпозити, мікрокомпозити.

ABSTRACT

Chornii Yu. V. Influence of modification of the metal-halogen complexes and cationic substitution on the nature of phase transitions in the organic-inorganic ferroics. – Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy, specialty 105 “Applied Physics and Nanomaterials” (10 – Natural Sciences) – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2022.

The work is devoted to study of the influence of inorganic anions’ modification and isomorphic substitution of alkylammonium cations on the structure, phase transitions, optical-physical and magnetic properties of the crystalline ferroics, containing in their structure complexes of the transition metal ions.

X-ray diffraction study confirmed the chemical composition and symmetry of the investigated $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (TrMAMnCl) single crystals and refined their lattice parameters. Measurements of the temperature and field dependences of the magnetic parameters have shown that TrMAMnCl behaves as a canted one-dimensional antiferromagnetic with a hidden canting of the spin along the b axis. The structure of TrMAMnCl is formed by a collection of one-dimensional linear chains of the manganese-chloride complexes with a weak antiferromagnetic coupling along the chain as well as between the chains. The broad maximum of the magnetization observed at $T = 2,5$ K was related to the effect of noticeable short-range order.

Investigations of the temperature dependence of spontaneous polarization confirmed existence of the improper ferroelectric phase in $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ (TEACCB-2) crystal below T_2 . The anomalies corresponding to the ferroelectric phase transition were also observed in the temperature dependences of the magnetic susceptibility – respectively at 227,7 K and 226,4 K depending on the orientation of the magnetic field. Presence of the anomaly of magnetic

susceptibility at T_2 confirms both ferromagnetic interactions in a very small temperature range around this point and the spontaneous magnetoelectric effect arising in the phase which simultaneously is improper ferroelectric and paramagnetic. This testifies that the ferroelectric ordering is closely connected with magnetic interactions between Co^{2+} ions.

The effective magnetic moment values calculated for TEACCB-2 crystal were found to be higher than the spin-only worth that results from a spin-orbital coupling. The values of μ_{eff} calculated for Co(II) ion using the values of L , S and J of the free ion ground term ($^4F_{9/2}$) indicate that it is a complex with tetrahedral structure. Such a conclusion fairly well correlates with the data of previous spectroscopic studies. The analyzed Co(II) complexes are characterized by the antiferromagnetic interaction ($\theta < 0$ K) around the central ion.

A model of a capacitive magnetic field sensor based on $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$ crystal, which possesses a magnetodielectric effect, was proposed.

Using the AFM methods it was confirmed that $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ (IPACC) crystals are characterized by the ferroelastoelectric domain structure similar to those in the same crystal doped with copper (IPACCC). On the other hand, one can suggest that there was observed a considerable difference between both crystals. In IPACCC the regular pattern of the parallel strips with an average thickness of nearly $4 \mu\text{m}$ was superimposed with the system of the thinner strips (nearly $1 \mu\text{m}$). The boundaries of smaller domains were found to be turned in respect to the boundaries of the larger domains by the angle a little less than 100° . On the basis of the performed investigations of different IPACC samples one can conclude that the initial crystals possess only a one type of domains. This testifies that doping with copper would considerably change the parameters of the ferroelastoelectric domain structure. The observed specific etching of a sample with a different rate for the neighboring domains is caused by water condensed from atmosphere on the crystal surface. One can suggest that this process depends on the sign of the corresponding piezoelectric coefficient or the sign of the

polarization caused by the shear mechanical stress arising at the process of crystal cleavage.

It has been found that the surface morphology of IPACC crystals kept for a long time (from one up to twelve months) in the open air undergoes the considerable changes in comparison with the freshly cleaved samples. Particularly, the samples are characterized by growth of the nanocrystals on the first stage and larger microcrystals on the next stages of the sample aging. Such a behavior was related to a little hygroscopic nature of IPACC. At the enough high humidity of the environment the atmospheric water condensed on the bulk crystal surface causes the alternating process of crystal dissolving and nano- or microcrystal growth. By their shape these nano- or microcrystals look very similar to the bulk crystal habit. Another type of the elements observed on the surface would be considered as nano- or microrods. According to the qualitative data of the EDX analysis they contain oxygen that may be connected with formation of a crystal hydrate compound.

On the basis of the investigation of vibrational spectra of IPACCC crystal, it has been found that its structure is very similar to the structure of initial IPACC crystal. In all cases the anionic complex possesses the same symmetry and consists of the three distorted metal-halogen octahedra with different orientation of their axes in respect to the main crystallographic directions. Cu^{2+} ion in IPACCC crystal statistically replaces Cd^{2+} ion. In comparison with absorption spectrum of the initial crystal the new wide asymmetric band with a maximum at 3464 cm^{-1} has been detected in IPACCC. It was related to intra-ion transitions in Cu^{2+} . It was shown that the temperature evolution of its intensity and position reflects the change of distortion level of the metal-halogen polyhedra and correlates with the conclusions made on the basis of analysis of the crystal field spectra. The analysis of frequencies and intensities of the vibration modes at different temperatures confirmed the phase transitions in IPACCC at $T_1=358$, $T_2=293$ K and $T_3=253$ K. The high-temperature PT of a displacive type is clearly manifested in the IR spectra by appearance of the additional modes corresponding to the cation internal

vibrations and their overtones. The low-temperature phase transitions are followed by a considerable variation of the parameters of the organic complexes' vibration modes reflecting their ordering.

Performed analysis of the vibrational spectra of the initial IPACC and doped with copper crystal allowed identification of the real phonons most of all involved into formation of the absorption edge. The effective values of the energies of phonons participating in the EPI were found to be very close to the energies of the internal vibrations of the metal-halogen octahedra and skeletal vibrations of IPA cation.

Performed spectral investigations confirmed a strong influence of the electron-phonon interaction on the position and shape of the absorption edge in $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ crystals and existence of the ferroelastoelectric phase transition at temperature $T_c = 200,5$ K. As a result, for the phase lying above T_c and the temperature region below 100 K the low energy tail of the edge band follows the empirical Urbach's rule. At T_c point there were observed the anomalies in the temperature dependences of the Urbach's rule parameters, in particular of σ and E' , characteristic of the second order phase transition. The values of σ_0 were found to be larger in comparison with those for the case of the localized exciton edge band observed in the related ferroics from A_2BX_4 family with an alkylammonium cation. This testifies to a smaller strength of the EPI in $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ crystals that is characteristic of the edge bands of a charge transfer type. It has been found that the calculated effective energy of phonons participating in formation of the absorption edge in the ferroelastoelectric phase precisely coincides with the frequency of the $\delta(\text{Cl(II)-Cu-OH}_2)$ binding vibration of the metal-halogen-hydrate complex (242 cm^{-1}) observed in the Raman spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ crystals. In the high temperature phase, several phonons associated with the rocking vibrations of the crystallization water are involved into formation of the low-energy part of the charge transfer band edge.

On the basis of study of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ crystals' absorption spectra the temperature changes of the shape and symmetry of the octahedron formed around

Cu^{2+} ion were analyzed using the crystal field theory. It was shown that the ferroelastoelectric phase transition is accompanied by an anomalous change of the level of tetragonal and rhombic distortion of the octahedra. *Ab initio* theoretical calculations within the density functional theory using GGA + U method ($U = 7.5$ eV) provided adequate identification of the absorption bands and corresponding electronic transitions. It was shown that the intense absorption bands with the absorption edge in the near ultraviolet region in the calculated spectrum for the light polarized along z axis has to be assigned to the electron transitions from Cu^{2+} d -orbitals to the s - p - hybridized orbitals of Cl^- and O^{2-} in the bottom of the conduction band, whereas for the light polarized in the perpendicular directions – to the charge transfer from the p orbitals of Cl^- to the d orbitals Cu^{2+} . The fundamental absorption edge is located above 50000 cm^{-1} .

The detailed study of the size effects' manifestation in the spectral properties of the nano- and microcrystals of $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ (DEACC) embedded into the polymer matrices were performed. It has been found that the composite with the average nanocrystals' sizes of 160 nm undergoes a continuous thermochromic PT, which, first of all, affects the charge transfer band but practically does not affect the coordination of Cu^{2+} ions.

It was shown that the microcomposites on the basis of DEACC crystals possess the thermochromic properties very similar to those in a bulk crystal. They undergo clear but a little diffused thermochromic PT of the first order in vicinity of 316 K (at heating) in the case of a latex matrix. The microcrystals with a polystyrene matrix show a very sharp thermochromic PT at 337 K. The significant effect of the polymer type on the physical and chemical properties and temperatures of PT in DEACC microcrystal was detected. The shift of the phase transition temperature is much more pronounced in the composite based on polystyrene than in the latex-based microcomposites. Since polystyrene is a more "rigid" polymer, it significantly affects the anion geometry of the crystals due to the piezochromic effect, thereby shifting the phase transition temperature.

A method of producing of the thermochromic microcomposite based on DEACC crystals was proposed. It is characterized by a clear and sharp change of color, which manifests itself in the observation of a rectangular hysteresis loop on the temperature dependence of the optical density. This method allows to obtain a material with thermochromic properties in the convenient temperature range of 326 – 337 K (depending on the direction of temperature change).

Key words: Multiferroics, phase transitions, magnetic properties, magnetoelectric effect, absorption spectra, Raman spectra, IR spectra, ferroelastoelectrics, ferroelectrics, nanocomposites, microcomposites.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації

1. Капустяник В. Вплив легування на температурну еволюцію оптичного краю поглинання в новому сегнетоеластоелектрику $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ / В. Капустяник, П. Йонак, Р. Серкіз, **Ю. Чорній**, З. Чапля // *Журнал фізичних досліджень* – 2019. – Т.23, № 3. – С.3703. – 8 с. DOI: [10.30970/jps.23.3703](https://doi.org/10.30970/jps.23.3703)
2. Kapustianyk V. Infrared Spectroscopic Study of Phase Transitions in New Ferroelastoelectric $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ Crystal Doped with Copper / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, Z. Czapla, O. Czupinski // *Journal of Physical Studies*. – 2020. – V. 24, No. 3. – Art. 3703. – 8 p. DOI: [10.30970/jps.24.3703](https://doi.org/10.30970/jps.24.3703)
3. Kapustianyk V. Vibration Spectroscopy Study of Ferroelastoelectric $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ Doped with Copper / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, V. Rudyk, Z. Czapla, R. Cach, O. Kolomys, B. Tsykaniuk // *Acta Physica Polonica A*. – 2020. – V. 138, No. 3. – Art. 488 – 9 p. DOI: [10.12693/APhysPolA.138.488](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.138.488)
4. Kapustianyk V. Thermochromic Properties of Nano- and Microcomposites Based on $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$ Crystals / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, S. Semak // *Journal of Physical Studies*. – 2020. – V. 24, No. 4. – Art. 4707. – 7 p. DOI: [10.30970/jps.24.4707](https://doi.org/10.30970/jps.24.4707)
5. Kapustianyk V. Structure and Magnetic Properties of $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Crystals / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, P. Demchenko, E. Khatsko // *Journal of Physical Studies*. – 2021. – V. 25, No. 2. – Art. 2701. – 4 p. DOI: [10.30970/jps.25.2701](https://doi.org/10.30970/jps.25.2701)
6. Kapustianyk V. Domain Structure and Peculiarities of Surface Morphology of $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ Ferroelastoelectrics / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, Z. Czapla, Yu. Eliyashevskyy, D. Podsiadła, R. Serkiz // *Acta Physica Polonica A*. – 2021. – V. 140, No. 1. – Art. 58. – 6 p. DOI: [10.12693/APhysPolA.140.58](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.140.58)
7. Kapustianyk V. Magnetic and Ferroelectric Properties of New Potential Magnetic Multiferroic $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ / V. Kapustianyk, B. Cristóvão,

D. Osypiuk, Yu. Eliyashevskyy, **Yu. Chornii**, B. Sadovyi // *Acta Physica Polonica A*. – 2021. – V. 140, No. 5. – Art. 450. – 5 p. DOI: 10.12693/APhysPolA.140.450

8. Капустяник В. Вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на температурну еволюцію оптичного краю поглинання кристалів тетрахлоркупрату амонію дигідрату / В. Капустяник, С. Семак, **Ю. Чорній** // *Вісник Львівського університету. Серія фізична*. – 2021. – Т. 58. – С. 85. – 13 с. DOI: [10.30970/vph.58.2021.85](https://doi.org/10.30970/vph.58.2021.85)
9. Kapustianyk V. Manifestation of the ferroelastoelectric phase transition in the absorption spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals / V. Kapustianyk, S. Semak, **Yu. Chornii**, O. Bovgyra, M. Kovalenko // *Physica B: Condensed Matter*. – 2022. – V. 639. – P. 413929. DOI: [10.1016/j.physb.2022.413929](https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413929)

Патенти

10. Патент на корисну модель № 150189 Україна, МПК G02F 1/00, C08L 33/00 Спосіб отримання композитного матеріалу з покращеними термохромними властивостями. Скальський В. Р. (UA); Семак П.М. (UA); Капустяник В. Б. (UA); Семак С. І. (UA); **Чорній Ю. В.** (UA). № u202104493 Заявл. 03.08.2021 р. Опубл. 12.01.2022, Бюл. №2. Власники: Фізико-механічний інститут імені Г. В. Карпенка НАН України, ЛНУ імені Івана Франка.
11. Заявка u202107212 Україна, МПК G01R 33/02, G01R 27/26. Ємнісний датчик магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту. Капустяник В. Б. (UA); Семак С. І. (UA); **Чорній Ю. В.** (UA). № u202107212 Заявл. 13.12.2021. Заявник та власник ЛНУ імені Івана Франка.

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

12. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В.Б. Дослідження фазових переходів в кристалі $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ методами молекулярної спектроскопії // Тези доп. Міжнародної наукової конференції студентів і молодих

науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2019», Львів, 14-16 травня 2019, С. F5 (*усна доповідь*).

13. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В. Б., Семак С. І. Вплив розмірних ефектів на термохромні властивості мікро- і нанокомпозитів на основі кристалів $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ (DEACC) // Тези доп. школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019), Ужгород, 27-31 травня 2019, С. 120-121 (*усна доповідь*).
14. Kapustianyk V., **Chornii Yu.**, Rudyk V., Czapla Z., Nikolenko A. Vibration Spectroscopy Study of New Ferroelastoelectric $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ Doped with Copper // Abstracts of VIII International seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems», Uzhhorod, October 29-30, 2019, P.77-80 (*стендова доповідь*).
15. Kapustianyk V., **Chornii Yu.**, Semak S. Impact of Size Effects on the Thermochromic Properties of Nano- and Microcomposites Based on $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$ Crystals // Abstracts of XXII International Seminar on - Physics and Chemistry of Solids, Lviv, June 17-19, 2020, P. 94 (*стендова доповідь*).
16. Гірняк С. І., Семак С. І., Капустяник В. Б., **Чорній Ю. В.**, Рудко М. С. Спектри поглинання та електрон-фононна взаємодія сегнетоеластоелектрика тетрахлоркупрату амонію дигідрату // Тези доп. Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2021», Львів, 18-20 травня 2021, С. В1 (*усна доповідь*).
17. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В. Б. Магнітні властивості антиферромагнетика $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ // Тези доп. Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2021», Львів, 18-20 травня 2021, С. С8 (*усна доповідь*).
18. **Чорній Ю. В.**, Семак С. І., Капустяник В. Б. Термохромні нано- та мікрокомпозити на основі кристалів $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$ // Тези доп.

Міжнародної конференції молодих вчених та аспірантів, Ужгород, 26-28 травня 2021, С. 72 (*усна доповідь*).

19. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В. Б., Семак С. І., Рудко М. С., Васьків А. П. Температурна еволюція абсорбційних спектрів сегнетоеластоелектрика тетрахлоркупрату амонію дигідрату // Тези доп. Міжнародної конференції молодих вчених та аспірантів, Ужгород, 26-28 травня 2021, С. 74 (*усна доповідь*).
20. **Chornii Yu.**, Kapustianyk V., Eliyashevskyy Yu., Serkiz R. Peculiarities of ferroelastoelectric domain structure and nanocrystals' growth on the surface of $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ crystal // Abstracts of the International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2021), Lviv, August 25-27, 2021, P. 293 (*стендова доповідь*).
21. Kapustianyk V., Cristóvão B., Osypiuk D., Eliyashevskyy Yu., **Chornii Yu.**, Sadovyi B. Multiferroic properties of $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ solid solution // Abstracts of X International Seminar «Properties of Ferroelectric and Superionic Systems», Uzhhorod, October 26-27, 2021, P. 59 (*стендова доповідь*).