

Облікова картка дисертації (ОКД)

Шифр спецради: ДФ 35.051.063

Відкрита

Вид дисертації: 08

Державний обліковий номер: 0822U100913

Дата реєстрації: 31-08-2022



1. Відомості про здобувача

ПІБ (укр.): Чорній Юрій Володимирович

ПІБ (англ.): Chornii Yurii Volodymyrovych

Шифр спеціальності, за якою відбувся захист: 105

Дата захисту: 30-08-2022

На здобуття наукового ступеня: Доктор філософії (д.філ)

Спеціальність за освітою: Фізика та астрономія

2. Відомості про установу, організацію, у вченій раді якої відбувся захист

Назва організації: Львівський національний університет імені Івана Франка

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Код ЄДРПОУ: 02070987

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>

3. Відомості про організацію, де виконувалася (готувалася) дисертація

Назва організації: Львівський національний університет імені Івана Франка

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Код ЄДРПОУ: 02070987

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. Відомості про організацію, де працює здобувач

Назва організації: Львівський національний університет імені Івана Франка

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Код ЄДРПОУ: 02070987

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>

5. Наукові керівники та консультанти

Наукові керівники

Капустяник Володимир Богданович (д. ф.-м. н., професор, 01.04.10)

6. Офіційні опоненти та рецензенти

Офіційні опоненти

Грабар Олександр Олексійович (д. ф.-м. н., професор, 01.04.07)

Андрушак Анатолій Степанович (д. т. н., професор, 01.04.07)

Рецензенти

Карбовник Іван Дмитрович (д. ф.-м. н., доц., 01.04.10)

Свелеба Сергій Андрійович (д. ф.-м. н., старший науковий співробітник, 01.04.10)

7. Підсумки дослідження та кількісні показники

Підсумки дослідження: 40 - Нове вирішення актуального наукового завдання

Кількість публікацій: 21

Кількість сторінок: 190

Кількість патентів: 2

Кількість додатків: 1

Впровадження результатів роботи:

Ілюстрації: 56

Мова документа: Українська

Таблиці: 7

Зв'язок з науковими темами: №0118U003608,

Схеми:

№0121U109624, №0120U104913

Використані першоджерела: 143

8. Індекс УДК тематичних рубрик НТІ

Індекс УДК: 538.91-405;548.5.01, 535.34; 537.62; 538.91; 538.958; 54-162; 54-165.3; 543.424.2

Тематичні рубрики: 29.19.15

9. Тема та реферат дисертації

Тема (укр.)

Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в органічно-неорганічних фероїках

Тема (англ.)

Influence of modification of the metal-halogen complexes and cationic substitution on the nature of phase transitions in the organic-inorganic ferroics

Реферат (укр.)

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*. 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 $T_2 = 227,7$ К. Наявність аномалій магнітної сприйнятливості при T_2 підтверджує як феромагнітні взаємодії в околі цієї точки, так і спонтанний магнітоелектричний ефект. Запропоновано модель емнісного 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 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ (IPACC) характеризуються сегнетоеластоелектричною (СЕЕ) доменною структурою. Виявлено специфічне травлення зразка IPACC з різною швидкістю для сусідніх СЕЕ доменів, зумовлене вологою, яка конденсується з атмосфери на поверхні кристала. Встановлено, що морфологія поверхні кристалів IPACC, які зберігаються протягом тривалого часу на відкритому повітрі, зазнає значних змін порівняно зі свіжосколотими зразками. Зокрема, на першому етапі спостерігається ріст нанокристалів, які перетворюються у мікрочастинки на наступних стадіях старіння зразка. Інший тип елементів, які ростуть на поверхні монокристала – це нано- або мікростержні. На основі дослідження коливних спектрів кристала IPACC зроблено висновок, що його структура близька до структури вихідного кристала IPACC. 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 IPACC статистично заміщує іон Cd^{2+} . Аналіз частот та інтенсивності коливних мод при різних температурах підтвердив наявність фазових переходів в IPACC при $T_1 = 358$ К, $T_2 = 293$ К і $T_3 = 253$ К. Проведений аналіз молекулярних спектрів як вихідних кристалів IPACC, так і кристалів, легованих міддю, дозволив однозначно ідентифікувати реальні фонони, переважно залучені у формування краю поглинання. Проведені спектральні дослідження засвідчили істотний вплив електрон-фононої 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, яка лежить вище від T_c , і температурної області нижче 100 К, низькоенергетичний «хвіст» крайової смуги описується емпіричним правилом Урбаха. На основі дослідження абсорбційних спектрів з використанням теорії кристалічного поля проаналізовані температурні зміни форми і симетрії октаєдра, 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 октаєдрів. Теоретичні розрахунки ab initio в рамках теорії функціоналу густини методом GGA+U забезпечили адекватну ідентифікацію смуг поглинання та відповідних електронних переходів. Проведено дослідження прояву розмірних ефектів у спектральних властивостях нано- та мікрочастинки $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ (DEACC), впроваджених у полімерні матриці. Встановлено, що композит з середніми розмірами наночастинки 160 нм зазнає неперервного термохромного ФП. 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. Запропоновано спосіб отримання термохромного мікрокомпозита на основі кристалів DEACC.

Реферат (англ.)

The work is devoted to study of the influence of inorganic anions' modification and isomorphous substitution of alkylammonium cations on the structure, phase transitions, optical-physical and magnetic properties of the crystalline ferroics, containing complexes of the transition metal ions in their structure. 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. 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 $T_2=227,7$ K. Presence of the anomaly of magnetic susceptibility at T_2 confirms both ferromagnetic interactions around this point and the spontaneous magnetoelectric effect. A model of a capacitive magnetic field sensor based on $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ crystal, which possesses a magnetodielectric effect, was proposed. Using the AFM methods it was confirmed that $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ (IPACC) crystals are characterized by 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. It has been found that the surface morphology of IPACC crystals kept for a long time 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. Another type of the elements observed on the surface would be considered as nano- or microrods. 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. 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. 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. Performed spectral investigations confirmed a strong influence of the electron-phonon interaction on the position and shape of the absorption edge in $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ 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. On the basis of study of $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ 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 provided adequate identification of the absorption bands and corresponding electronic transitions. The detailed study of the size effects' manifestation in the spectral properties of the nano- and microcrystals of $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CuCl_4$ (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. 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. A method of producing of the thermochromic microcomposite based on DEACC crystals was proposed.

Голова спеціалізованої вченої ради: Болеста Іван Михайлович (д. ф.-м. н., професор, 01.04.10)

Головуючий на засіданні: Болеста Іван Михайлович (д. ф.-м. н., професор, 01.04.10)

Підпис

М.П.

Відповідальний за подання документів: Жак О.В. (Тел.: 380636075982)

Підпис

**Керівник відділу реєстрації наукової діяльності
УкрІНТЕІ**



Юрченко Т.А.