

Анотація. Кліско Ю. В. Електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів як перспективних матеріалів наноелектроніки та наноспінтроніки. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 "Мікро- та наносистемна техніка". - Національний університет "Львівська політехніка" МОН України, Львів, 2021.

Дисертація присвячена вивченню електронної структури металорганічних комплексів, їх оптичних та магнітних властивостей з метою отримання характеристик, що можуть бути використані при розробленні елементів наноелектроніки та спінотроніки на базі даних матеріалів.

В першому розділі дисертації описано квантово-механічні методи дослідження електронних, оптичних та магнітних властивостей матеріалів. Проаналізовано одностаничникові підходи, наближення обмінно-кореляційного функціоналу, а також гібридні функціонали. Описані фізичні основи та математичний апарат даних методів, а також вказані на переваги та недоліки кожного з підходів. Проведено аналіз квазічастинкових методів, що базуються на використанні функції Гріна - метод GWA та рівняння Бете-Солпітера. В даному розділі також описано методи дослідження магнітних властивостей, а саме, розрахунок основного стану спіноляризованих систем та модель Гейзенберга. Описано особливості реалізації методів та апроксимації у програмному пакеті ABINIT.

Другий розділ містить чотири підрозділи, що присвячені дослідженню чотирьох груп металорганічних сполук - фталоціаніни перехідних металів, двовимірні структури на основі гексаамінобензену та гексаамінтрифенилену нікелю та міді, координаційних полімерів на основі піразиндитіолату міді та нікелю, металорганічного комплексу MOF-74. В кожному підрозділі подано короткий літературний огляд характеристик металорганічних комплексів та їх дослідження в якості матеріалів електроніки. Вказано методи та послідовність проведення розрахунків, вхідні параметри, що ви-

значають точність розрахунку. Досліджено магнітні властивості фталоціанінів перехідних металів. Отримано електронну енергетичну структуру та діелектричну функцію з урахуванням поведінки сильноскорельованих d-електронів та екситонних ефектів. Для фталоціанінів марганцю, заліза та кобальту електронні та оптичні властивості отримано для пара- та феромагнітного станів. Розраховано та проаналізовано електронний енергетичний спектр та парціальну густину станів у двовимірних металорганічних наноструктурах на основі гексаамінобензену та гексамінотрифенилену нікелю та міді. Подано електронні властивості пористих комплексів на основі піразиндитіолату міді та нікелю. Проаналізовано вплив сильноскорельованих d-електронів перехідних елементів. Визначено, що дані сполуки є виродженими напівпровідниками p-типу. Приведено частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції. Проведено аналіз пара-, феро- та антиферомагнітних магнітних станів у металорганічному комплексі MOF-74 із вмістом марганцю, заліза, кобальту та нікелю. Отримано температурні залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості. Для даних магнітних станів проведено розрахунок електронного енергетичного спектру з урахуванням сильних кореляції d-електронів. Отримані частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції.

Ключові слова: металорганічний комплекс, наноструктура, фталоціанін, піразиндитіолат, гексаамінобензен, гексаамінотрифенилен, MOF-74, планарний напівпровідник, *ab initio*, теорія функціоналу густини, гібридний функціонал, електронні властивості, електронний енергетичний спектр, магнітні властивості, оптичні властивості, діелектрична функція, екситонні ефекти.

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Syrotyuk S. V., Klysko Y. V. Excitonic properties of perylene diimide based dyes // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2019. - Vol. 11, no. 2. - P. 02028. - [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(2\).02028](https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02028).

2. Klysko Yu. V., Syrotyuk S. V. Excited state properties of polycyclic hydrocarbons based dyes // Condensed Matter Physics. - 2019. - Vol. 22, no. 1. - P. 14701. - <https://arxiv.org/abs/1903.11509>.

3. Klysko Y. V., Syrotyuk S. V. Heteroatom-doped derivatives of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole. Quasiparticle study // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 2018. - Vol. 674, no. 1. - P. 31-39. - <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578509>.

4. Syrotyuk S. V., Klysko Y. V. Hybrid functional analysis of porous coordination polymers $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ and $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ // Condensed Matter Physics. - 2020. - Vol. 23, no. 3. - P. 33703. - <https://arxiv.org/abs/2009.14693>.

5. Syrotyuk S. V. Klysko Y. V. Electronic properties of transition-metal phthalocyanines obtained within a hybrid functional and bethe-salpeter approach // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2020. - Vol. 12, no. 5. - P. 05018. - [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05018.92](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05018.92)

6. Klysko Y., Syrotyuk S. Hybrid functional analysis of electronic properties of transition-metal phthalocyanines // Ukrainian Journal of Physics. - 2021. - Jan. - Vol. 66, no. 1. - P. 55. - <https://ujp.bitp.kiev.ua/index.php/ujp/article/view/2019493>.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Klysko Yu., Syrotyuk S. Quasiparticle study of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole -based polymers // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018) : international research and practice conference, 27–30 August 2018, Kyiv, Ukraine : book of abstracts. – 2018. – С. 626.

2. Syrotyuk S., Klysko Y. Quasiparticle study of the polymer PCPDT-BT // Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали : матеріали об'єднаного наукового заходу, Луцьк, озеро Світязь, Україна, 01.06–05.06.2018. – 2018. – С. 44.

3. Syrotyuk S., Klysko Y. Electronic properties of low gap benththiadiazole and difluorobenzothiadiazole polymers // Релаксаційно, нелінійно, аку-

стооптичні процеси і матеріали : матеріали об'єднаного наукового заходу, Луцьк, озеро Світязь, Україна, 01.06–05.06.2018. – 2018. – С. 42–43.

4. Klysko Yuriy, Syrotyuk Stepan. Quasiparticle study of excitonic properties of polyaromatic hydrocarbons // Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали III Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Світязь, 01–05 червня 2019 року, присвячено пам'яті Анатолія Вадимовича Свідзинського. – 2019. – С. 58–59.

5. Klysko Y. V., Syrotyuk S. V. Hybrid functional study of electronic properties of transition-metal phthalocyanines // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – С. 598.

6. Klysko Y., Syrotyuk S. Porosity evaluation of the series of metal organic frameworks MOF-74 within the Hartree potential // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020) : abstract book International research and particle conference, 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine. – 2020. – С. 511.

Abstract. Klysko Yu. V. Electronic, optical and magnetic properties of metal-organic frameworks as promising materials of nanoelectronics and nanospintronics. The thesis is submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the field of study 153 Micro- and nanosystem technology. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the investigation of the electronic structure of metal-organic frameworks, their optical and magnetic properties in order to obtain characteristics that can be used in the development of elements of nanoelectronics and spinotronics.

In the first section of the thesis ab initio quantum methods of evaluating electronic, optical and magnetic properties of materials are described. Single-particle approximations of the exchange-correlation potential are presented. Physical and mathematical feature of these methods are described, as well as

the advantages and disadvantages of each of the approaches are indicated. The analysis of the Green's function based quasiparticle methods (the GWA method and the Bethe-Salpeter equation) is performed.

This section also describes methods of studying of magnetic properties - ground-state calculations of spin polarized systems and the Heisenberg model. The implementation features of these methods and approximations in the ABINIT code are presented.

The second section contains four subsections devoted to the electronic structure investigation of metal-organic nano-objects, namely transition metal phthalocyanines, hexaminobenzene- and hexaaminotriphenylene-based two-dimensional complexes, pyrazinedithiolate-based coordination polymers, metal-organic framework MOF-74. A brief literature review of materials properties and their application in electronics is presented in each subsection. The features of calculations (methods and approximations, input parameters) are described.

Magnetic properties of transition metal phthalocyanines have been studied. The electronic energy structure and the imaginary part of the dielectric function are obtained taking into account strongly correlated d-electrons and exciton effects. Electronic and optical properties of para- and ferromagnetic manganese, iron and cobalt phthalocyanines are obtained. The electronic energy spectrum and partial density of states in hexaaminobenzene- and hexaaminotriphenylene-based two-dimensional metal-organic nano-objects are calculated. The electronic properties of pyrazinedithiolate-based coordination polymers are presented. The impact of strongly correlated d-electrons of transition elements is taken into account. These compounds were determined to be degenerate p-type semiconductors. The frequency dependence of the real and imaginary part of the dielectric function is calculated. The study of para-, ferro- and antiferromagnetic states in the transition metal containing metal-organic framework MOF-74 has been performed. Temperature dependences of magnetization and magnetic

susceptibility are obtained. The electronic energy spectrum was calculated, taking into account the strong correlations of d-electrons, for each magnetic state. The frequency dependences of the real and imaginary part of the dielectric function are obtained.

Keywords: metal-organic framework, nanostructure, phthalocyanine, pyrazinedithiolate, hexaminobenzene, hexaminotriphenylene, MOF-74, planar semiconductors, ab initio, density functional theory, hybrid functional, electronic properties, electronic energy spectrum, magnetic properties, optical properties, dielectric function, excitonic effects.

Papers with research results of the thesis:

1. Syrotyuk S. V. K. Y. V. Excitonic properties of perylene diimide based dyes // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. - 2019. - Vol. 11, no. 2. - P. 02028. - [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(2\).02028](https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02028).

2. Klysko Yu. V. S. S. V. Excited state properties of polycyclic hydrocarbons based dyes // *Condensed Matter Physics*. - 2019. - Vol. 22, no. 1. - P. 14701. - <https://arxiv.org/abs/1903.11509>.

3. Klysko Y. V., Syrotyuk S. V. Heteroatom-doped derivatives of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole. Quasiparticle study // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. - 2018. - Vol. 674, no. 1. - P. 31-39. - <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578509>.

4. Syrotyuk S. V. K. Y. V. Hybrid functional analysis of porous coordination polymers $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ and $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ // *Condensed Matter Physics*. - 2020. - Vol. 23, no. 3. - P. 33703. - <https://arxiv.org/abs/2009.14693>.

5. Syrotyuk S. V. K. Y. V. Electronic properties of transition-metal phthalocyanines obtained within a hybrid functional and bethe-salpeter approach // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. - 2020. - Vol. 12, no. 5. - P. 05018. - [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05018.92](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05018.92)

6. Klysko Y., Syrotyuk S. Hybrid functional analysis of electronic properties of transition-metal phthalocyanines // *Ukraini-*

an Journal of Physics. - 2021. - Jan. - Vol. 66, no. 1. - P. 55. - <https://ujp.bitp.kiev.ua/index.php/ujp/article/view/2019493>.

Proceedings that certify the approval of thesis materials:

1. Klysko Yu., Syrotyuk S. Quasiparticle study of cyclopentadithiophene–benzothiadiazole -based polymers // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018) : international research and practice conference, 27–30 August 2018, Kyiv, Ukraine : book of abstracts. – 2018. – С. 626.

2. Syrotyuk S., Klysko Y. Quasiparticle study of the polymer PCPDT-BT // Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали : матеріали об'єднаного наукового заходу, Луцьк, озеро Світязь, Україна, 01.06–05.06.2018. – 2018. – С. 44.

3. Syrotyuk S., Klysko Y. Electronic properties of low gap benththiadiazole and difluorobenzothiadiazole polymers // Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали : матеріали об'єднаного наукового заходу, Луцьк, озеро Світязь, Україна, 01.06–05.06.2018. – 2018. – С. 42–43.

4. Klysko Yuriy, Syrotyuk Stepan. Quasiparticle study of excitonic properties of polyaromatic hydrocarbons // Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали III Міжнародної наукової конференції, Луцьк, Світязь, 01–05 червня 2019 року, присвячено пам'яті Анатолія Вадимовича Свідзинського. – 2019. – С. 58–59.

5. Klysko Y. V., Syrotyuk S. V. Hybrid functional study of electronic properties of transition-metal phthalocyanines // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) : international research and practice conference, 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine : book of abstracts. – 2019. – С. 598.

6. Klysko Y., Syrotyuk S. Porosity evaluation of the series of metal organic frameworks MOF-74 within the Hartree potential // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020) : abstract book International research and partic conference, 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine. – 2020. – С. 511.