

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

Дисертаційна робота Клиска Юрія Володимировича присвячена вивченню властивостей металоорганічних матеріалів, зокрема, металофталоціанінів, гексаамінобензену, гексаамінтрифенилену, піразиндитіолату та інших. Автор детально дослідив їх електронну структуру, а також їхні оптичні та магнітні властивості, застосувавши квантовомеханічні методи досліджень матеріалів, зокрема, теорію функціоналу густини, розв'язки рівнянь Шредінгера для багаточастинкових систем, метод функцій Ваньє, модель Гейзенберга та ін. Такі підходи дозволили отримати характеристики, що можуть бути використані при розробленні елементів наноелектроніки та спінотроніки на базі вибраних матеріалів. Зокрема, фталоціаніни металів широко застосовуються при розробленні оптичних носіїв інформації, польових транзисторів, сонячних елементів тощо. Враховуючи той факт, що останніми роками суттєво збільшилось застосування полімерних та інших органічних матеріалів при створенні як різноманітних електронних пристроїв, так і в хімічній, фармацевтичній і в цілому в переробній промисловості, такі дослідження, а отже й тематика дисертації Клиска Ю. В. є актуальними як в теоретичному, так і в практичному відношенні.

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 оксид-

них сенсорних матеріалів шляхом термохімічної наноструктурної модифікації».

Поставлена в дисертації мета – дослідження елеронних, оптичних та магнітних властивостей ряду металорганічних сполук, аналіз отриманих результатів та формулювання перспективи використання даних матеріалів в галузі функціональної електроніки досягнута в результаті застосування сучасних теоретичних методів наукових досліджень, а саме, теорії функціоналу густини і гібридних функціоналів, методу проекційно приєднаних хвиль, квазічастинкових наближень на основі функції Гріна, методу функцій Ваньє, моделі Гейзенберга та ряду інших.

2. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна

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

1. Проведено дослідження металорганічних комплексів квазічастинковими методами з аналізом екситонних ефектів.

2. Проведено комп'ютерне моделювання псевдопотенціалів досліджуваних в роботі металоорганічних матеріалів, на основі яких розраховані їх структурні, електронні, оптичні та магнітні властивості.

3. Розраховано оптимізовані рівноважні параметри ґратки та координати атомів ряду металоорганічних матеріалів і проведена структурна оптимізація досліджуваних об'єктів за методом Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно.

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

5. Досліджено електронну будову ряду металофталоціанінів і проаналізовано вплив легування перехідними елементами та поведінку сильноскорельованих d-електронів. Розраховано спектри оптичного поглинання досліджуваних матеріалів із урахуванням екситонних ефектів та отримано

електронну структуру феромагнітних фталоціанінів марганцю, заліза та кобальту.

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

3. Практичне значення результатів роботи визначається можливістю використання отриманих результатів досліджень при вдосконаленні та виготовленні елементів та пристроїв функціональної електроніки, наноелектроніки, наноспінтроніки, а саме при розробленні елементів органічної фотовольтаїки та органічних світлодіодів на основі досліджуваних молекулярних напівпровідників, активних середовищ оптоелектронних перетворювачів і функціональних плівок (колектор електронів/дірок, проміжний електропровідний шар і т. д.), донорно-акцепторних гетероструктур, польових транзисторів, сенсорів газу та біосенсорів.

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 рисунів та 9 таблиць.

У першому розділі дисертації «Квантово-механічні методи досліджень матеріалів» представлено огляд наукової літератури за темою дисертації щодо квантово-механічних методів дослідження електронної структури матеріалів. Проведено аналіз сучасних методів розрахунків, зокрема, розв'язків рівнянь Шредінгера для багаточастинкових систем та Бете-Солпітера, можливостей застосування теорії функціоналу густини, методів проєкційних приєднаних хвиль, Хатрі-Фока, функцій Ваньє, моделі Гейзенберга, обмінно-кореляційного потенціалу, гібридного функціоналу,

квазічастинкових наближень на основі функції Гріна, геометрії та теореми Блоха, спін-поляризованих систем із відповідними програмними пакетами.

Показано, що в основі розрахунків лежить теорія 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 запропоновані шляхи їх подолання, зокрема, за допомогою використання гібридного функціоналу та квазічастинкових методів на основі функції-пропагатора (функції Гріна).

Описано метод проекційно приєднаних хвиль і показано особливості імплементації методів розрахунку в програмному пакеті ABINIT. Також описано метод отримання функцій Ваньє із використанням програми wannier 90 і показано послідовність отримання параметрів обмінної взаємодії.

Другий розділ роботи «Електронні, оптичні та магнітні властивості металорганічних комплексів» присвячено теоретичному дослідженню електронних, оптичних та магнітних властивостей ряду металорганічних сполук, зокрема, фталоціанінів перехідних металів, двовимірних комплексів на основі гексаамінобензену та гексаміноотрифенилену, координаційного полімеру на основі піразиндитіолату міді і нікелю, металорганічного комплексу MOF-74 із перехідними елементами. Для всіх сполук проведений детальний опис матеріалів, їх властивостей, способів та сфер застосування, методів дослідження, а також проаналізовані результати досліджень.

Для металофталоціанінів отримана електронна енергетична структура і встановлено вплив сильнокорельованих d-електронів перехідних елементів. Знайдено уявну частину діелектричної функції на основі одночастинкових та багаточастинкових підходів. Для фталоціанінів марганцю, заліза та кобальту дані фізичні параметри отримані для парамагнітної та феромагнітної фаз. Проаналізовані екситонні властивості даних молекулярних структур.

Отримано закони дисперсії електронів у двовимірних металорганічних комплексах гексаамінобензені нікелю та міді і гексааміноотрифенилені

нікелю та міді. Для даних сполук вплив сильних кореляцій d-електронів перехідних елементів вивчений і проаналізований з використанням двох гібридних обмінно-кореляційних функціоналів – PBE0 та HSE06. Знайдені частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної функції.

Вивчено електронну структуру комплексів на основі піразиндитіолату міді та нікелю і отримано оптичні властивості даних матеріалів – дійсну та уявну частину діелектричної функції у одночастинкових та квазічастинкових наближеннях.

Проведено аналіз магнітних властивостей металорганічного комплексу MOF-74 і виявлені температурні інтервали існування парамагнітної, ферромагнітної та антиферромагнітної фаз даного матеріалу. Для кожної фази отримані електронні та оптичні властивості. Магнітні властивості зазначених матеріалів проаналізовані на основі моделі Гейзенберга, знайдені температурні залежності намагніченості та магнітної сприйнятливості.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації

Основні результати дисертації опубліковані у провідних закордонних періодичних виданнях та фахових виданнях України, вони обговорювалися за безпосередньої участі автора на профільних наукових конференціях. Для проведення дослідження автор використав сучасні, добре апробовані теоретичні методи розрахунків, побудов, симуляцій і моделювання. Опрацювання та аналіз одержаних результатів здійснено з використанням сучасних програмних засобів. Все вищезгадане забезпечує **обґрунтованість** та **достовірність** одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків дисертації.

Апробація роботи проходила на авторитетних наукових конференціях. Публікації автора у наукових журналах та матеріалах конференцій відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів.

Анотація дисертації повністю відповідає її змісту, вона адекватно передає основні наукові результати дисертанта.

Довідка про результати перевірки на академічний плагіат рукопису дисертації Кліска Ю. В. однозначно свідчить про **відсутність порушення академічної доброчесності**.

6. Зауваження щодо дисертації

Незважаючи на те, що у дисертації Кліска Ю. В. одержано низку цікавих наукових та практичних результатів, робота не позбавлена недоліків. До таких, на мою думку, можна віднести наступні:

1. В другому розділі дисертації автор приводить знайдені значення електронних, оптичних та магнітних параметрів досліджуваних сполук, упускаючи всі проміжні операції розрахунків. Для достовірності та наглядності варто було представити детальніший алгоритм їх розрахунку.
2. Результати розрахунків діелектричних функцій досліджуваних сполук автор порівнює з експериментальними спектрами їх оптичного поглинання, взятими з літературних джерел. Для коректнішого порівняння і аналізу слід перевести спектри отриманих діелектричних функцій в спектри оптичного поглинання і тоді зробити порівняння, або ж пояснити, чому цього не зроблено.
3. При розрахунках конкретних фізичних параметрів суттєву роль відіграють зовнішні та внутрішні початкові умови. Слід було б детально описати їх для досліджуваних сполук перед представленням результатів розрахунків.
4. В роботі зустрічаються незначні граматичні помилки та описки, зокрема, не всі скорочення наведені в переліку умовних позначень, наприклад, не наведені скорочення ТГ, ПМ, ФМ, АФМ, РРА, MLWF та інші, хоча в тексті вони розшифровані, крім того, вони наведені не в алфавітному порядку; зустрічаються невідповідності в підписах до рисунків і позначеннях на рисунках, наприклад, на рис. 2.6, 2.8, 2.10, 2.14 та ін.

Зазначені зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків роботи.

Вважаю, що представлена дисертація «Електронні, оптичні та магні-

тні властивості металоорганічних комплексів як перспективних матеріалів наноелектроніки та наноспінтроніки» є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів і повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а її автор, Кліско Юрій Володимирович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка.

Офіційний опонент, доктор технічних наук,
професор, завідувач кафедри загальнотехнічних
дисциплін національного університету ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького




Б. Р. Ціж

Підпис професора Б. Р. Ціжа завіряю

Вчений секретар Львівського національного
університету ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С.З. Гжицького



І. Я. Мазур