АНОТАЦІЯ

Кучерів О.І. Матеріали з фазовими переходами для перемикання мікрохвильового випромінення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора філософії за спеціальністю 102 – хімія (10 – природничі науки). Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2022.

Дисертація присвячена отриманню матеріалів-перемикачів мікрохвильового випромінення на основі сполук із фазовими переходами (ФП), що відбуваються під впливом зміни температури. У роботі досліджено вплив ФП на пропускання та відбиття мікрохвильового випромінення для ряду речовин з ФП, що належать до трьох різних класів матеріалів: (1) координаційні сполуки феруму(II) зі спіновим переходом (СП); (2) композитні матеріали на основі діоксиду ванадію, для якого характерним є перехід метал-ізолятор (ПМІ); (3) гібридні органічно-неорганічні перовськіти (ГОНП), що зазнають структурного фазового переходу.

У ***першому розділі*** наведено огляд літератури, в якому висвітлено різні механізми поглинання матеріалами електромагнітного випромінення мікрохвильового діапазону, наведено методики інструментального дослідження мікрохвильового пропускання/відбиття та представлено відомі на сьогодні перемикачі мікрохвильового випромінення. Окремо описано природу ФП у трьох класах речовин, які у роботі використано для розробки перемикачів мікрохвильового випромінення.

У ***другому розділі*** наведено експериментальні методики синтезу координаційних сполук зі СП, отримання полімерних композитів з діоксидом ванадію та синтезу органічно-неорганічних перовськітів. Розглянуто

установки, які використовувались для проведення інструментальних досліджень.

У ***третьому розділі*** дисертації показано спін-залежну взаємодію матеріалів зі СП з мікрохвильовим випромінюванням, а саме здатність координаційних сполук $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ та $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$, що зазнають кооперативного СП між низькоспіновим (НС) та високоспіновим (ВС) станами поблизу кімнатної температури, змінювати ступінь поглинання мікрохвильового випромінення під впливом зміни температури. Характеристики мікрохвильового відбиття та пропускання даних комплексів зі СП було досліджено за різних температур. Еволюція спектрів пропускання та відбиття у частотному діапазоні 26–37 ГГц в області температур СП показала суттєві відмінності у взаємодії мікрохвильового випромінення з НС та ВС формами комплексів. Пропускання мікрохвильового випромінення значно зменшується при переході у ВС стан, в той час як відбиття може як збільшуватись, так і зменшуватись на певних частотах внаслідок СП. Різна здатність НС та ВС форм комплексів поглинати мікрохвильове випромінення пов'язана зі значними змінами при СП діелектричної проникності на мікрохвильовій частоті. Змінне відбиття/пропускання мікрохвильового випромінення добре корелює з характеристиками СП, які було отримано у оптичних та магнітних вимірюваннях, а також дослідженнях диференційної скануючої калориметрії.

Окрім того, продемонстровано здатність до перемикання мікрохвильового випромінення трьох комплексів, що зазнають СП за високих температур: одного комплексу на основі 1,2,4-триазолу – $[Fe(trz)(Htrz)_2]BF_4$ – та двох біметальних комплексів з містковими ціанідними лігандами – $[Fe(піразин)\{M(CN)_2\}_2]$, де M = Au, Ag. Вимірювання мікрохвильових характеристик комплексів з високотемпературними СП проводились за сталої частоти. Вони показали, що даним сполукам також є властиве перемикання мікрохвильового випромінення, при цьому поглинання мікрохвильового

випромінення може як збільшуватись, так і зменшуватись при СП в залежності від робочої частоти. Було встановлено, що у загальному випадку комплекси на основі триазолів є більш ефективними перемикачами, ніж біметальні комплекси з містковими ціанідними лігандами. Отримані результати розширюють спектроскопічний діапазон, у якому матеріали зі СП можуть використовуватись у якості перемикачів, а також роблять внесок у створення бази даних про поглинання мікрохвильового випромінення комплексів зі СП.

У ***<u>четвертому розділі</u>*** запропоновано метод отримання перемикачів мікрохвильового випромінення, використовуючи композитний матеріал на основі діоксиду ванадію та поліметилметакрилату. Диференційна скануюча калориметрія, SQUID магнітометрія та імпедансна спектроскопія були використані для дослідження ФП у запропонованому композиті. ПМІ у дослідженому матеріалі відбувається за технологічно привабливої температури 341 К. Було показано, що при ФП у діоксиді ванадію відбувається різке зменшення пропускання мікрохвильового випромінення композитом. Наявність компоненту з ПМІ у складі композиту надає можливість контрольовано змінювати прозорість матеріалу у мікрохвильовому діапазоні, в той час як наявність полімерної матриці забезпечує можливість механічної обробки елемента-перемикача.

У ***<u>п'ятому розділі</u>*** показано здатність двох ГОНП, а саме $CH_3NH_3PbI_3$ та $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ слугувати перемикачами мікрохвильового випромінення з ФП. Перемикання мікрохвильового випромінення є наслідком наявності ФП за технологічно привабливих температур – трохи вище кімнатної температури: 330 К у $CH_3NH_3PbI_3$ та 320 К у $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$. Було встановлено, що на вибраних частотах $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ характеризується дуже високим значенням пропускання -0.4 дБ, яке змінюється до -4.4 дБ при переході у високотемпературну фазу. Пропускання $CH_3NH_3PbI_3$, навпаки, є дуже низьким (-25 дБ) та лише трохи підвищуються при переході у високотемпературну фазу. Поглинання мікрохвильового випромінення змінюється на 38% у

$(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ та на 0.6% у $CH_3NH_3PbI_3$ на обраних частотах. Проведені дослідження показують, що для $CH_3NH_3PbI_3$ є більш доречним застосування у якості мікрохвильового поглинача, в той час як $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ може слугувати ефективним перемикачем мікрохвильового випромінення. Окрім того, у даному розділі наведено порівняння характеристик мікрохвильового перемикання всіх досліджених матеріалів та встановлено, що $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ є найбільш ефективним перемикачем з усіх представлених матеріалів.

Ключові слова: мікрохвильове випромінення, перемикачі, структурний фазовий перехід, спіновий перехід, перехід метал-ізолятор, діоксид ванадію, гібридні органічно-неорганічні перовськіти

SUMMARY

Kucheriv O.I. Phase transition materials for microwave radiation switching. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in Chemistry (specialty 102 – Chemistry, 10 – Natural Sciences). – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2022.

The thesis is devoted to development of microwave switching materials based on compounds, which exhibit temperature-induced phase transitions (PT). This work covers the effect of PT on the transmission and reflection of microwave radiation for a number of PT compounds, which belong to three different classes of materials: (1) spin-crossover (SCO) coordination compounds of iron(II); (2) composite materials based on vanadium dioxide, which is characterized by a metal-to-insulator transition (MIT); (3) hybrid organic-inorganic perovskites (HOIPs) undergoing structural phase transitions.

In the ***first chapter*** there is a review of the literature, which highlights the various mechanisms of absorption of electromagnetic radiation of microwave range by materials, describes methods of instrumental study of microwave transmission / reflection and presents the currently known microwave switches. The nature of PT in three classes of compounds used in this work for the development of microwave switches is also described.

In the ***second chapter*** there is a description of experimental methods towards the synthesis of coordination compounds with PT, the production of polymer composites with vanadium dioxide and the synthesis of organic-inorganic perovskites. The equipment used for carrying out instrumental measurements is described.

The ***third chapter*** of the thesis shows the spin-dependent interaction of SCO materials with microwave radiation, namely the ability of coordination compounds

$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ and $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$, which undergo cooperative SCO between low-spin (LS) and high-spin (HS) states near room temperature, to change the extent of microwave radiation absorption under the influence of temperature change. The characteristics of microwave reflection and transmission of these SCO complexes were studied at different temperatures. The evolution of the transmission and reflection spectra in the frequency range of 26–37 GHz in the temperature range of SCO showed significant differences in the interaction of microwave radiation with LS and HS forms of complexes. Microwave transmission is significantly reduced during the transition to the HS state, while the reflection can both increase and decrease at certain frequencies due to SCO. The different ability of LS and HS forms of complexes to absorb microwave radiation is associated with significant changes in the dielectric constant of SCO complexes at the microwave frequency. Variable reflection / transmission of microwave radiation correlates well with the characteristics of SCO, which were obtained in optical and magnetic measurements, as well as studies of differential scanning calorimetry.

In addition, the ability to switch microwave radiation of three complexes which exhibit high-temperature SCO was demonstrated: one complex based on 1,2,4-triazole – $[Fe(trz)(Htrz)_2]BF_4$ and two bimetallic complexes with bridging cyanide ligands – $[Fe(pyrazine)[M(CN)_2\}_2]$ M = Au, Ag. Measurements of microwave characteristics of complexes with high-temperature SCO were performed at a constant frequency. They showed that these compounds also display a characteristic switching of microwave radiation. The microwave absorption of these complexes can both increase and decrease with SCO depending on the operating frequency. In the general case, triazole-based complexes have been found to be more effective switches than bimetallic complexes with bridging cyanide ligands. The obtained results expand the spectroscopic range in which SCO materials can be used as switches, and also contribute to the creation of a database on microwave absorption of SCO complexes.

The ***fourth chapter*** proposes a method for producing microwave switches using a composite material based on vanadium dioxide and polymethyl-methacrylate. Differential scanning calorimetry, SQUID magnetometry and impedance spectroscopy were used to study PT in the proposed composite. MIT in the proposed material occurs at a technologically attractive temperature of 341 K. It was shown that PT in vanadium dioxide leads to a sharp decrease in the transmission of microwave radiation by the composite. The presence of a component with MIT in the composite makes it possible to control the transparency of the material in the microwave range, while the presence of a polymer matrix provides the possibility to process the switch element mechanically.

The ***fifth chapter*** shows the ability of two HOIPs, namely $CH_3NH_3PbI_3$ and $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ to serve as PT microwave switches. Microwave switching is a consequence of PT, which occurs at technologically attractive temperatures – slightly above room temperature: 330 K in $CH_3NH_3PbI_3$ and 320 K in $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$. It was found that at selected frequencies $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ is characterized by a very high transmittance of -0.4 dB, which varies to -4.4 dB during the transition to the high-temperature phase. The transmission of $CH_3NH_3PbI_3$, on the other hand, is very low (-25 dB) and increases only slightly during the transition to the high temperature phase. Microwave absorption varies by 38% in $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ and by 0.6% in $CH_3NH_3PbI_3$ at selected frequencies. Studies show that it is more appropriate to use $CH_3NH_3PbI_3$ as a microwave absorber, while $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ can serve as an effective switch of microwave radiation. In addition, this section compares the microwave switching characteristics of all studied materials and shows that $(C_5H_{11}NH_3)_2PbI_4$ is the most efficient switch of all the described materials.

Keywords: microwave radiation, switches, structural phase transition, spin crossover, metal-insulator transition, vanadium dioxide, hybrid organo-inorganic perovskites

Список публікацій здобувача

Статті у журналах, що входять до Scopus та Web of Science

1. **Kucheriv O.I.** Vanadium dioxide-PMMA composite for microwave radiation switching / O.I. Kucheriv, V.I. Grygoruk, V.V. Oliynyk, V.V. Zagorodnii, V.L. Launets, A. Rotaru, I.A. Gural'skiy // ChemPlusChem. – 2022. – Vol. 87. – P. e202200107. *(Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження полімерного композиту на основі діоксиду ванадію, обробка та узагальнення інформації, написання статті)*

2. **Kucheriv O.I.** Spin Crossover in Fe^{II} Cyanometallic Frameworks / O.I. Kucheriv, I.O. Fritsky, I.A. Gural'skiy // Inorganica Chimica Acta. – 2021. – Vol. 521. – P. 120303. *(Особистий внесок: обробка та узагальнення інформації, написання статті)*

3. **Kucheriv O.I.** Tunable microwave absorption of switchable complexes operating near room temperature / O.I. Kucheriv, V.V. Oliynyk, V.V. Zagorodnii, V.L. Launets, O.V. Penkivska, I.O. Fritsky, I.A. Gural'skiy // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10. – P. 21621-21628. *(Особистий внесок: планування експерименту, отримання та дослідження комплексів зі спіновим переходом, обробка та узагальнення інформації, написання статті)*

4. Sirenko V.Y. Direct Synthesis of Spin-Crossover Complexes: An Unexpectedly Revealed New Iron-Triazolic Structure / V.Y. Sirenko, **O.I. Kucheriv**, A. Rotaru, I.O. Fritsky, I.A. Gural'skiy // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 2020. – P. 4523-4531. *(Особистий внесок: проведення інструментальних досліджень, написання частини статті)*

Розділи монографій

1. Grygoruk V.I. Interaction of Microwave Radiation with Nanostructured Composites: Toward Effective Selective Adsorbers / V.I. Grygoruk, V.V. Oliynyk,

V.V. Zagorodnii, L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, I.A. Gural'skiy, **O.I. Kucheriv**, M.O. Popov, V.L. Launets, A.L. Nikytenko, S. Vitusevich // In Interaction of physical fields with nanostructured materials : кол. моногр. Forschungszentrum Jülich, 2020. – Vol. 5. – P. 195-250. *(Особистий внесок: обробка та узагальнення інформації, написання частини розділу монографії)*

Тези доповідей на конференціях

1. **Kucheriv O.I.** Switching of microwave radiation by phase transition materials / O.I. Kucheriv, V.V. Oliynyk, V.V. Zagorodnii, V.L. Launets, I.O. Fritsky, I.A. Gural'skiy // 4th East-West Chemistry Conference. – Kyiv, 2021. – P. 19.

2. **Кучерів О.І.** Гібридні перовськіти як матеріали-перемикачі мікрохвильового випромінення / О.І. Кучерів, В.В. Олійник, В.В. Загородній, В.Л. Лаунець, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2021. – С. 152.

3. **Kucheriv O.I.** Microwave switching using phase transition materials / O.I. Kucheriv, V.V. Oliynyk, A. Rotaru, V.V. Zagorodnii, V.L. Launets, I.O. Fritsky, I.A. Gural'skiy // X International Conference in Chemistry Toulouse-Kyiv. – Toulouse, 2019. – P. CO21.

4. **Кучерів О.І.** Композитні матеріали з фазовим переходом на основі оксиду ванадію для перемикання мікрохвильового випромінювання / О.І. Кучерів, В.В. Олійник, В.В. Загородній, В.Л. Лаунець, А. Ротару, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XIX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2018. – С. 122.

5. **Кучерів О.І.** Матеріали з фазовим переходом для перемикання мікрохвильового випромінення / О.І. Кучерів, В.В. Олійник, А. Ротару, В.В.

Загородній, В.Л. Лаунець, І.О. Фрицький, І.О. Гуральський // XX Українська конференція з неорганічної хімії. – Дніпро, 2018. – С. 126.

6. **Kucheriv O.I.** Spin-crossover materials for the microwave radiation switching / O.I. Kucheriv, V.V. Oliynyk, V.V. Zagorodnii, V.L. Launets, I.O. Fritsky, I.A. Gural'skiy // IX International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse. – Kyiv, 2017. – P. 87.